

# Datenkontrolle von Abwasserreinigungsanlagen mit Massenbilanzen, Experimenten und statistischen Methoden

ABHANDLUNG

zur Erlangung des Titels

DOKTOR DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN

der

EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZÜRICH

vorgelegt von

MICHAEL PETER THOMANN HALLER

Dipl. Bauing. ETH

geboren am 9. Februar 1969

von Witterswil (SO)

Angenommen auf Antrag von:

Prof. Dr. W. Gujer (Referent)

Prof. Dr. H. Kroiss (Korreferent)

*We must be careful not to confuse data with the abstractions we use to analyze them.*

William James (1842-1910)



# Dank

Ganz besonders gilt mein Dank dem Leiter und Referent Prof. Willi Gujer, der mir diese Arbeit an der EAWAG ermöglichte und immer Zeit für mich fand. Prof. Helmut Kroiss möchte ich für die Begutachtung dieser Arbeit als Korreferent ganz herzlich danken.

Das Personal der unten aufgeführten Anlagen und das AWEL des Kantons Zürich ermöglichten diese Arbeit durch ihre grosszügige und tatkräftige Hilfe, vielen Dank:

ARA Morgental, ARA Thunersee, ARA Pfäffikon, ARA Bassersdorf, ARA Hausen am Albis, ARA Birmensdorf, ARA Birs 2, ARA Ergolz 2, ARA Fällanden, ARA Gossau, ARA Illnau-Effretikon, ARA Kloten-Opfikon und ARA Meilen.

Bei meiner Arbeit unterstützten mich mehrere Diplomierende und PraktikantInnen. Für ihren grossen Einsatz gebührt Anja Voigtländer, Ivan Søgård Sørensen, Laurent Brandenberger, Robin dasGupta, Sabine Frommhold, Karin Lange, Thomas Hug, Christian Fux, Markus Plüss und Peter Hartmann ganz besonderen Dank.

Der Analytikgruppe des Prozesses Ingenieurwissenschaften (Jack Eugster, Claudia Bänninger, Cécile Bernhard, Irene Brunner, Dea Vogt und Karin Rottermann) und der Werkstatt der EAWAG danke ich für die tatkräftige und spontane Unterstützung bei den zahlreichen Versuchen und Analysen.

Für die ergiebige Zusammenarbeit auf der ARA Morgental und Thunersee möchte ich Leiv Rieger herzlich danken. Die vielen Diskussionen zu den Kontrollmethoden und kritischen Beurteilungen einzelner Teile dieser Arbeit waren äusserst motivierend.

Dem AIB Basel-Landschaft und speziell Gerhard Koch gilt mein Dank für die kritische Beurteilung der Kontrollmethoden im Rahmen der Zusammenarbeit beim Entwurf ihres Qualitätssicherungskonzeptes für Kläranlagendaten.

Roland Brun, Martin Mächler und Werner Stahel vom statistischen Institut der ETH Zürich danke ich herzlich für die motivierende Unterstützung bei statistischen Fragen.

Verschiedene Personen an der EAWAG haben mich analytisch, fachlich oder technisch unterstützt, vielen Dank: Stefan Binggeli, Marc Böhler, Markus Boller, Stefano Gianella, Katrin Hügel, Jacco Huisman, Adriano Joss, David Kistler, Daniel Kobler, Peter Krebs, Vladimir Krejci, Tove Larsen, Yvonne Lehnhard, Raffaele Leonetti, Max Maurer, Irene Purtschert, Peter Reichert, Jörg Rieckermann, Hansruedi Siegrist, Jan Suter, Michele Steiner und Daniel Wild.

Ganz speziell danken möchte ich Christian Fux, Donald Tillman und Kai Udert. Die vielen Stunden im Büro und Labor, humorvollen Diskussionen und Spielturniere sind wertvolle Erinnerungen an meine Dissertationszeit.

Meinen Eltern, meiner Schwester sowie Esther und Markus Haller gilt mein grosser Dank für die Unterstützung meiner Arbeit.

Judith, ich danke Dir für Deine Liebe und Motivation.

Seite Leer /  
Blank leaf

# Zusammenfassung

Daten von Abwasserreinigungsanlagen stellen eine wertvolle Grundlage für die Bearbeitung verschiedener Aufgaben in der Siedlungswasserwirtschaft dar. Neben ihrer Bedeutung für den Betrieb der Anlagen und verfahrenstechnische Probleme werden sie auch für die Beurteilung wirtschaftlicher Fragestellungen genutzt (z.B. Abwasserabgabe). Aufgrund der zunehmenden Tendenz im Umweltbereich eine Kostenverteilung nach dem Verursacherprinzip anzustreben, bekommen diese wirtschaftlichen Aspekte neben Sicherheitsüberlegungen bei der Dimensionierung von Abwasserreinigungsanlagen eine zunehmende Bedeutung. Nicht identifizierte systematische Messabweichungen in den verwendeten Datensätzen können deshalb neben Sicherheitsproblemen auch beträchtliche finanzielle Konsequenzen auslösen.

Das Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung von Methoden, welche den verschiedenen Nutzern der Stoffflussdaten kommunaler Abwasserreinigungsanlagen eine Quantifizierung der zufälligen und systematischen Messabweichungen ermöglichen. Für die entwickelten Ansätze soll aufgezeigt werden, wie der Messaufwand optimiert werden kann, um Abwasserreinigungsanlagen kontinuierlich zu überwachen.

Das Vorgehen zur Lösung dieses Zieles umfasst folgende Schritte:

- Zuerst werden die spezifischen Interessen der einzelnen Nutzer der Daten von Abwasserreinigungsanlagen analysiert. Da sich die von den verschiedenen Beteiligten genutzten Daten teilweise unterscheiden, werden unterschiedliche Methoden zur Kontrolle der Daten benötigt.
- Ein Theoriekapitel zeigt die Grundlagen der Analyse von groben, zufälligen und systematischen Messabweichungen. Zusätzlich wird das Konzept der kombinierten Messunsicherheit vorgestellt. Mit diesem Ansatz kann die Unsicherheit von Messwerten und Annahmen in einer Fehlerfortpflanzungsrechnung kombiniert werden.
- Für die einzelnen Fehlerquellen der Durchflussmessung, Probenahme, Analytik und werden in einem nächsten Teilschritt verschiedene Methoden aufgezeigt, welche die Quantifizierung zufälliger und systematischer Messabweichungen ermöglichen. Neben einer auf vorhandener Literatur basierenden theoretischen Fehleranalyse werden Kontrollversuche für quantitative statistische Analysen aufgezeigt und diskutiert. Zur Kontrolle kontinuierlich betriebener Messgeräte (On-line- und In-line-Sensoren) wird ein Konzept entwickelt, welches dem Anlagepersonal eine Überwachung mit zusätzlichen Stichproben und Qualitätsregelkarten ermöglicht. Der Ansatz liefert der kontrollierenden Person durch die Kombination von Qualitätsregelkarten mit unterschiedlichen Kriterien die Entscheidungsgrundlage für eine variable und damit effiziente Steuerung des Kontrollaufwandes.

- Mit Hilfe eines stochastischen Simulationsansatzes und den Kontrollversuchen zur Beschreibung der systematischen Messabweichungen der Durchflussmessung, Probenahme, Analytik wurde eine Methode entwickelt, um die Unsicherheit von Dimensionierungsfrachten (=85%-Quantile) der biologischen Stufe zu quantifizieren. Ein auf Abwasserreinigungsanlagen im Kanton Zürich und St. Gallen basierendes Fallbeispiel zeigte, dass die Breite der 95%-Vertrauensintervalle  $\pm 30-40\%$  der Dimensionierungsfrachten betragen, wenn keine Kontrollversuche zur Quantifizierung systematischer Messabweichungen vorliegen.
- Die Identifizierung systematischer Messabweichungen in vorhandenen Datensätzen kommunaler Abwasserreinigungsanlagen stellt eine zentrale Aufgabe für planende Ingenieurbüros dar. Zur Lösung dieser Aufgabe wurde eine Methode entwickelt, welche überbestimmte Massenbilanzen für Phosphor, Stickstoff, CSB und Eisen mit einer stochastischen Simulationsroutine verbindet. Dieser Ansatz berücksichtigt neben der Unsicherheit vorhandener Messgrößen auch die Unsicherheit von Annahmen, welche zur Formulierung überbestimmter Massenbilanzen notwendig sind. Treten in den einzelnen überbestimmten Massenbilanzen signifikant von Null abweichende Widersprüche auf, können durch eine parallele Auswertung der sechs verschiedenen Massenbilanzen mit einem gewichteten Kleinste-Quadrat-Ansatz Kombinationen von Korrekturfaktoren zur Beschreibung der systematischen Messabweichungen geschätzt werden. Um die grosse Anzahl möglicher Fehlerursachen einzugrenzen, werden die resultierenden Widersprüche in den Massenbilanzen nach der Korrektur mit Hilfe einer Zielfunktion analysiert.  
An einem Fallbeispiel wird die Methode angewandt und validiert. Es zeigt sich, dass mit den vorhandenen Daten und Jahresbilanzen systematische Messabweichungen von 15-30% der Bilanzinputfrachten identifiziert werden können. Durch eine Ergänzung der heutigen Messprogramme mit einzelnen Zusatzmessungen (Phosphoranalysen des Belebtschlammes, Eisenanalysen des Abgabeschlammes, CSB-Analysen des Frischschlammes<sup>1</sup>) lassen sich die identifizierbaren Messabweichungen auf 10-20% der Bilanzinputfrachten reduzieren.
- Bei der Formulierung von überbestimmten Massenbilanzen für kurze intensive Messkampagnen über die biologische Stufe ergibt sich im Gegensatz zu den langjährigen Routinedatensätzen das Problem, dass die Akkumulation des bilanzierten Stoffes im System nicht immer vernachlässigbar ist. Um bei solchen kurzen Messkampagnen die In- und Outputstoffflüsse über die biologische Stufe zu kontrollieren, wird eine Auswertungsmethode zur statistischen Analyse einer redundanten Phosphorbilanz unter Berücksichtigung der Akkumulation entwickelt.

Damit der Informationsaustausch zwischen den Datennutzern bezüglich der Ziele der Messprogramme, analysierten Messgrößen, verwendeten Messprinzipien, Resultaten der Kontrollen und abgeleitetem Handlungsbedarf gewährleistet ist, sollte die Kontrolle von Kläranlagendaten als Gemeinschaftsaufgabe der verschiedenen Datennutzer betrachtet werden. Nur eine periodische Analyse und Diskussion der Zielsetzung sowie der Messunsicherheit des vorhandenen Datenmaterials kann den Werterhalt der Messreihen sicherstellen.

---

<sup>1</sup>Frischschlamm = Primär- und Überschussschlamm. Im deutschen Sprachraum wird anstelle von Frischschlamm auch der Begriff "Rohschlamm" verwendet.

# Abstract

In fact, the existing data sets of wastewater treatment plants are valuable and enable the consulting engineers to cope with various tasks of urban water management. The data will be used to control and operate the plants as well as for design and economic problems. The importance for the latter task is increasing as a consequence of the tendency to apply the user-pays principle to wastewater treatment. Hidden systematic errors in the data sets can therefore lead to unexpected financial consequences and severe safety problems.

The main objective of this research project has been the development of methods allowing the data users of municipal wastewater treatment plants to quantify random and systematic errors. Furthermore, the planning of experiments should be discussed with the aim of an optimized measurement and control effort for continuous monitoring of the data quality. To achieve these goals this thesis consists of the following parts:

- First, the tasks of all different data users will be analyzed. Due to the the different interests of the users several methods will be necessary for the quality control of the measurements.
- In a second part, the principles of the statistical analysis of gross, random and systematic errors will be introduced. Beside a review of the existing applications of these methods in the field of wastewater treatment, the concept of combined standard uncertainty will be introduced. With the help of this approach it is possible to combine the uncertainty of measurements and assumptions in an error propagation.
- For the error sources of discharge measurement, sampling and analytical methods, different methods for the quantification of random and systematic error components will be shown in a further chapter. In addition to the discussion of the methods several approaches will be discussed to optimize the measurement effort. For continuously measuring devices (in-line- and on-line-sensors) a monitoring concept has been developed. The approach combines statistical control charts with different criteria for the detection of systematic and gross errors. Consequently, the operator of the measuring device obtains decision rules for an efficient analysis of measurement errors.



- To quantify the uncertainty of design loads for biological wastewater treatment processes, a stochastic simulation method will be proposed. The combination of this method with the experiments for the quantification of systematic errors of discharge measurement as well as the sampling and analytical methods allow to calculate a combined standard uncertainty of the design loads. A case study on different WWTP's showed that the width of the resulting 95%-confidence interval becomes  $\pm 30-40\%$  of the design load, if no information about systematic errors is available.
- For the identification of systematic errors in existing data sets of wastewater treatment plants a new method has been developed. It combines redundant mass balances for phosphorus, nitrogen, COD and iron with a stochastic simulation approach. Consequently, it is possible to take into account both the uncertainty of measurements as well as the uncertainty of assumptions in the identification process of systematic errors. These assumptions are often necessary to set up redundant mass balances for the identification of systematic errors. If any contradictions differing significantly from zero were detected, some combination of systematic errors would be estimated by a weighted-least-squares approach. The parallel analysis of the proposed six mass balances allows to restrict the great number of possible error sources to certain combinations.

The method has been discussed and validated by means of a case study. It has been possible to show that systematic errors of 15-30% of the input loads of the mass balances can be identified with the existing data set and balances over a one year period. By completing the measurement program with some additional measurements (e.g. phosphorus fraction of the activated sludge, iron fraction of the fermented sludge, COD concentrations of the raw sludge) the amount of identifiable systematic errors can be reduced to 10-20% of the input loads of the balances.

- For short measurement campaigns the problem arises that the accumulation can sometimes not be neglected due to the short measurement period. For the analysis of systematic errors in these data sets an approach of a dynamic analysis of a redundant phosphorus balance is proposed. The method enables to deal with the accumulation during short measurement campaigns.

Quality control must be the common concern of all different data users. In order to achieve a continuous improvement, the goals of the measurement programs, changed measurement principles and results of the quality control should be discussed by all data users. Only a continuous analysis of the data uncertainty can guarantee the high quality of data sets.

# Inhaltsverzeichnis

<b>Zusammenfassung</b>	<b>v</b>
<b>Abstract</b>	<b>vii</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1 Modelle und Daten . . . . .	1
1.2 Finanzielle Bedeutung der Datenanalyse . . . . .	3
1.3 Fragestellung und Vorgehen . . . . .	5
<b>2 Problemanalyse</b>	<b>7</b>
2.1 Betreiber der Anlage . . . . .	7
2.2 Kontrollierende Gewässerschutzbehörde . . . . .	9
2.3 Ingenieurbüro . . . . .	10
<b>3 Messsysteme und Messunsicherheit</b>	<b>11</b>
3.1 Messsysteme . . . . .	13
3.2 Messunsicherheit . . . . .	15
3.2.1 Grobe Messabweichungen . . . . .	16
3.2.2 Zufällige Messabweichungen . . . . .	17
3.2.3 Systematische Messabweichungen . . . . .	22
3.2.4 Kombinierte Unsicherheit von Messergebnissen . . . . .	24
3.3 Schlussfolgerungen . . . . .	27
<b>4 Kontrollexperimente</b>	<b>29</b>
4.1 Kontrolle der Probenahme . . . . .	29
4.1.1 Zielsetzung der Probenahme . . . . .	29
4.1.2 Fehleranalyse der Probenahme . . . . .	32
4.1.3 Kontrollexperimente für automatische Probenahmegeräte . . . . .	38
4.1.4 Schlussfolgerungen . . . . .	43
4.2 Kontrolle der Analytik . . . . .	44
4.2.1 Zielsetzung der Routineanalytik auf Abwasserreinigungsanlagen . . . . .	44
4.2.2 Theoretische Fehleranalyse . . . . .	45
4.2.3 Grundlegende Kontrollmassnahmen . . . . .	47
4.2.4 Analyse von Parallelmessungen aus der Fremdüberwachung . . . . .	54
4.2.5 Zusatzversuche . . . . .	60
4.2.6 Schlussfolgerungen . . . . .	71
4.3 Kontrolle von On-line Messeinrichtungen . . . . .	74
4.3.1 Zielsetzung . . . . .	74
4.3.2 Kontrollkonzept . . . . .	76
4.3.3 Schlussfolgerungen . . . . .	86
4.4 Kontrolle der Durchflussmessung . . . . .	87
4.4.1 Zielsetzung der Kontrolle von Durchflussmessungen . . . . .	87

4.4.2	Fehleranalyse von Durchflussmesseinrichtungen . . . . .	87
4.4.3	Kontrollversuch . . . . .	89
4.4.4	Schlussfolgerungen . . . . .	98
<b>5</b>	<b>Unsicherheit von Zulauffrachten</b>	<b>99</b>
5.1	Messunsicherheit von Stofffrachten . . . . .	99
5.2	Fallbeispiel . . . . .	103
5.3	Schlussfolgerungen . . . . .	110
<b>6</b>	<b>Kontrolle von ARA-Routinedaten</b>	<b>111</b>
6.1	Zielsetzung . . . . .	111
6.2	Massenbilanzen und systematische Messabweichungen . . . . .	112
6.2.1	Anwendung des Identifikationsansatzes bei kommunalen Abwasserreinigungsanlagen . . . . .	115
6.2.2	P-Bilanz Belebungsbecken und Nachklärung . . . . .	118
6.2.3	P-Bilanz Gesamtanlage . . . . .	128
6.2.4	Q-Bilanz Faulung . . . . .	138
6.2.5	Fe-Bilanz Gesamtanlage . . . . .	141
6.2.6	N-Bilanz Vorklärung und Faulung . . . . .	148
6.2.7	CSB-Bilanz Faulung . . . . .	154
6.2.8	Lokalisierung systematischer Abweichungen . . . . .	161
6.2.9	Validierung Fallbeispiel ARA Morgental . . . . .	167
6.2.10	Schlussfolgerungen . . . . .	170
<b>7</b>	<b>Kontrolle kurzer Messkampagnen</b>	<b>173</b>
7.1	Zielsetzung . . . . .	173
7.2	P-Bilanz biologische Stufe: Dynamische Betrachtung . . . . .	173
7.3	Fallbeispiel ARA Bassersdorf . . . . .	178
7.4	Schlussbemerkungen . . . . .	181
<b>8</b>	<b>Fazit</b>	<b>183</b>
8.1	Offene Fragen . . . . .	186
<b>A</b>	<b>Nomenklatur</b>	<b>187</b>
<b>B</b>	<b>Quantile einer Verteilung</b>	<b>191</b>
<b>C</b>	<b>Material und Methoden</b>	<b>193</b>
C.1	Analytik . . . . .	193
C.2	NaCl-Tracerversuch . . . . .	206
C.3	Abwasserreinigungsanlage Morgental . . . . .	209
C.4	Software . . . . .	216
<b>D</b>	<b>Analyse Fremdüberwachungsdaten</b>	<b>217</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>219</b>

# Kapitel 1

## Einleitung

### 1.1 Modelle und Daten

Seit 1950 hat die Abwasserreinigung eine rasche Entwicklung vollzogen, in deren Zusammenhang eine umfangreiche Infrastruktur erstellt wurde<sup>1</sup>. Neben dem Anschlussgrad an das Kanalisationssystem, sind auch die Anforderungen an die Abwasserreinigung in den dichtbesiedelten, reichen Industrieländern stark angestiegen. Das ist mit der laufenden Zunahme der Bevölkerung, Industrieproduktion und Entwässerungsanlagen erklärbar, kann aber auch auf eine verstärkte Sensibilisierung gegenüber Umweltschäden zurückgeführt werden (Gujer, 1999). Die erhöhten Anforderungen an die Leistung der Kläranlagen hatte zur Folge, dass sich die für die Reinigungsleistung notwendigen spezifischen Volumen der Kläranlagen in den letzten 40 Jahren um einen Faktor 3 bis 4 vergrößert haben und die entwickelten Reinigungsverfahren komplexer wurden (Tab. 1.1).

**Tab. 1.1:** Historische Entwicklung des Belebtschlammverfahrens (nach Purtschert, 1997)

Zeitperiode	Belebtschlammverfahren	Erforderliches Schlammalter	Spezifisches Volumen
		[ d ]	[L EW <sup>-1</sup> ]
60er Jahre	Kohlenstoffabbau	2-4	40-70
70er Jahre	P-Fällung/Nitrifikation	8-10	100-140
80er Jahre	Denitrifikation	11-15	130-180
90er Jahre	Biolog. P-Elimination	15-18	180-200

Mit der Erforschung der in Tab. 1.1 dargestellten Verfahren wurden dynamische Modelle für die mathematische Beschreibung der Reinigungsprozesse entwickelt, die in der Lage sind, die ablaufenden Prozesse sehr gut nachzubilden (Henze et al., 1987; Henze et al., 1995; Gujer et al., 1999). Da die Anwendung dieser Modelle wesentlich umfangreichere Messreihen voraussetzt, als die in der Praxis vorhandenen Datensätze, wurden für die Dimensionierung auch einfachere statische Ansätze entwickelt (Koch und Siegrist, 2000; ATV, 1999a). Eine Umsetzung dieses Modellwissens in eine sichere, ressourcenschonende und kostengünstige Dimensionierung, verlangt jedoch eine Analyse der Unsicherheit der verwendeten Grundlagedaten.

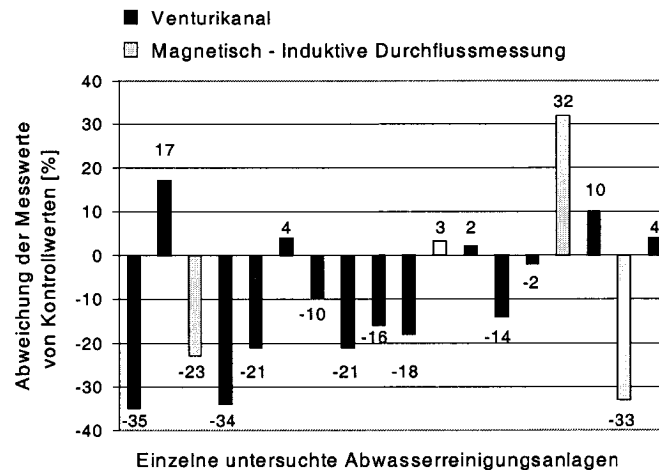
<sup>1</sup>Der Wiederbeschaffungswert der Abwasserentsorgungsinfrastruktur der Schweiz wird auf 80 Milliarden Franken geschätzt (Lehmann, 1994b)

Die Berücksichtigung der Unsicherheit von Grundlagendaten und Modellen bei der Bemessung wurde von mehreren Autoren vorgeschlagen. Kroiss (1994) zeigte auf, dass bei einer statischen Bemessung nach dem Arbeitsblatt A 131 durch kleine Variationen der anzunehmenden Modellparameter und Lastfälle dimensionierte Beckenvolumina resultieren können, welche im Verhältnis 3:1 schwanken. Diese hohe Sensitivität der Modellprognosen verdeutlicht die Notwendigkeit von detaillierten Unsicherheitsanalysen der Grundlagendaten.

Um bei der Bemessung mit Hilfe der dynamischen Simulation die zufällige Unsicherheit von Messgrößen und Modellparameter zu berücksichtigen, schlug Rousseau et al. (2001) einen Monte-Carlo-Simulations-Ansatz vor. Mit diesem probabilistischen Dimensionierungsansatz zeigte Carrette et al. (2001) in einem Fallbeispiel auf, dass im Gegensatz zu einer statischen Dimensionierung bis zu 40% der Gesamtinvestitionskosten eingespart werden konnten. Bei Neubauten reagieren die Gesamtinvestitionskosten deutlich weniger sensitiv auf Variationen des dimensionierten Belebungsbeckenvolumens (Kroiss, 1998; Carrette et al., 2001).

Es ist jedoch zu beachten, dass im gezeigten Ansatz von Carrette et al. (2001) keine systematischen Messabweichungen berücksichtigt werden. In Routinedatensätzen können jedoch beträchtliche systematische Messabweichungen<sup>2</sup> vorliegen, welche sich entscheidend auf eine Dimensionierung auswirken. Port (1994) zeigt anhand der Resultate einer Studie im Bundesland Hessen auf, dass die vom Betrieb ermittelten Abwassermengen bis zu 35% von Kontrollwerten abweichen (Abb. 1.1).

Auch die Probenahme für die Bestimmung der Stofffrachten wird oft durch systematische Messabweichungen verfälscht, welche bei einzelnen Autoren in der Literatur bis zu 20% vom Sollwert betragen (Schuhmann und Schulze, 1991; Haider und Haider, 1998). Neben dem Probenahmegerät ist auch die Wahl des Probenahmeortes für die zu analysierende Stofffracht eine potentielle Fehlerquelle. Vor allem im Rohabwasser und im Zulauf zur biologischen Stufe, wo der Anteil an partikulären Stoffen im Abwasser von beträchtlicher Bedeutung ist, ist eine repräsentative Erfassung partikulärer Abwasserinhaltsstoffe nicht immer gegeben. Auch bei der Analytik mit Betriebsmethoden können zum Teil beträchtliche systematische Messabweichungen auftreten. Bei einem Ringversuch mit 50 Klärwerklabors im Kanton Bern (Bürgy, 1998) wurde im Zusammenhang mit der Einführung der frachtbezogenen Abwasserabgabe festgestellt, dass für die Nitratanalytik mehr als die Hälfte der teilnehmenden Labors ausserhalb eines Toleranzbandes von +/-15% des Kontrollwertes des Gewässerschutzlabors lagen.



**Abb. 1.1:** Systematische Messabweichungen von Durchflussmeseinrichtungen im deutschen Bundesland Hessen (Port, 1994)

<sup>2</sup>Anstelle der früheren Bezeichnung "Fehler" wird heute in der Fachliteratur der Messtechnik die Bezeichnung "Messabweichung" verwendet (DIN, 1983a)

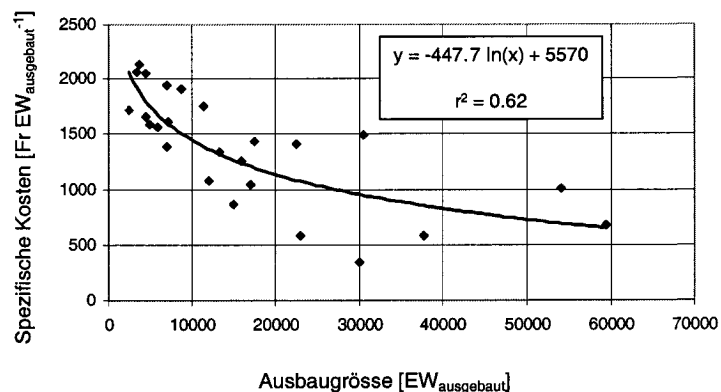
Die rasche Entwicklung der Verfahrenstechnik (Tab. 1.1) löste auch in der Messtechnik und Kontrolle der Anlagen einen Wandel aus. Mit den Fortschritten in der Computertechnologie und Sensortechnik wurden neue Steuer- und Regelkonzepte entworfen, welche zu einer zunehmenden Automation des Anlagenbetriebes führten. Da verschiedene Regelkreise auf kontinuierlich erfassten Messgrößen basieren (Messsonden, On-line-Analyser), erfordert die Gewährleistung eines sicheren Betriebes Qualitätssicherungsmaßnahmen für diese Messgrößen. Diese bekommt auch eine rechtliche Bedeutung, wenn wie z.B. im deutschen Bundesland Bayern die Gewässerschutzbehörde den Nachweis der Ablaufqualität bei Anlagen mit mehr als 100'000 angeschlossenen EW mit On-line-Analysegeräten vorschreibt (Schleypen, 1992).

## 1.2 Finanzielle Bedeutung der Datenanalyse

Bei der Finanzierung von Kläranlagen sind in der Schweiz zwei gegenläufige Entwicklungen absehbar (Müller et al., 1993). Einerseits nehmen die Kosten im Gewässerschutz infolge des grossen Erneuerungs- und Sanierungsbedarfs und der erhöhten Anforderungen zu. Für die Finanzierung dieser Aufgaben bekommen die Träger der Infrastruktur jedoch praktisch keine Subventionen mehr von Bund und Kantonen. Der Grund ist eine zunehmende Tendenz im Umweltbereich eine Kostenverteilung nach dem Verursacherprinzip anzustreben. Als Konsequenz aus diesen beiden Entwicklungen verursachen die erforderlichen Erneuerungen bestehender Anlagen und deren Anpassung an moderne Standards bei einer betriebswirtschaftlichen Gesamtkostenrechnung eine ungewohnt hohe Belastung für die Trägerschaft (Gujer, 1999).

Die Investitionskosten von Kläranlagen sind abhängig von der angenommenen Belastung und somit auch von systematischen Messabweichungen in der Datengrundlage. Um abzuschätzen, welchen Einfluss eine Spannweite von  $\pm 10\%$  in der Belastungsannahme<sup>3</sup> auf die Kapitalfolgekosten hat, wurden die spezifischen Investitionskosten von 25 Ausbauprojekten kommunaler Kläranlagen im Kanton Zürich analysiert (Abb. 1.2).

Neben der Abnahme mit zunehmender Ausbaugrösse, ist auch eine beträchtliche Streuung der spezifischen Investitionskosten ersichtlich, die auf die unterschiedlichen Randbedingungen und Ausbauziele der betrachteten Anlagen zurückzuführen ist. Basierend auf der in Abb. 1.2 dargestellten Beziehung zwischen der Ausbaugrösse und den spezifischen Investitionskosten wurde in Tab. 1.2 für das Beispiel einer Anlage mit der Ausbaugrösse von 30'000 Einwohnerwerten der Einfluss eine Spannweite von  $\pm 10\%$  in der Belastungsannahme auf die Kapitalfol-



**Abb. 1.2:** Spezifische Investitionskosten für 25 Kläranlagenausbauprojekte im Kanton Zürich. Preisbasis 1995. Datenquelle: AWEL Kanton Zürich

<sup>3</sup>Für die dimensionierte Belastung wurde die in den Projekten angegebene organische Schmutzstoffbelastung [EW=Einwohner+Einwohnergleichwerte] der biologischen Stufe angenommen.

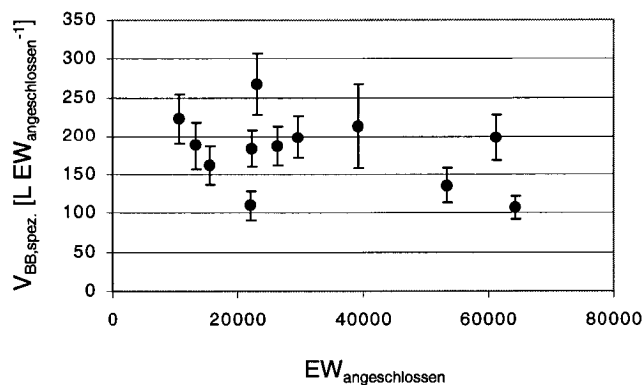
gekosten über die Gesamtlebensdauer abgeschätzt. Aufgrund der Auswertung detaillierter Kostenstudien (Bohn, 1993; Nowak, 1999) wurde angenommen, dass 50% der Investitionskosten von Belastungsannahmen abhängig sind.

**Tab. 1.2:** Abschätzung des Einflusses einer veränderten Belastungsannahme von +/- 10% auf die Kapitalfolgekosten einer Anlage mit einer Ausbaugrösse von 30'000 EW im Kanton Zürich (Lebensdauer = 30a, Zinssatz = 4.5%, Annuitätenmethode).

Ausbaugrösse	[EW]	27'000	30'000	33'000
Spezifische Investitionskosten	[Fr EW <sup>-1</sup> ]	1002	955	912
Jährliche Kapitalfolgekosten	[Fr EW <sup>-1</sup> Jahr <sup>-1</sup> ]	61.5	58.6	56.0
Belastungsabhängige Kosten über Lebensdauer	[Fr EW <sup>-1</sup> Jahr <sup>-1</sup> ] [Fr]	30.75 24'908'000	29.3 26'370'000	28.0 27'720'000
Kostendifferenz über Lebensdauer	[Fr] [Fr EW <sup>-1</sup> Jahr <sup>-1</sup> ]	-1'462'000 -1.8		+1'350'000 +1.4

Die in Tab. 1.2 berechnete Kostenspannweite von ungefähr  $\pm 1.4$  Mio Fr über die Lebensdauer ist beträchtlich. Unter Berücksichtigung der Tatsache, dass die betrachtete Beispielanlage mit einer Ausbaugrösse von 30'000 Einwohnerwerten einer mittleren Anlage entspricht, sind Zusatzmesskampagnen für die Projektierung von Grossanlagen auf jeden Fall finanziell gerechtfertigt. Die effektiv auftretenden systematischen Messabweichungen der Abwassermengenmessung und Probenahme sind teilweise auch grösser als die im Beispiel angenommen  $\pm 10\%$  (siehe Abb. 1.1).

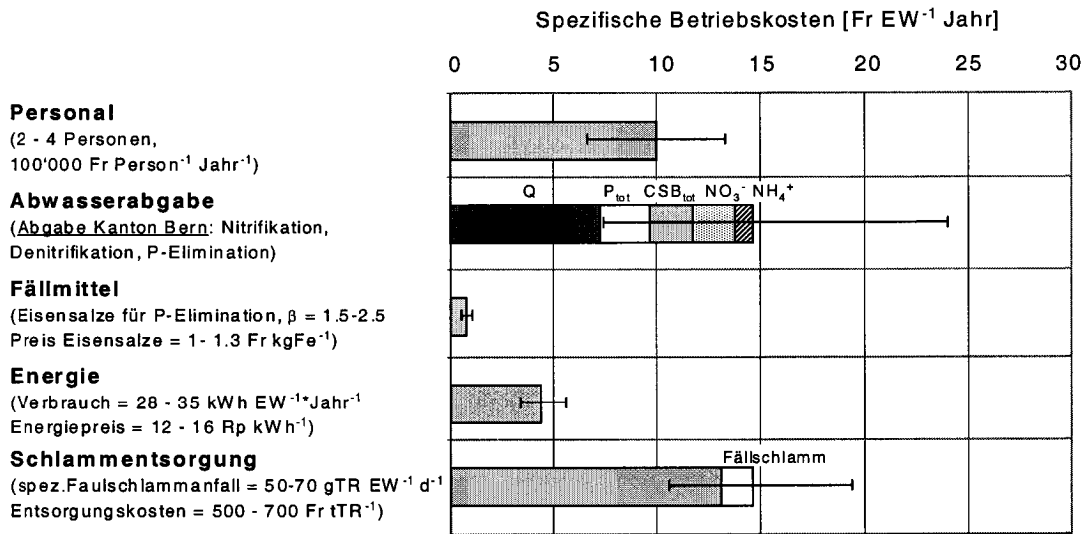
Um die Grösse denitrifizierender Kläranlagen im Kanton Zürich zu vergleichen, wurde für 12 Anlagen das spezifische Belebungsbeckenvolumen berechnet (Abb. 1.3). Zur Quantifizierung der Belastung wurden die gemessenen BSB<sub>5</sub>-Frachten und die totalen Phosphorfrachten im Ablauf der Vorklärung analysiert. Die in Abb. 1.3 dargestellte Auswertung zeigt grosse Unterschiede der spezifischen Beckenvolumina bei den betrachteten Anlagen. Mögliche Gründe für die grosse Variabilität sind neben dem unterschiedlichen Alter der Anlagen auch unterschiedliche Randbedingungen



**Abb. 1.3:** Spezifisches Belebungsbeckenvolumen von 12 denitrifizierenden Anlagen im Kanton Zürich. Angenommene spezifische Einwohnerfrachten für Belastungsrechnung:  $45 \text{ g}_{\text{BSB}_5} \text{ EW}^{-1} \text{ d}^{-1}$  und  $1.6 \text{ g}_P \text{ EW}^{-1} \text{ d}^{-1}$ . Datenquelle: AWEL Kanton Zürich

der Dimensionierung und verschiedene Belastungsprognosen. Dieses Beispiel bestätigt die von Kroiss (1994) aufgezeigten grossen Spannweiten bei der Bemessung der biologischen Stufe von Abwasserreinigungsanlagen. Es ist zu beachten, dass die Grösse der eingeplanten Sicherheit für die angeschlossenen Abwassereinleiter kostenrelevant ist. Liegt die

effektive Belastung der gebauten Anlage unter der prognostizierten Belastung, so müssen die Gesamtkosten auf eine geringere Abwassermenge umgelegt werden, was zu einer Erhöhung der Abwassergebühren führen kann (Dahlem und Nolting, 1998). Andererseits können zu geringe eingeplante Sicherheitsreserven bei einer zu früh überlasteten Anlage kostspielige Nachrüstungen zur Folge haben.



**Abb. 1.4:** Beispiel: Einzelne Betriebskostenpositionen einer für 30'000 EW ausgebauten denitrifizierenden Schweizer ARA mit Abwasserabgabe.

Auch Betriebskosten können durch systematische Abweichungen in den Daten beeinflusst sein. Das Beispiel für einzelne Betriebskostenpositionen in Abb. 1.4 zeigt, dass die in der Schweiz in einzelnen Kantonen eingeführte frachtbezogene Abwasserabgabe beträchtliche finanzielle Konsequenzen hat. Systematische Abweichungen bei der Abwasserdurchflussmessung wirken sich finanziell stark aus. Infolge der relativ teuren Klärschlamm Entsorgung sind auch Abweichungen bei der Abgabeschlammfracht kostenwirksam.

### 1.3 Fragestellung und Vorgehen

Das Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung von Methoden, um zufällige und systematische Messabweichungen von Stoffflussdaten auf kommunalen Kläranlagen mit statistischen Analysen zu quantifizieren. Es sollen Werkzeuge entwickelt werden, die den verschiedenen Datennutzern ermöglichen, dieses Ziel zu erreichen. Für die entwickelten Ansätze soll aufgezeigt werden, wie der Messaufwand optimiert werden kann, um Kläranlagen kontinuierlich zu überwachen.

Die Arbeit ist in folgende Teilaufgaben unterteilt:

1. Es soll aufgezeigt werden, mit welchen Zusatzversuchen und statistischen Methoden systematische Fehlereinflüsse bei der Durchflussmessung, Probennahme, Laboranalytik und On-line-Messgeräten erkannt und quantifiziert werden können.
2. Um die Gesamtunsicherheit von Zulauffrachten von kommunalen Kläranlagen infolge zufälliger und systematischer Messabweichungen quantifizieren zu können, soll eine statistische Methode entwickelt werden.



3. Die Möglichkeiten zur Reduktion der Gesamtunsicherheit auf den Dimensionierungsfrachten sollen aufgezeigt werden.
4. Es soll eine statistische Methode entwickelt werden, um systematische Abweichungen in Routinedatensätzen von kommunalen Kläranlagen zu identifizieren.
5. Es sollen zusätzlich Methoden entwickelt werden, die dem mit der Festlegung von Dimensionierungsfrachten beauftragten Ingenieurbüro ermöglichen, auftretende systematische Fehler zu lokalisieren und zu quantifizieren.
6. Für kurze Zusatzmesskampagnen soll ein Überwachungsmethode entworfen werden, um systematische Abweichungen auf den In- und Outputstoffflüssen der biologischen Stufe identifizieren zu können.

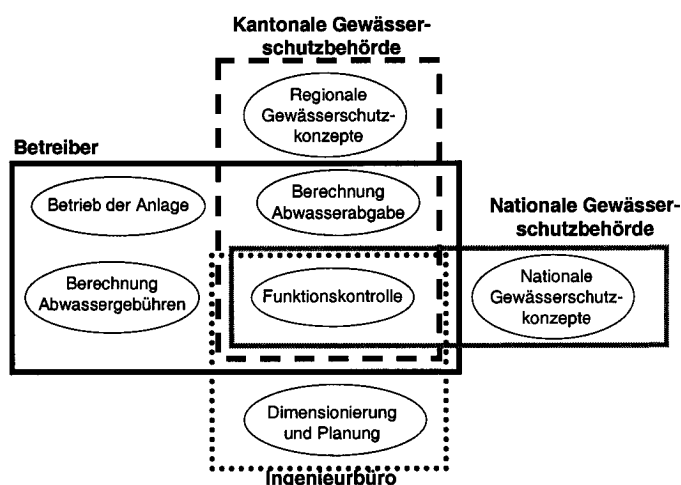
Das Vorgehen zur Lösung der beschriebenen Teilaufgaben gliedert sich folgendermassen:

- ▶ In Kapitel 2 werden die spezifischen Interessen der einzelnen Datennutzer an Kontrollmethoden für Daten von Abwasserreinigungsanlagen analysiert. Ziel dieses Kapitels ist es aufzuzeigen, welche Werkzeuge die einzelnen Datennutzer zur Analyse der Messunsicherheit benötigen.
- ▶ In Kapitel 3 werden die theoretischen Grundlagen zur Quantifizierung von zufälligen, systematischen und groben Messabweichungen dargestellt.
- ▶ In Kapitel 4 werden Kontrollversuche und statistische Auswertungskonzepte für die Durchflussmessungen, Probenahme und Analytik beschrieben, um direkt einzelne systematische Messabweichungen zu quantifizieren. Dabei wird zusätzlich aufgezeigt, wie Kontrollversuche geplant werden müssen, um systematische Abweichungen einer bestimmten Grösse identifizieren zu können (Aufgabe 1).
- ▶ In Kapitel 5 wird aufgezeigt, wie mit einem Zeitreihenmodell und einer stochastischen Simulationsroutine die Gesamtunsicherheit von Dimensionierungsfrachten berechnet werden kann (Aufgabe 2). An einem Fallbeispiel wird das Konzept veranschaulicht und aufgezeigt, wie mit den in Kapitel 5 beschriebenen Versuchen die Gesamtunsicherheit reduziert werden kann (Aufgabe 3).
- ▶ In Kapitel 6 wird eine Methode zur Analyse von systematischen Messabweichungen in Routinedatensätzen von Kläranlagen beschrieben. Dabei wird ein auf überbestimmten Massenbilanzen basierendes Simulationsmodell zur Identifikation von systematischen Messabweichungen in Routinedatensätzen entwickelt. Da zur Formulierung überbestimmter Massenbilanzen Annahmen aus der Literatur miteinbezogen werden müssen, wird diese Unsicherheit mit stochastischen Simulation im entwickelten Ansatz berücksichtigt (Aufgabe 4 und 5). Die Methode wird für ein Fallbeispiel angewandt und validiert.
- ▶ In Kapitel 7 wird eine Kontrollmethode für kurze intensive Zusatzmesskampagnen aufgezeigt, welche auf der statistischen Analyse einer dynamischen Phosphorbilanz basiert (Aufgabe 6). Anhand eines Fallbeispiels wird die Methode diskutiert.
- ▶ In Kapitel 8 sind die Schlussfolgerungen aus der Arbeit dargestellt. Zusätzlich werden die aus der Arbeit resultierenden Fragen und Forschungsaufgaben aufgezeigt.

# Kapitel 2

## Problemanalyse

Messdaten von Stoffflüssen und Zustandsmessgrößen dienen neben dem Betreiber der Kläranlage auch der kontrollierenden Gewässerschutzbehörde, dem mit der Planung beauftragten Ingenieurbüro und der nationalen Umweltschutzbehörde als Datengrundlage für die in Abb. 2.1 dargestellten Tätigkeiten. Die schematische Darstellung verdeutlicht die zentrale Bedeutung der Funktionskontrolle. Zusätzlich zeigt die Abbildung auch die unterschiedliche Beteiligung der verschiedenen Nutzer an den auf Messdaten basierenden Prozessen. Daraus resultieren für die einzelnen beteiligten Akteure<sup>1</sup> variierende Bedürfnisse nach Art und Umfang der Datenkontrolle.



**Abb. 2.1:** Auf Messungen von Stoffflüssen und Zustandsgrößen basierende Prozesse und die daran beteiligten Datennutzer

### 2.1 Betreiber der Anlage

Im Zentrum des Interesses steht für den Betreiber der Nachweis der erbrachten Reinigungsleistung und des Einhaltens der gesetzlich geforderten Emissionsgrenzwerte. Dies hat zur Folge, dass der Betreiber gesetzlich gezwungen wird, die dafür notwendigen Messwerte in Zu- und Ablauf der Anlage periodisch zu analysieren, was mit der sogenannten Eigenüberwachung realisiert wird.

**Eigenüberwachung** Die durch den Kläranlagenbetreiber selbst gemessenen Messgrößen für den Nachweis der Reinigungsleistung und Einhaltung der gesetzlich vorgeschriebenen Grenzwerte.

<sup>1</sup>Da die nationale Gewässerschutzbehörde sich in der Schweiz auf die Daten der kantonalen Gewässerschutzbehörden abstützt, wird sie im folgenden Teil nicht einzeln analysiert.

Zusätzlich nutzt der Betreiber kontinuierlich analysierte Messgrößen für die Steuerung und Regelung der Anlage, wie z.B. die TSS- oder O<sub>2</sub>-Konzentration im Belebungsbecken oder der pH-Wert im Zulauf der Anlage. Mit der zunehmenden Bedeutung von komplizierteren Verfahren zur weitergehenden Nährstoffelimination (z.B. alternierende und intermittierende Denitrifikation, biologische Phosphorelimination) werden auch vermehrt On-line-Analysegeräte zur Überwachung und Regelung der Prozesse eingesetzt. Um einen sicheren Betrieb gewährleisten zu können, muss der Betreiber die für die Steuerung und Regelung benötigten Geräte kontinuierlich überwachen.

Der Betreiber der Anlage analysiert zusätzlich Messgrößen, welche vor allem das Ingenieurbüro oder die Gewässerschutzbehörde für ihre Aufgaben benötigen (z.B. Dimensionierungsgrößen). Da diese Daten meist nicht kontinuierlich genutzt werden, können zwischen der eigentlichen Messung und der Qualitätsbeurteilung längere Zeiträume liegen (Monate, Jahre). Neben der Gefahr von lange nicht erkannten systematischen Abweichungen können auch wesentliche Informationen zum Messprozess verloren gehen. Veränderungen der Messkette und Messverfahren werden oft nicht erfasst und können bei einer späteren Datenauswertung nicht mehr reproduziert werden.

Die Qualitätssicherung der Eigenüberwachung wird durch die kontrollierende Gewässerschutzbehörde mit der Fremdüberwachung sichergestellt (Koch, 1998; Spatzierer, 1998).

**Fremdüberwachung** Sie entspricht der Kontrolle der Einhaltung von gesetzlich vorgeschriebenen Grenzwerten und Reinigungsleistungen durch die Gewässerschutzbehörde. Zusätzlich wird meist auch die Analytik der ARA durch Parallelanalysen überprüft.

Zusätzlich werden zur Überwachung der Analytik Ringversuche für Kläranlagenlabors durch die Hersteller von Küvettentests angeboten. Mit den Kontrollmessungen der Gewässerschutzbehörde und den Ringversuchen werden jedoch nur die Fehler auf der eigentlichen chemischen Analyse und der Probenaufbereitung analysiert. Systematische Probenahmefehler können damit nicht identifiziert werden, was vor allem bei der Kontrolle der Zulaufkonzentrationen zur Anlage von grosser Bedeutung sein kann.

### **Benötigte Kontrollmethoden des Betreibers der Abwasserreinigungsanlage**

- ▶ *Er braucht eine quantitative Methode um zu entscheiden, ob die Probenahme für den Kläranlagenzu- und -ablauf repräsentativ ist.*
- ▶ *Er benötigt einfache Methoden, um systematische Messabweichungen auf der Abwasserdurchflussmessung zu beurteilen. Bei erkannten Problemen sollte ein Spezialist beauftragt werden, um eine Neueinstellung der Messung vorzunehmen.*
- ▶ *Für die Kontrolle von Prozessmessgeräten (z.B. O<sub>2</sub>-Sonden, Feststoffsonden, On-line-Analysegeräte) braucht er Methoden, um mit geringem Messaufwand möglichst schnell systematische Abweichungen identifizieren zu können.*
- ▶ *Vom Ingenieurbüro und der Gewässerschutzbehörde braucht der Betreiber eine kontinuierliche Beurteilung der Unsicherheit inner kontrollierten Messgrößen. Bei systematischen Abweichungen sollten die notwendigen Detailabklärungen und Veränderungen des Messprozesses ausgelöst werden.*

## 2.2 Kontrollierende Gewässerschutzbehörde

Das Ziel der Fremdüberwachung durch die Gewässerschutzbehörde ist die Kontrolle des Einhaltens der geforderten Reinigungsleistungen und Emissionsgrenzwerte. Da aufgrund der meist wenigen Fremdüberwachungswerte die effektiven Emissionen und Reinigungsleistungen der Kläranlage schlecht beurteilt werden können (Spatzierer, 1998), wird durch die Fremdüberwachung die Plausibilität der Eigenüberwachung kontrolliert. Dabei werden in der Schweiz zwei verschiedene Qualitätssicherungsmassnahmen angewandt:

- a.) Mit Parallelanalysen zwischen dem Labor der Gewässerschutzbehörde und der kontrollierten Anlage wird die Analytik des Abwassers in Zu- und Ablauf der Anlage überprüft (BUWAL, 1996; Koch, 1998). Wie schon in Kap. 2.1 dargelegt, kann damit nur eine Aussage über die Vergleichbarkeit der Analytik und Probenaufbereitung gemacht werden. Für einen Nachweis der Reinigungsleistung ist jedoch eine zusätzliche Kontrolle der Probenahme erforderlich.
- b.) Um auftretende Betriebsprobleme und systematische Messabweichungen in den Daten zu identifizieren, werden zusätzlich die Gesamtjahresdatensätze der Kläranlage analysiert (BUWAL, 1993). Dies geschieht meist mit einem Vergleich der aus mehreren Messgrössen berechneten angeschlossenen Einwohnerwerte. Bei einer Kontrolle von Daten mit Einwohnerzahlen muss berücksichtigt werden, dass das Verhältnis zwischen Einwohnern und Einwohnerwerten auch ohne grosse Industrieleiter zwischen etwa 0.8 und 2 schwanken kann (Kroiss, 1994b). Die Kontrolle der Frachten über die angeschlossenen Einwohner ist stark abhängig von der Grösse und Infrastruktur des Einzugsgebietes.

Durch den zunehmenden Kostendruck bei der öffentlichen Hand, lassen es die personellen und finanziellen Ressourcen einzelner Kantone nicht mehr zu, dass die Gewässerschutzbehörde ihren Auftrag im gewünschten Umfang wahrnehmen kann (Koch, 1998). Da sich dann die Kontrolle der Behörde vollständig auf die Eigenüberwachung abstützt, bekommen Instrumente für deren Kontrolle eine zunehmende Bedeutung. Mit neuen Finanzierungsansätzen für die Infrastruktur der Abwasserentsorgung (Lehmann, 1994a) und damit verbundenen neuen regionalen Gewässerschutzkonzepten (Bangerter und Meyer, 1998) verändern sich auch die Anforderungen an den Vollzug der Kontrollmassnahmen. So erhält die periodische Kontrolle der Abwassermengenmessung durch die Einführung von Lenkungsinstrumenten wie der frachtbezogenen Abwasserabgabe (Müller et al., 1993) eine zunehmende finanzielle Bedeutung (siehe auch Seite 5).

### Benötigte Kontrollmethoden der kontrollierenden Gewässerschutzbehörde

- ▶ *Sie benötigt ein Analysewerkzeug um in Eigenüberwachungsdatensätzen systematische Messabweichungen auf der Analytik des zufließenden und gereinigten Abwassers, Probenahme, Abwassermengenmessung und Abgabeschlammmenge mit quantitativen Grössen zu identifizieren.*
- ▶ *Für die Parallelmessungen zur Kontrolle der Analytik wird eine Auswertungsmethodik benötigt, die mit Hilfe quantitativer statistischer Kenngrössen aufzeigt, ob systematische Unterschiede zwischen den Analysemethoden bestehen. Basierend auf diesen Kenngrössen sollte es möglich sein, den Handlungsbedarf zu steuern und den Kontrollaufwand des Gewässerschutzlabors zu optimieren.*

## 2.3 Ingenieurbüro

Die Erarbeitung der für die Dimensionierung massgebenden Abwassermenge und Schmutzstofffrachten stellt eine zentrale Teilaufgabe einer Verfahrensstudie dar. Das planende Ingenieurbüro muss deshalb neben der Festlegung dieser Grössen auch deren Gesamtunsicherheit quantifizieren, um die Unsicherheit von Modellrechnungen und späteren Kostenschätzungen berechnen zu können. Die Gesamtunsicherheit beinhaltet neben den zufälligen Abweichungen auch die Unsicherheit infolge systematischer Messabweichungen.

Als Datengrundlage für die Festlegung der Dimensionierungsgrössen dienen heute bei vielen Projekten in erster Linie die langjährigen Routinemessungen der Kläranlage und die Kontrollanalysen durch die Gewässerschutzbehörde. Angesichts der Gefahr, dass in den Routedatensätzen systematische Messabweichungen auftreten können und der Tatsache, dass die zu tätigen Investitionskosten mehrere Millionen betragen, sollten diese vorhandenen Datensätze kritisch bezüglich systematischer Messabweichungen analysiert werden (Gujer, 1999). Verschiedene Autoren zeigten Methoden zur Plausibilitätskontrolle von Daten mit Massenbilanzen auf (z.B. Gujer, 1989; Schweighofer, 1994; Barker und Dold, 1995; Svardal et al., 1998; Nowak et al., 1999; Nowak 2000). Diese Methoden umfassen jedoch keine statistische Analyse der Widersprüche in den Massenbilanzen. Auch Methoden der Ausgleichsrechnung wurden schon auf Abwasserreinigungsanlagen angewandt um Daten mit statistischen Methoden zu prüfen (Meijer et al. 2001a und 2001b). Diese Methoden basieren auf redundanten Datengrundlagen. Das Problem bei der Analyse von Kläranlagendatensätzen bestehender Anlagen besteht darin, dass die redundanten Massenbilanzen sich nur durch zusätzliche Annahmen von Erfahrungswerten formulieren lassen.

Für die Planung der biologischen Stufe von Grossprojekten wird eine zusätzliche Durchführung von speziellen Messkampagnen und Pilotierungsstudien zur Erarbeitung von Dimensionierungsgrundlagen empfohlen (Kroiss, 1997; ATV, 1999a). Im Gegensatz zu den langjährigen Routinemesskampagnen zur Kontrolle der Kläranlagen erstrecken sich diese Studien meist nur über mehrere Wochen oder Monate. Diese kurze Bilanzierungszeit kann zur Folge haben, dass die Annahme des stationären Zustandes bei der Bilanzierung nicht mehr gerechtfertigt ist.

### Benötigte Kontrollmethoden für Ingenieurbüros

- ▶ *Sie benötigen eine Methodik, um die Gesamtunsicherheit der für die Dimensionierung massgebenden Abwassermenge und Schmutzstofffrachten infolge zufälliger und systematischer Messabweichungen mit statistischen Methoden quantifizieren zu können.*
- ▶ *Sie benötigen ein Werkzeug, mit dem in vorhandenen Routedatensätzen und Kontrollanalysen systematische Messabweichungen identifiziert und lokalisiert werden können.*
- ▶ *Für Zusatzmesskampagnen oder Pilotversuche werden statistische Kontrollmethoden benötigt, mit denen potentielle systematische Messabweichungen auf der Abwassermengenmessung, Probenahme, Analytik der untersuchten Stofffrachten und der Trockensubstanzfracht im Überschussschlamm ohne Annahme des stationären Zustandes identifiziert werden können.*
- ▶ *Zur direkten Bestimmung von Messabweichungen werden Zusatzversuche benötigt. Die Unsicherheit der experimentell bestimmten systematischen Messabweichungen sollen mit statistischen Methoden analysiert werden.*

## Kapitel 3

# Messsysteme und Messunsicherheit

**Messen** ist der experimentelle Vorgang, durch den ein Wert einer physikalischen Grösse als Vielfaches einer Einheit oder eines Bezugswertes ermittelt wird (DIN 1319, 1985). Der Messwert<sup>1</sup>  $z$  in Gl. 3.1 entspricht dem Produkt aus einer dimensionslosen Masszahl und der Einheitsgrösse  $N$  (Hemmi und Profos, 1997). Die Einheitsgrösse  $N$  wird durch ein Messnormal festgelegt (z.B. Referenzmaterial, siehe Tab. 3.2) .

$$z = \text{Masszahl} \cdot N \quad (3.1)$$

Es müssen zwei Grundvoraussetzungen erfüllt sein, um die obenstehende Operation durchführen zu können:

1. Die Einheitsgrösse muss durch eine Konvention festgelegt sein.
2. Die zu messende Grösse muss qualitativ eindeutig definiert und quantitativ bestimmbar sein.

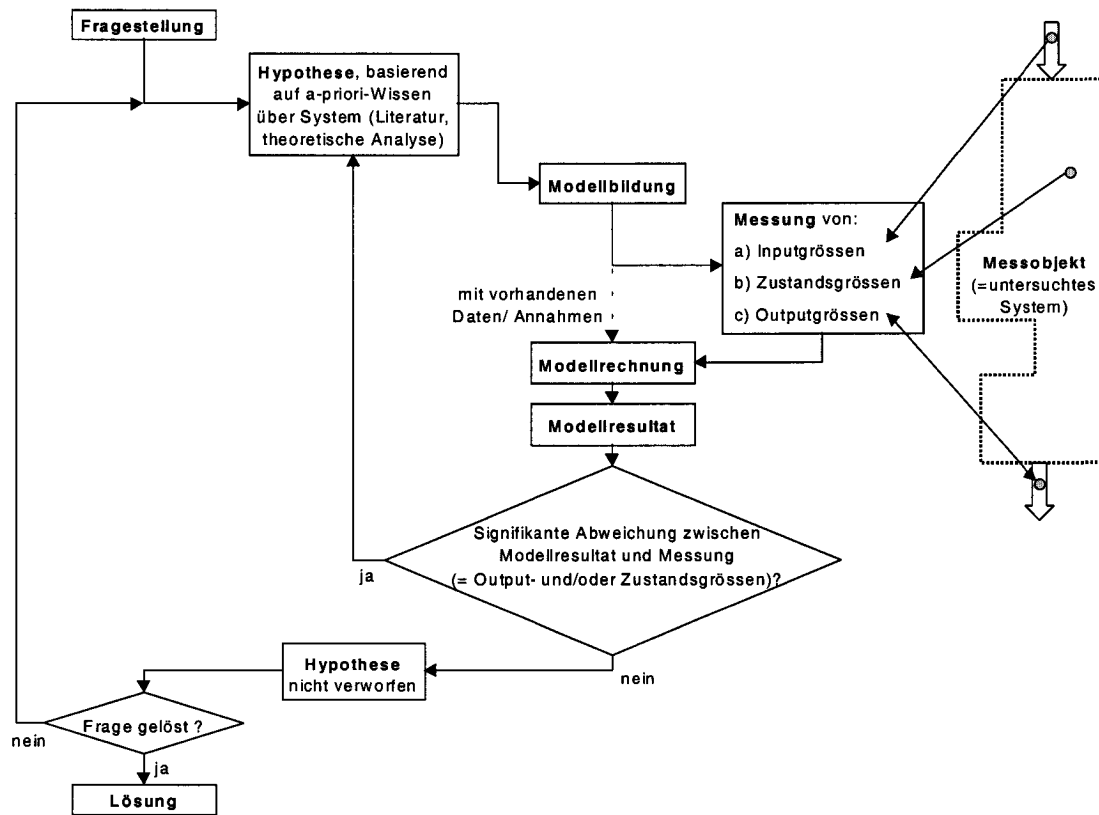
Die erste Bedingung wird durch die Wahl von sogenannten SI-Basiseinheiten (Tab. 3.1) und daraus abgeleiteten Einheiten (z.B. Kraft, Energie, Druck) erfüllt.

**Tab. 3.1:** Basiseinheiten des internationalen Einheitensystems SI (DIN, 1994)

Grösse	Einheit	
Länge	Meter	[ m ]
Masse	Kilogramm	[ kg ]
Zeit	Sekunde	[ s ]
Elektrische Stromstärke	Ampere	[ A ]
Thermodynamische Temperatur	Kelvin	[ K ]
Stoffmenge	Mol	[ mol ]
Lichtstärke	Candela	[ cd ]

Die zweite Voraussetzung der eindeutigen qualitativen Definition der zu messenden Grösse garantiert den Zusammenhang zwischen Messergebnissen und einer bestimmten Eigenschaft des untersuchten Messobjektes. Sowohl die Messverfahren als auch die Betrachtung des untersuchten Messobjektes basieren auf Modellannahmen (Abb. 3.1). Diese stellen neben der Messunsicherheit ebenfalls Unsicherheitsquellen dar (Beck 1989).

<sup>1</sup>Es wird auch die Bezeichnung Grössenwert verwendet (DIN, 1994).



**Abb. 3.1:** Modellierungsprozess zur Lösung von naturwissenschaftlichen Fragestellungen im Fachgebiet der Siedlungswasserwirtschaft (modifiziert nach Lei, 1996).

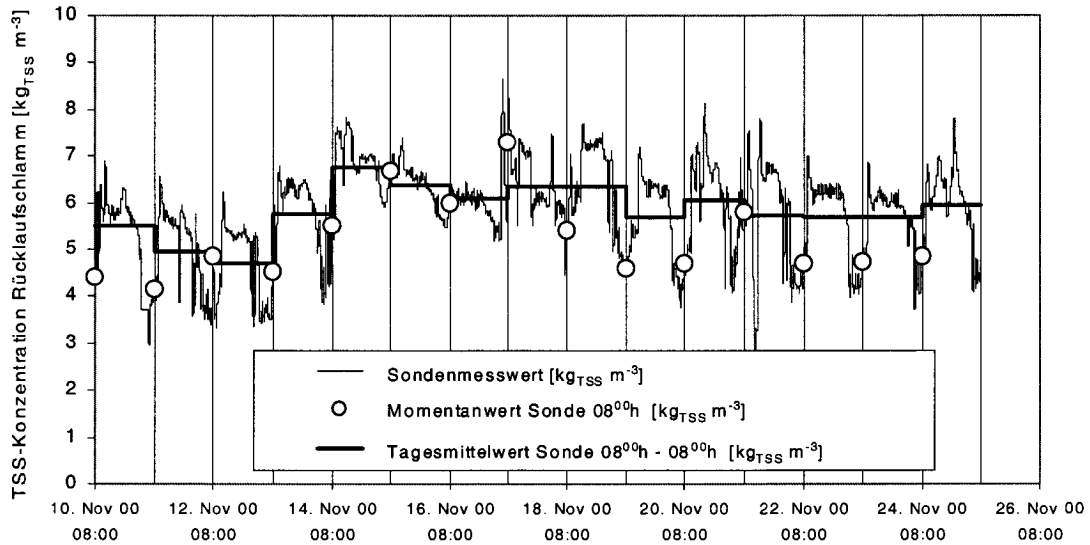
Messsysteme müssen als eigenständige Übertragungssysteme zwischen den realen Prozessen und deren Abbildung in Form von Ergebnissen einzelner analysierter Messgrößen betrachtet werden (Uhl, 1993). Um repräsentative Messergebnisse für die untersuchten Prozesse zu erhalten, ist eine genaue Analyse des Gültigkeitsbereiches der getroffenen Modellannahmen notwendig (Gujer, 1989). Die folgenden zwei Beispiele verdeutlichen diese Problematik:

#### **Beispiel: Probenahme Zulaufkanal**

Ein Probenahmegerät im Zulaufkanal saugt am Kanalboden an und nicht aus einer voll-durchmischten Probenahmestelle. Die Modellannahme, dass der Probenahmeort repräsentativ ist für den gesamten Abwasserstofffluss trifft infolge der inhomogenen Verteilung von Feststoffen über den Kanalquerschnitt nicht zu. Es entsteht ein Repräsentativitätsfehler für die Messung von partikulären Stoffen im Abwasser.

#### **Beispiel: TSS-Konzentration Überschussschlamm**

Die TSS-Konzentration im Rücklaufschlamm weist infolge der im Tagesverlauf variierenden hydraulischen Belastung des Nachklärbeckens grosse Schwankungen über den Tag auf (Abb. 3.2). Wird der Überschussschlamm im Tagesverlauf kontinuierlich aus dem Rücklaufschlamm abgezogen und die Feststoffkonzentration des Überschussschlammes nur aufgrund einer Stichprobe im Rücklaufschlamm am Morgen des Analysetages bestimmt, so kann ein Repräsentativitätsfehler entstehen. Die Modellannahme einer nur zufällig variierenden TSS-Konzentration im Rücklaufschlamm trifft nicht zu.

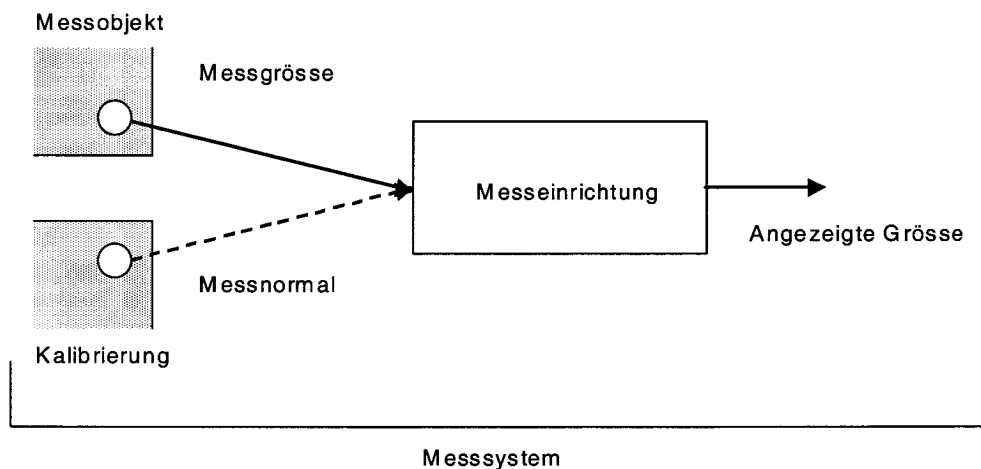


**Abb. 3.2:** Vergleich von Tagesmittelwerten und Momentanwerten der TSS-Konzentration im Rücklaufschlamm (Nachklärbecken mit Kettenräumern).

Würde im betrachteten Beispiel die TSS-Konzentration des Überschussschlammes mit einer morgens um 08<sup>00</sup>h gezogenen Stichprobe bestimmt, so würde der gesuchte Tagesmittelwert der Feststoffkonzentration im Mittel über die 15 Tage um 17% unterschätzt. Diese systematische Messabweichung führt zu einer Überschätzung des Schlammalters.

### 3.1 Messsysteme

Ein **Messsystem** umfasst die eigentliche Messeinrichtung, die Kalibrierung einschliesslich der Teile des Messobjektes, die durch den Messvorgang beeinflusst werden. In Abb. 3.3 ist ein solches Messsystem schematisch dargestellt (Hemmi und Profos, 1997). Durch die Kalibrierung wird eine quantitativ beschreibbare Beziehung hergestellt zwischen dem Messsignal für die analysierte Messgrösse und einem Messnormal (z.B. Referenzmaterial, siehe Tab. 3.2).



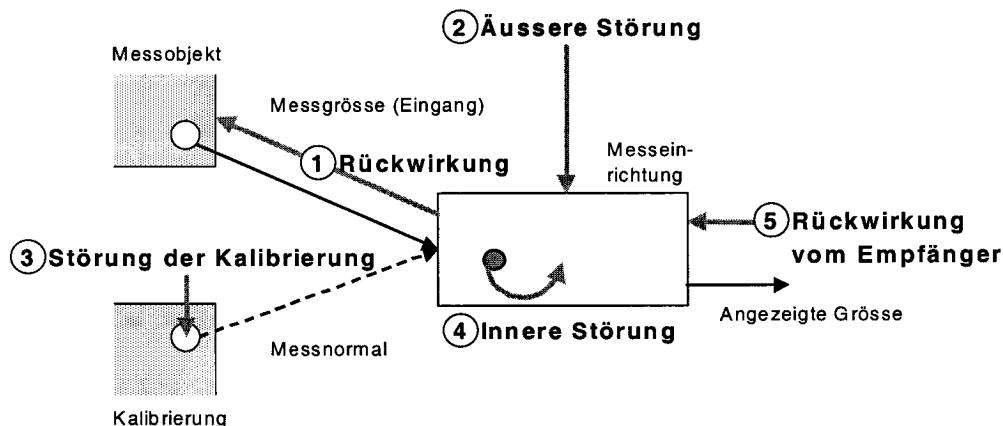
**Abb. 3.3:** Idealisiertes Blockschaema eines Messsystems (nach Hemmi und Profos, 1997)



**Tab. 3.2:** Einzelne Begriffe der Messtechnik (DIN, 1994; Hemmi und Profos, 1997)

Messobjekt	Entspricht demjenigen Teil eines physischen Systems, der Träger der Messgrösse ist.
Messgrösse	Entspricht der physikalischen Grösse, die durch die Messung erfasst werden soll: z.B. Länge, Temperatur etc.
Messnormal	Massverkörperung oder Referenzmaterial zum Zweck, eine Einheit oder Grössenwerte festzulegen, zu verkörpern, zu bewahren oder zu reproduzieren (z.B. 1-kg-Massenormal).
Messsignal	Grösse, die die Messgrösse repräsentiert und mit der sie durch eine Funktion verbunden ist (z.B. Niveaumessung im Kanal als Messsignal für den Durchfluss).
Messwert	Entspricht dem gemessenen Wert einer Messgrösse, dargestellt als Produkt aus Zahl und Einheit.
Messergebnis	Einer Messgrösse zugeordneter, durch die Messung gewonnener Wert. Das Messergebnis kann auch aus mehreren Messwerten mit Hilfe einer mathematischen Beziehung erhalten werden.
Messeinrichtung	Sie umfasst die zum Zweck der Messung benutzten Gerätebausteine: z.B. Sensoren, Verstärker, Auswerte- und Ausgabegeräte
Messsystem	Es umfasst neben der Messeinrichtung auch die Teile des Messobjektes, welche den Messvorgang beeinflussen.

Für die Beurteilung von Messergebnissen ist die Kenntnis möglicher Fehlerursachen von zentraler Bedeutung. Eine schematische Darstellung einzelner möglicher Fehlereinflüsse auf ein Messsystem zeigt Abb. 3.4. Anhand von Beispielen aus dem Gebiet der Messtechnik auf Abwasserreinigungsanlagen werden die einzelnen Effekte verdeutlicht.

**Abb. 3.4:** Blockschema eines fehlerbehafteten Messsystems (modifiziert nach Hemmi und Profos, 1997)

### 1. Rückwirkung der Messeinrichtung auf das Messobjekt

Ein Messflügel zur Geschwindigkeitsmessung in einem Abwasserkanal führt zu einer Störung des Strömungszustandes, so dass eine Rückwirkung der Messeinrichtung auf das Messobjekt vorliegt (Uhl, 1993).

## 2. Äussere Störung der Messeinrichtung

Eine Störung der photometrischen Analyse eines bestimmten Elementes oder einer Verbindung durch Trübung oder Eigenfärbung der analysierten Probe stellt eine dem Messsignal superponierte äussere Störung dar.

## 3. Störung des Kalibrierprozesses

Eine Verschmutzung von Referenzmaterialien, welche zur Kalibrierung der Messeinrichtung verwendet werden, stellt eine Störung des Kalibrierprozesses dar.

## 4. Innere Störung der Messeinrichtung

Die Veränderung der chemischen Eigenschaften des Elektrolyten einer membranbedeckten Sauerstoffsonde führt zu einer Veränderung der Messeinrichtung.

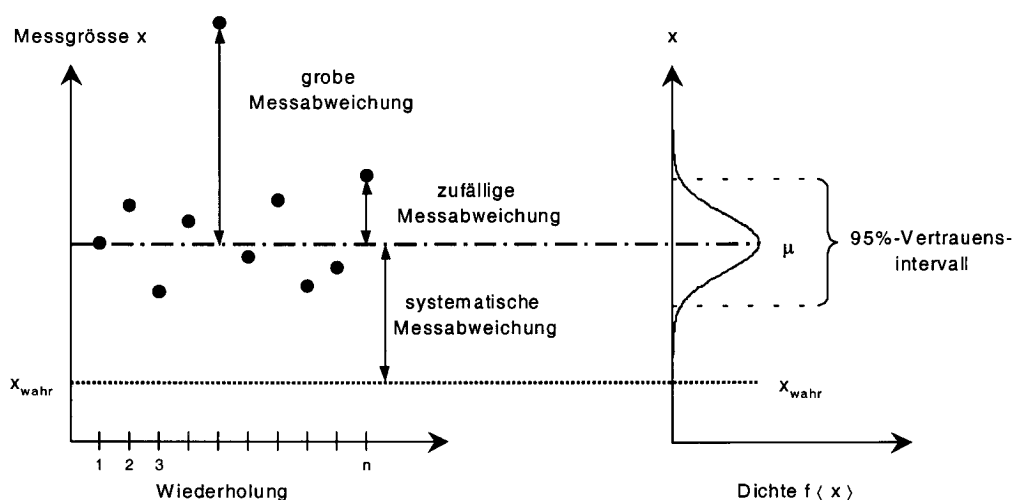
## 5. Rückwirkung vom Empfänger

Ein Kurzschluss kann neben einer Störung des Messprozesses zu einem Ausfall des Messsignals führen.

## 3.2 Messunsicherheit

Eigentlich möchte man mit einer Messung den wahren Wert einer Messgrösse ermitteln. Dieser Wert kann jedoch nie exakt ermittelt, sondern nur näherungsweise bestimmt werden (ISO, 1995). Deshalb wird das Ziel einer Messung nach den Empfehlungen des Comité International des Poids et Mesures (CIPM) als bester Schätzwert für den wahren Wert angegeben (engl. *best estimate of "true" value*). Betrachtet man Messergebnisse, so können diese infolge verschiedener Arten von Messabweichungen<sup>2</sup> vom wahren Wert abweichen (Abb. 3.5).

- Grobe Messabweichungen (engl. *gross errors*)
- Zufällige Messabweichungen (engl. *random errors*)
- Systematische Messabweichungen (engl. *bias, systematic errors*)

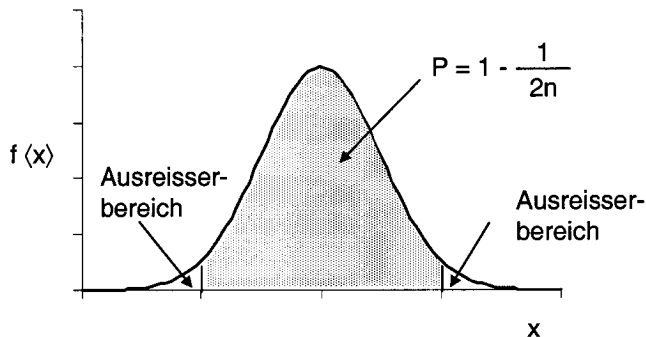


**Abb. 3.5:** Zufällige, systematische und grobe Messabweichungen (modifiziert nach Uhl, 1993).

<sup>2</sup>Anstelle der früheren Bezeichnung "Fehler" wird heute in der Fachliteratur der Messtechnik die Bezeichnung "Messabweichung" verwendet (DIN 1319-3, 1983).

### 3.2.1 Grobe Messabweichungen

Sie entsprechen Messabweichungen, welche z.B. durch Irrtum, Fehlüberlegung, Missverständnis bei der Bedienung von Messeinrichtungen, Rechen- und Vorzeichenfehler entstehen (siehe Abb. 3.5). Diese Art von Messabweichungen muss vor der eigentlichen Unsicherheitsanalyse durch Kontrollen der Arbeitsabläufe vermieden werden. In der Unsicherheitsangabe eines Messergebnisses können und sollen keine Anteile grober Messabweichungen berücksichtigt werden (Gränicher, 1994). Das Chauvenet-Kriterium stellt eine statistische Methode für die Identifizierung von Ausreißern dar (Coleman und Steele, 1998). Das Kriterium gibt unter der Annahme einer normalverteilten Grundgesamtheit Verwerfungsbereiche für Ausreißer in Funktion der Anzahl Messwerte  $n$  an (Abb. 3.6). Dabei wird für jeden einzelnen Messwert  $x_i$  der Stichprobe  $x_1, x_2, \dots, x_n$  die dimensionslose Grösse  $\tau_i$  berechnet (Gl. 3.2).



(3.2) **Abb. 3.6:** Graphische Darstellung des Ausreisserkriteriums von Chauvenet (Coleman und Steele, 1998).

$$\text{mit } \bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad \text{und} \quad \hat{\sigma}^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}$$

Der  $i$ -te Messwert wird als Ausreisser verworfen wenn

$$\tau_i \geq \tau_{krit} \tag{3.3}$$

Die kritischen Werte  $\tau_{krit}$  nehmen in Funktion der Anzahl Messwerte  $n$  zu, da die mit dem Annahmehbereich korrespondierende Fläche unter der Dichte immer einer Wahrscheinlichkeit  $P = 1 - 1/(2n)$  entspricht (siehe Abb. 3.6 und Tab. 3.3).

**Tab. 3.3:** Kritische Werte  $\tau_{krit}$  für das Chauvenet-Kriterium in Funktion der Anzahl Messwerte  $n$  (Coleman und Steele, 1998).

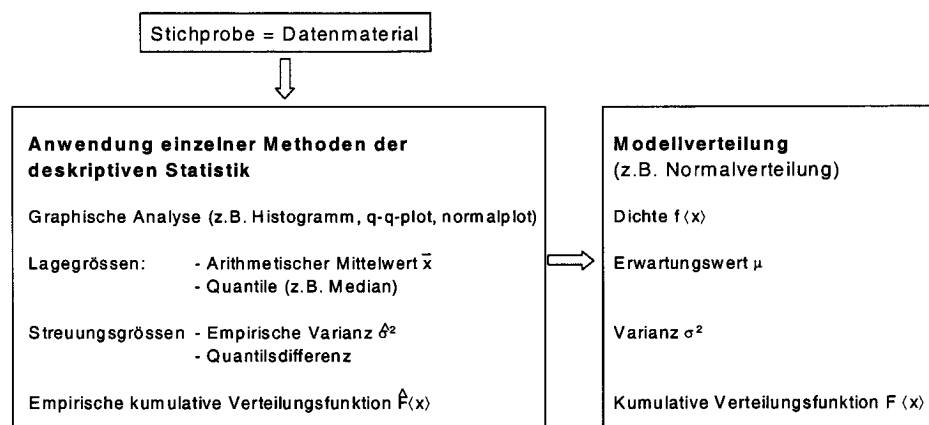
Anzahl Messwerte $n$	$\tau_{krit}$	Anzahl Messwerte $n$	$\tau_{krit}$	Anzahl Messwerte $n$	$\tau_{krit}$
3	1.38	9	1.91	100	2.81
4	1.54	10	1.96	300	3.14
5	1.65	15	2.13	500	3.29
6	1.73	20	2.24	1000	3.48
7	1.80	25	2.33		
8	1.87	50	2.57		

### 3.2.2 Zufällige Messabweichungen

Zufällige Messabweichungen entstehen durch nicht beherrschbare, nicht einseitig gerichtete Einflüsse auf die Messgrösse. Bei wiederholter Messung unter konstant gehaltenen Versuchsbedingungen entsprechen sie nach Betrag und Vorzeichen statistisch streuenden Abweichungen der einzelnen Messwerte  $x$  um den Erwartungswert der Grundgesamtheit (Abb. 3.5). Wird für die Abbildung der Grundgesamtheit ein Modell einer Verteilungsfunktion gewählt, so entsprechen die Messwerte  $x$  Realisierungen der Zufallsvariablen  $X$ .

#### Stichprobe und Grundgesamtheit

Wenn man ein Experiment unter konstant gehaltenen Randbedingungen durchführt, bilden die erhaltenen Resultate nur eine Teilmenge aus der Grundgesamtheit (=alle möglichen Wiederholungen einer Messung). Diese Teilmenge nennt man Stichprobe (Gränicher, 1994). Auf der Analyse der Stichprobe bauen die Methoden der deskriptiven Statistik auf (Abb. 3.7).



**Abb. 3.7:** Zusammenhang zwischen den Methoden der deskriptiven Statistik und Modellverteilungen für Zufallsvariablen.

Dabei analysiert man mit einer graphischen Analyse die stochastischen Eigenschaften des Datenmaterials. Zusätzlich werden meist Kenngrößen für die Lage und das Streuverhalten der Stichprobe berechnet. Basierend auf den Analysen der deskriptiven Statistik wählt man eine Modellverteilung, um die Grundgesamtheit der beobachteten Stichprobe mathematisch zu beschreiben und die Methoden der Wahrscheinlichkeitslehre nutzen zu können. Die notwendigen Schätzungen für die Modellparameter können identisch sein mit berechneten Kenngrößen der deskriptiven Statistik (z.B. arithmetischer Mittelwert als Schätzung für den Erwartungswert einer normalverteilten Zufallsvariable).

#### Beschreibung eindimensionaler Stichproben

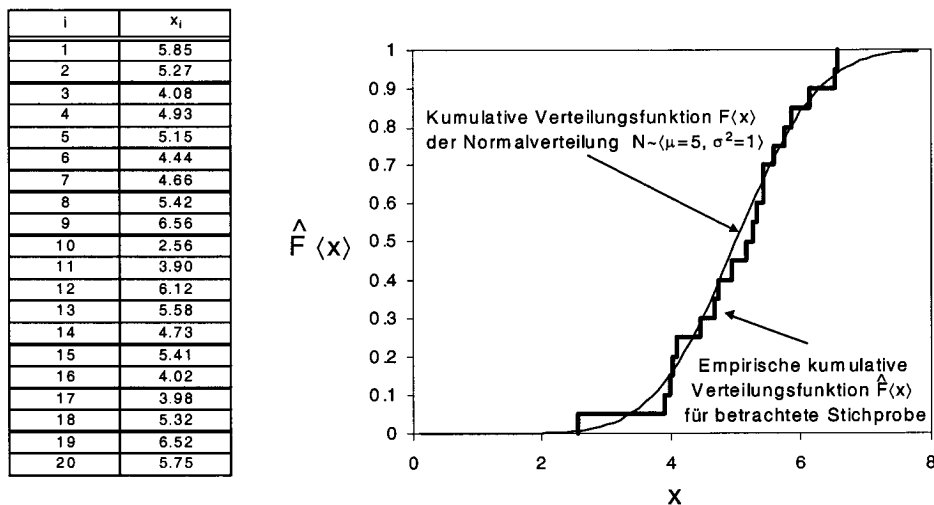
Eine eindimensionale Stichprobe umfasst die  $n$ -fache Analyse einer Messgrösse  $x$  unter konstant gehaltenen Versuchsbedingungen:

$$x_1, x_2, \dots, x_n \quad (3.4)$$

Mit der graphischen Analyse der Stichprobe (z.B. Histogramm, Boxplot, siehe Stahel, 1995) wird die Verteilungsform des Datenmaterials beurteilt. Die empirische kumulative Verteilungsfunktion  $\hat{F}(x)$  (Stahel, 1995) ist für die im Kapitel 6 gezeigte Methode zur Analyse von Routinedaten kommunaler Kläranlagen von Bedeutung.

$$\hat{F}(x) = \frac{1}{n} \{ i \mid x_i \leq x \} \quad (3.5)$$

In Abb. 3.8 wurde die empirische kumulative Verteilungsfunktion für das Beispiel einer simulierten normalverteilten Stichprobe dargestellt ( $X \sim \mathcal{N}(\mu = 5, \sigma^2 = 1)$ ).



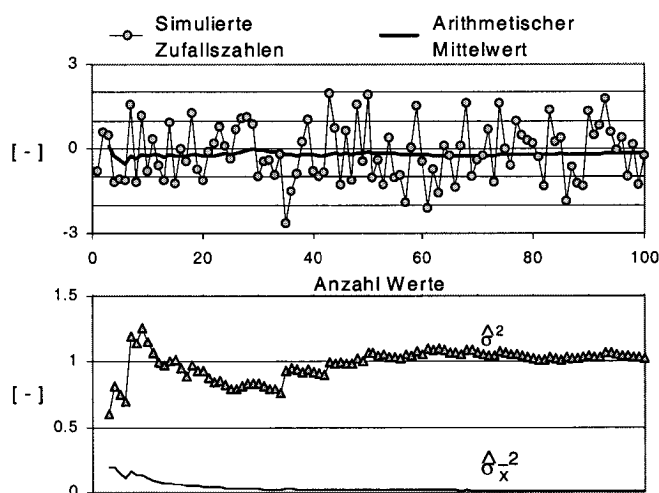
**Abb. 3.8:** Beispiel einer empirischen kumulativen Verteilungsfunktion

Die bekannteste Kenngröße für die Lage einer Stichprobe ist der arithmetische Mittelwert  $\bar{x}$  (Gl. 3.6):

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (3.6)$$

Als Kennzahl für die Streuungseigenschaften einer Stichprobe wird meist die empirische Varianz  $\hat{\sigma}^2$  und die daraus abgeleitete Standardabweichung  $\hat{\sigma}$  berechnet (Gl. 3.7):

$$\hat{\sigma}^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1} \quad \hat{\sigma} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}} \quad (3.7)$$



**Abb. 3.9:** Vergleich der empirischen Varianz der Stichprobe  $\hat{\sigma}^2$  mit der Varianz des arithmetischen Mittelwertes  $\hat{\sigma}_{\bar{x}}^2$  für unterschiedliche Anzahl simulierter standardnormalverteilter Zufallszahlen ( $\mu = 0$  und  $\sigma^2 = 1$ ).

Die empirische Varianz einer Stichprobe nähert sich mit zunehmender Anzahl Wiederholungen  $n$  an die Varianz der Grundgesamtheit an. Die Varianz des arithmetischen Mittelwertes einer Stichprobe  $\hat{\sigma}_{\bar{x}}^2$  wird mit zunehmender Stichprobengröße um den Faktor  $1/n$  kleiner (Gl. 3.8 und Abb. 3.9). Diese Möglichkeit der Dämpfung der Varianz des arithmetischen Mittelwertes ist von grosser Bedeutung für den Entwurf von Experimenten.

$$\hat{\sigma}_{\bar{x}}^2 = \frac{\hat{\sigma}^2}{n} = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n \cdot (n-1)} \quad (3.8)$$

### Mathematische Beschreibung der Normalverteilung

Für Messdaten, welche durch viele kleine Zufallseinflüsse verfälscht werden, ist aufgrund des zentralen Grenzwertsatzes die Normalverteilung ein gutes Modell<sup>3</sup> zur Beschreibung der zufälligen Messabweichungen (Stahel, 1995). Die Dichte einer normalverteilten Zufallsvariable mit Erwartungswert  $\mu$  und Varianz  $\sigma^2$  ist (Gl. 3.9):

$$f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x-\mu}{\sigma}\right)^2} \quad (3.9)$$

$$P(X \leq x) = F(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^x e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x-\mu}{\sigma}\right)^2} dx \quad (3.10)$$

Die kumulative Verteilungsfunktion der Normalverteilung (Gl. 3.10) erlaubt die Berechnung von Wahrscheinlichkeiten. Die Wahrscheinlichkeit, dass die Zufallsvariable  $X$  kleiner oder gleich einem bestimmten Wert  $x$  ist, wurde in Abb. 3.10 dargestellt. Um das Integral in Gl. 3.10 nicht für jede betrachtete Parameterkombination von  $\mu$  und  $\sigma^2$  neu berechnen zu müssen, wertet man meistens die transformierte Zufallsvariable  $Z$  aus (Gl. 3.11). Sie ist standardnormalverteilt mit Erwartungswert  $\mu = 0$  und Varianz  $\sigma^2 = 1$ .

$$Z = \frac{X - \mu}{\sigma} \quad (3.11)$$

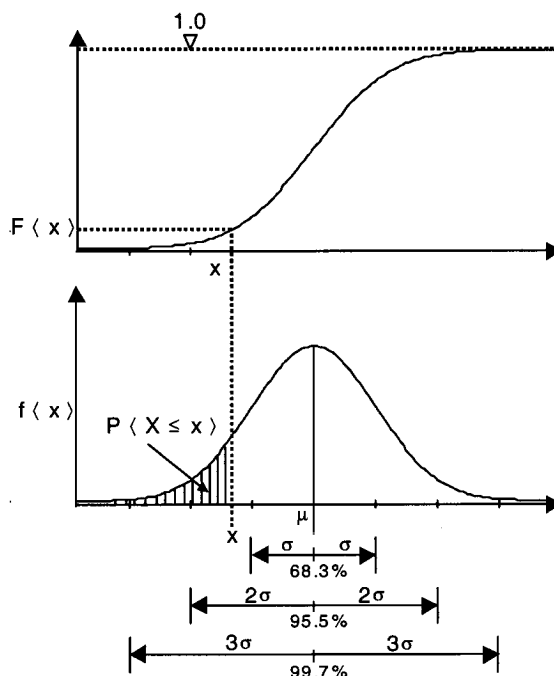


Abb. 3.10: Dichte und kumulative Verteilungsfunktion der Normalverteilung.

<sup>3</sup>Diese Annahme kann durch Modellangepasstests (z.B.  $\chi^2$ -Test, Kolmogorov-Smirnov-Test, siehe Kreyszig 1979) oder graphische Methoden (z.B. normalplot, siehe Stahel 1995) überprüft werden.

Die gesuchte Wahrscheinlichkeit  $P\langle X \leq x \rangle$  wird dann:

$$P\langle X \leq x \rangle = P\langle Z \leq \underbrace{\frac{x - \mu}{\sigma}}_z \rangle = \Phi\langle \underbrace{\frac{x - \mu}{\sigma}}_z \rangle \quad (3.12)$$

Mit  $\Phi$  = Kumulative Verteilungsfunktion der Standardnormalverteilung

Die gesuchte Wahrscheinlichkeit wird aus den tabellierten Wertepaaren  $[z, \Phi(z)]$  abgeleitet. Basierend auf Gl. 3.12 können nun Vertrauensintervalle angegeben werden, welche mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit  $P$  eine zukünftige Realisierung der Zufallsvariablen  $X$  enthalten (siehe auch Abb. 3.10).

$$P\langle \mu - \sigma \leq X \leq \mu + \sigma \rangle = 0.683 \quad (3.13)$$

$$P\langle \mu - 2\sigma \leq X \leq \mu + 2\sigma \rangle = 0.955 \quad (3.14)$$

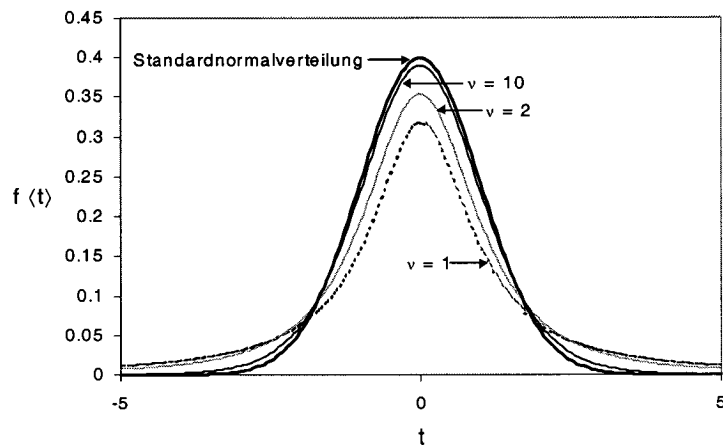
$$P\langle \mu - 3\sigma \leq X \leq \mu + 3\sigma \rangle = 0.997 \quad (3.15)$$

### Stichproben aus einer normalverteilten Grundgesamtheit

Die Ausführungen des vorherigen Abschnittes beziehen sich auf den theoretischen Zustand einer exakten Normalverteilung mit bekannter Varianz  $\sigma^2$ . Meist ist die Varianz nicht bekannt. Als Schätzung für diesen Modellparameter wird aus  $n$  Realisierungen der Stichprobe die empirische Varianz  $\hat{\sigma}^2$  berechnet (Gl. 3.7). Als Schätzung für den Erwartungswert wird der arithmetische Mittelwert  $\bar{x}$  nach Gl. 3.6 berechnet.

Die Schätzung der Varianz aus den Daten hat jedoch zur Folge, dass die Zufallsvariable  $X$  nicht mehr genau normalverteilt ist. Sie gehorcht einer sogenannten t-Verteilung. Die Breite dieser Verteilungsform ist abhängig von der Anzahl  $n$  Realisierungen in der Stichprobe (Abb. 3.11). Mit zunehmender Anzahl Realisierungen nähert sich die t-Verteilung der Normalverteilung an. Mit Hilfe der t-Verteilung ist es nun möglich die zufällige Unsicherheit eines Messresultates anzugeben, welches aus der  $n$ -fachen Analyse einer Messgröße gewonnen wurde.

Sie entspricht der Breite eines zweiseitigen 95%-Vertrauensintervalles des arithmetischen Mittelwertes  $\bar{x}$  (Gl. 3.16). Dieses enthält mit einer Wahrscheinlichkeit  $P = 0.95$  den Erwartungswert der Grundgesamtheit.



**Abb. 3.11:** Vergleich von t-Verteilungen mit verschiedenen Freiheitsgraden  $\nu = n - 1$  mit der Standardnormalverteilung (Stahel, 1995).

$$P \left\langle \bar{x} - q_{0.975}^{\nu=n-1} \cdot \sqrt{\frac{\hat{\sigma}^2}{n}} \leq \mu \leq \bar{x} + q_{0.975}^{\nu=n-1} \cdot \sqrt{\frac{\hat{\sigma}^2}{n}} \right\rangle = 0.95 \quad (3.16)$$

$q_{0.975}^{\nu=n-1}$  = 97.5%-Quantil der t-Verteilung mit  $\nu=n-1$  Freiheitsgraden, siehe Anhang B

### Präzision, Wiederholpräzision, Vergleichspräzision

In der analytischen Qualitätssicherung entspricht die Quantifizierung zufälliger Messabweichungen der Analyse der Präzisionseigenschaften eines Messverfahrens (siehe Abb. 4.12, Seite 44).

**Präzision** Das Ausmass gegenseitiger Annäherung zwischen unabhängigen Ermittlungsergebnissen, die unter festgelegten Bedingungen gewonnen wurden (DIN/ISO 5725-1, 1997-11).

Entscheidend für diese Analyse sind die Randbedingungen unter welchen die Messungen durchgeführt wurden. Es werden zwei verschiedene Fälle unterschieden:

Wiederholbedingungen	Vergleichsbedingungen
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Gleiche analysierende Person</li> <li>• Gleiche Versuchsbedingungen (dasselbe Messgerät, dasselbe Labor)</li> <li>• Messungen mehrmals innert kurzer Zeitabstände</li> </ul> <p>→ Wiederholpräzision (<i>engl. repeatability</i>)</p> <p>→ Wiederholstandardabweichung (Berechnung aus Ringversuch, siehe DIN/ISO 5725-Teil 2, 1990)</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Verschiedene analysierende Personen</li> <li>• Verschiedene Versuchsbedingungen (verschiedene Messgeräte, verschiedene Labors)</li> <li>• Messungen zu verschiedenen Zeitpunkten</li> </ul> <p>→ Vergleichspräzision (<i>engl. reproducibility</i>)</p> <p>→ Vergleichsstandardabweichung (Berechnung aus Ringversuch, siehe DIN/ISO 5725-Teil 2, 1990)</p>

Die Planung, Durchführung und Auswertung von Ringversuchen zur Ermittlung von Präzisionseigenschaften wird ausführlich bei Cheeseman und Wilson (1978), ISO/DIS 5725-2 (1990) und Funk et al. (1992) beschrieben. In Kap. 4.2 sind die Methoden zur Quantifizierung der Präzisionseigenschaften bei der Routineanalytik dargestellt. Die Wiederholstandardabweichung (*engl. repeatability*) für On-line-Messeinrichtungen kann nach ISO/CD 15839 (1999) auch aus mindestens 6 unabhängigen Mehrfachanalysen einer Probe nach Gl. 3.7 berechnet werden. Um die Präzisionseigenschaften über den ganzen Bereich zu analysieren, wird vorgeschlagen diese Versuche in einem tiefen und hohen Konzentrationsbereich durchzuführen (siehe auch Kap. 4.3).



### 3.2.3 Systematische Messabweichungen

Systematische Messabweichung Differenz zwischen dem Erwartungswert der Messergebnisse und einem anerkannten Bezugswert (DIN/ISO 5725-1, 1997-11).

Da der wahre Wert nie bestimmt werden kann, entspricht der anerkannte Bezugswert dem auf Seite 15 erwähnten besten Schätzwert für den wahren Wert. Die zentrale Eigenschaft von systematischen Messabweichungen ist ihr deterministischer Charakter, sie sind einer eindeutigen Ursache-Wirkung-Beziehung unterworfen (Hart et al., 1997). Diese führt zu einer nach Betrag und Vorzeichen definierten "Verfälschung" des Messergebnisses. Man unterscheidet zwei verschiedene Fälle:

1. Zeitunabhängige systematische Messabweichungen, welche konstant sind oder von der Messgröße abhängen (siehe Abb. 3.12).
2. Zeitlich variierende systematische Abweichungen (z.B. Drift, Abb. 4.26, Seite 74)

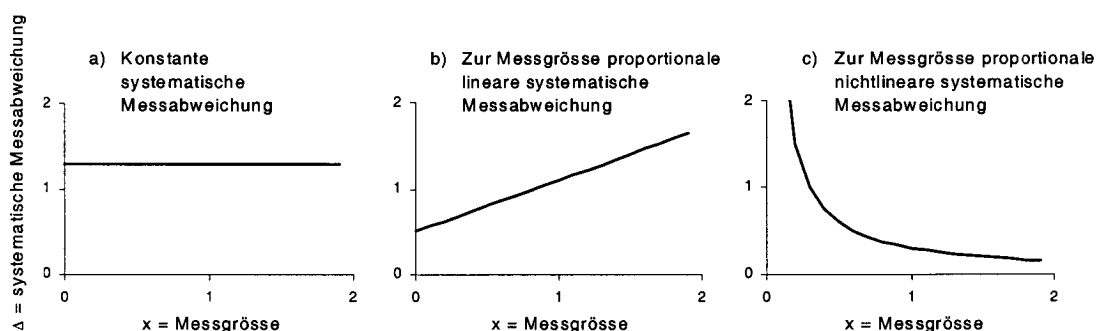


Abb. 3.12: Drei Arten zeitlich unabhängiger systematischer Abweichungen.

### Identifizierung systematischer Messabweichungen

Systematische Messabweichungen können durch eine Wiederholung der Einzelmessung weder erkannt noch eliminiert werden. Für eine Identifizierung und Korrektur muss eine redundante Informationsgrundlage vorliegen. Dies bedeutet, dass neben der eigentlichen Messung zusätzliche Information über die Messgröße oder den Messprozess verfügbar sein muss. Durch den Vergleich der Messresultate mit zusätzlicher Information kann beurteilt werden, ob signifikante Abweichungen (=systematische Messabweichungen) auftreten. Für die Analyse von Kläranlagendaten stehen die in Abb. 3.13 aufgezeigten Methoden zur Verfügung, welche anhand der folgenden Beispiele verdeutlicht werden.

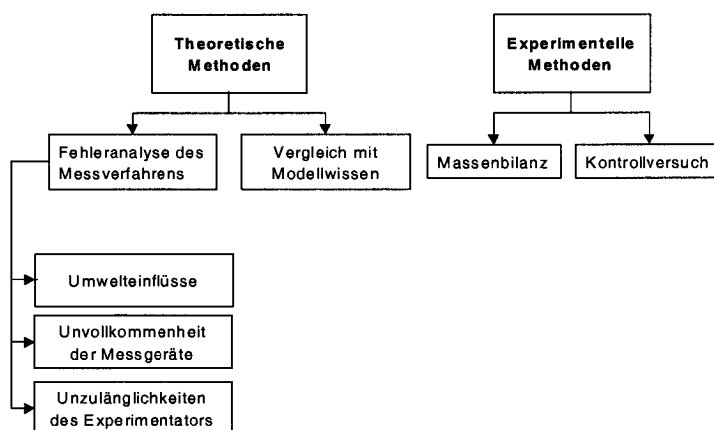


Abb. 3.13: Methoden zur Identifizierung systematischer Messabweichungen (nach Hart et al., 1997).

### Fehleranalyse des Messverfahrens

Ein Vergleich des verwendeten Messverfahrens mit den theoretischen Grundlagen, genormten Standardverfahren oder Literaturangaben kann die Identifizierung von systematischen Fehlerursachen ermöglichen (z.B. Kaufmann und Volkart, 2001).

Beispiel: Kontrolle der Einbauvorschriften für Venturikanäle (Beruhigungsstrecke, Sohlengefälle, Abmessungen, Anordnung der Messstelle für die Oberwassertiefe)

Vorteil	Nachteile
Viele Fehlereinflüsse kostengünstig kontrollierbar, da keine Zusatzmessungen notwendig	Meist nur qualitative Aussagen möglich  Grundlagen für theoretische Beurteilung nicht immer vorhanden (z.B. Kalibrierkurven, Baupläne etc.)

### Vergleich mit Modellwissen

Man vergleicht die Messwerte mit Werten, welche aufgrund von Modellwissen berechnet wurden. Um systematische Abweichungen mit statistischen Methoden beurteilen zu können, muss die Unsicherheit des Modelles und der Modelleingangsgrößen in die Berechnung des Modellresultates miteinbezogen werden (Beck 1989 und 1999; Vanrolleghem und Keesman, 1996; Coleman und Steele, 1999; Omlin und Reichert 1999; Rousseau et al., 2001).

Beispiel: Beurteilung der Nitratablaufkonzentrationen einer ARA aufgrund von Modellrechnungen (z.B. ASM No. 3, Gujer et al. 1999).

Vorteil	Nachteil
Keine Zusatzmessung notwendig	Aufgrund der zusätzlich zu berücksichtigenden Modellunsicherheit kann die Unsicherheit der Modellresultate derart gross werden, dass die Identifizierungsmöglichkeiten systematischer Messabweichungen stark eingeschränkt sind.

### Massenbilanz

Sind bei Stoffen, welche einem Erhaltungssatz unterworfen sind (z.B. chemische Elemente) überbestimmte Massenbilanzen formulierbar, so können diese zur Plausibilitätsanalyse von Datensätzen genutzt werden (Gujer, 1989; Schweighofer, 1994; Barker und Dold, 1995; Svardal et al., 1998; Nowak et al., 1999; Nowak, 2000). Aufgrund des geltenden Massenerhaltungsgesetzes muss die Differenz zwischen In- und Outputstoffflüssen unter stationären Bedingungen Null sein. Ist dies nicht der Fall, so liegt zumindest eine systematische Messabweichung vor. Verschiedene Autoren kombinierten die Massenbilanzen mit statistischen Methoden. Ein auf den Methoden der Ausgleichsrechnung basierender Ansatz für redundante Datensätze zeigten van der Heijden et al. (1994) und Meijer et al. (2001).

Beispiel: Eine überbestimmte Phosphorbilanz über das Teilsystem "Belebungs- und Nachklärbecken" kann bei einer Anlage mit erhöhter Phosphorelimination zur Kontrolle der Stoffflüsse im Überschussschlamm und im Zulauf zur biologischen Stufe dienen.

Vorteile	Nachteile
<p>Es sind quantitative Aussagen über systematische Messabweichungen möglich.</p> <p>Meistens sind zusätzlich zu Messprogrammen, welche zur Erhebung von Grundlagendaten für Planungsaufgaben dienen, nur wenige zusätzliche Messungen zur Formulierung von redundanten Massenbilanzen erforderlich.</p>	<p>Bei ARA-Datensätzen ist häufig keine redundante Datengrundlage vorhanden. Die zusätzliche Berücksichtigung von Modellannahmen bedingt Methoden, welche die Unsicherheit dieser Annahmen miteinbeziehen.</p> <p>Da bei Massenbilanzen mehrere In- und Outputgrößen miteinander verglichen werden, können sich verschiedene systematische Messabweichungen so überlagern, dass kein signifikant von Null abweichender Widerspruch entsteht.</p>

**Kontrollversuch**

Mit einer anderen Messmethode, welche als unbeeinflusst durch systematische Messfehler angenommen wird, können systematische Messabweichungen identifiziert werden. Neben dem Vergleich mit anderen Messmethoden werden in Kontrollversuchen auch Referenzmaterialien analysiert, welche zu genau definierten Sollwerten führen sollten.

Beispiel: Ein Aufstockversuch mit einer definierten Referenzlösung kann zur Kontrolle von Matrixeffekten bei chemischen Analyseverfahren ausgenutzt werden.

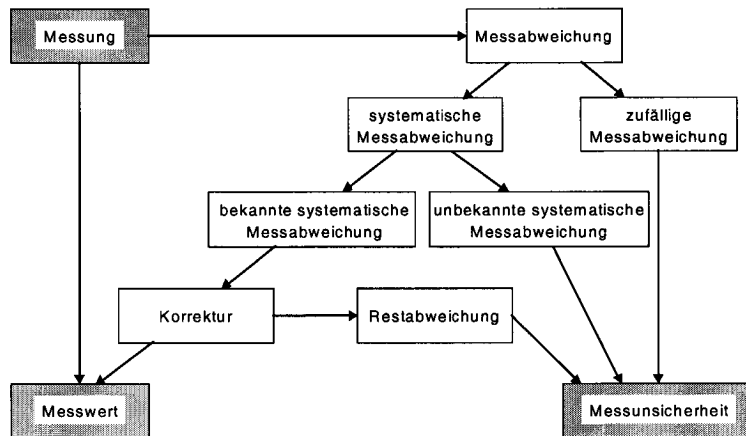
Die Auswertung dieser Versuche erfolgt meistens mit den Test-Methoden der schliessenden Statistik (Stahel, 1995, Montgomery, 1996). Eine kontinuierliche Kontrolle mit Referenzmaterialien oder Kontrollmethoden wird in der analytischen Qualitätssicherung mit Qualitätsregelkarten durchgeführt (Funk et al. 1992; APHA, 1995; Ryan, 2000).

Den Einsatz von Qualitätsregelkarten als Instrument zur Qualitätssicherung von Betriebsgrößen und Analytik zeigen Berthouex und Hunter (1975) und Häck et al. (1999).

Vorteile	Nachteile
<p>Es sind quantitative Aussagen über systematische Messabweichungen möglich.</p> <p>Einzelne Fehlerursachen können mit Zusatzversuchen gezielt untersucht werden.</p>	<p>Es sind zusätzliche Messungen notwendig.</p> <p>Infolge der häufig sehr grossen Anzahl von Fehlerursachen kann der messtechnische und finanzielle Aufwand sehr gross werden.</p> <p>Die zufällige und systematische Unsicherheit der Kontrollmethode kann die Aussagekraft der Versuche erheblich beeinträchtigen.</p>

**3.2.4 Kombinierte Unsicherheit von Messergebnissen**

Die kombinierte Unsicherheit eines Messergebnisses berücksichtigt sowohl zufällige wie auch systematische Abweichungen. Nach den Empfehlungen des CIPM (= Comité International des Poids et Mesures) sollten Messwerte für erkannte systematische Abweichungen korrigiert werden. Das vorgeschlagene Konzept zur Ermittlung der kombinierten Messunsicherheit eines Messergebnisses umfasst die zufällige Unsicherheit sowie die Unsicherheit von Korrekturen für systematische Abweichungen (Abb. 3.14).



**Abb. 3.14:** Ermittlung der kombinierten Messunsicherheit nach den Empfehlungen des CIPM (Abbildung aus EMPA 1998, Konzept nach ISO 1995).

Bei der Ermittlung der kombinierten Unsicherheit wird unterschieden zwischen:

- a.) Mit statistischen Methoden berechneten Unsicherheiten
- b.) Nichtstatistischer Ermittlung von Unsicherheiten

**Statistische Ermittlung von Unsicherheiten**

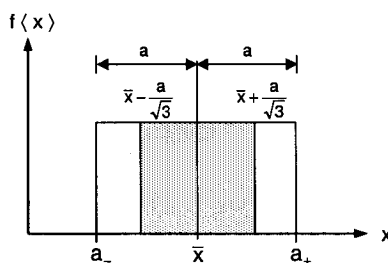
Basierend auf den Seite 18 beschriebenen Methoden der deskriptiven Statistik werden für alle experimentell untersuchten  $j = 1, 2, \dots, m$  Messgrößen die arithmetischen Mittelwerte  $\bar{x}_j$  (Gl. 3.6) und die empirischen Varianzen  $\hat{\sigma}_j^2$  berechnet (Gl. 3.7). Daraus können die Standardunsicherheiten  $u(\bar{x}_j)$  (ISO, 1995) nach Gl. 3.17 berechnet werden.

$$u(\bar{x}_j) = \sqrt{\frac{\hat{\sigma}_j^2}{n_j}} \tag{3.17}$$

mit  $n_j =$  Anzahl Wiederholungen der Messungen für die i-te Messgröße

**Nichtstatistische Ermittlung von Unsicherheiten**

Die Unsicherheit einer Größe, welche nicht mit mehrfach wiederholter Messung bestimmt wird (z.B. Korrekturfaktor, Modellannahme), wird durch die Annahme einer Modellverteilung abgebildet. Häufig kann für die Unsicherheit der betrachteten Größe ein Bereich zwischen der Untergrenze  $a_-$  und der Obergrenze  $a_+$  angegeben werden (Abb. 3.15).



**Abb. 3.15:** Uniforme Verteilung zur Beschreibung der Unsicherheit einer Größe (ISO, 1995).

Unter der Annahme, dass alle Grössen innerhalb der gewählten Grenzen die gleiche Wahrscheinlichkeit besitzen, kann eine uniforme Verteilungsform zur Beschreibung der Unsicherheit gewählt werden.  $\bar{x}_j$  und die Standardunsicherheit  $u(\bar{x}_j)$  können nach Gl. 3.18 und 3.19 berechnet werden:

$$\bar{x}_j = \frac{a_- + a_+}{2} \quad (3.18)$$

$$u(\bar{x}_j) = \sqrt{\frac{(a_- + a_+)^2}{12}} = \frac{a}{\sqrt{3}} \quad (3.19)$$

mit  $2a = |a_+ - a_-|$

Eine Alternative zur uniformen Verteilung stellt die Dreieckverteilung dar (Abb. 3.16). Im Gegensatz zur uniformen Verteilung wird dabei angenommen, dass Werte in der Mitte des gewählten Bereiches häufiger vorkommen als Werte in den Randbereichen.  $\bar{x}_j$  und die Standardunsicherheit  $u(\bar{x}_j)$  können nach Gl. 3.20 und 3.21 berechnet werden:

$$\bar{x}_j = \frac{a_- + a_+}{2} \quad (3.20)$$

$$u(\bar{x}_j) = \frac{a}{\sqrt{6}} \quad (3.21)$$

$$2a = |a_+ - a_-|$$

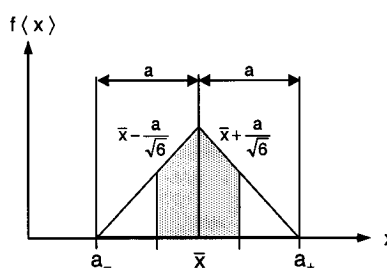


Abb. 3.16: Dreieckverteilung zur Beschreibung der Unsicherheit einer Grösse (ISO, 1995).

### Berechnung der kombinierten Messunsicherheit

Für die Zielgrösse  $y$ , welche eine Funktion  $g$  von  $j = 1, 2, \dots, m$  unkorrelierten Eingangsgrössen<sup>4</sup>  $x_1, x_2, \dots, x_m$  darstellt (Gl. 3.22)

$$y = g(x_1, x_2, \dots, x_m) \quad (3.22)$$

kann die kombinierte Varianz  $u_c^2(y)$  (Gl. 3.23) mit Hilfe des Unsicherheitsfortpflanzungsgesetzes<sup>5</sup> (ISO, 1995) aus den Varianzen resp. Standardunsicherheiten der einzelnen Eingangsgrössen berechnet werden.

$$u_c^2(y) = \sum_{j=1}^m \left( \frac{\partial g}{\partial x_j} \right)^2 \cdot u^2(x_j) \quad (3.23)$$

<sup>4</sup>Für korrelierte Eingangsgrössen siehe "Guide to the expression of uncertainty in measurement", Seite 21ff. (ISO, 1995).

<sup>5</sup>Entspricht dem Gausschen Fehlerfortpflanzungsgesetz

Untenstehend werden für den vereinfachten Fall von zwei unkorrelierten Eingangsgrößen  $x_1$  und  $x_2$  einige aus Gl. 3.23 abgeleitete Rechenregeln für Addition, Subtraktion, Multiplikation, Division und lineare Funktionen aufgeführt (Stahel, 1995).

$$\text{Addition: } y = x_1 + x_2 \quad \blacktriangleright \quad u_c^2(y) = u^2(x_1) + u^2(x_2) \quad (3.24)$$

$$\text{Subtraktion: } y = x_1 - x_2 \quad \blacktriangleright \quad u_c^2(y) = u^2(x_1) + u^2(x_2) \quad (3.25)$$

$$\text{Multiplikation: } y = x_1 \cdot x_2 \quad \blacktriangleright \quad u_c^2(y) \approx x_2^2 \cdot u^2(x_1) + x_1^2 \cdot u^2(x_2) \quad (3.26)$$

$$\text{Division: } y = \frac{x_1}{x_2} \quad \blacktriangleright \quad u_c^2(y) \approx \frac{1}{x_2^2} \cdot u^2(x_1) + \frac{x_1^2}{x_2^4} \cdot u^2(x_2) \quad (3.27)$$

$$\text{Lineare Funktion: } y = a + b \cdot x_1 \quad \blacktriangleright \quad u_c^2(y) = b^2 \cdot u^2(x_1) \quad (3.28)$$

Für die Multiplikation und Division können aufgrund der Annahme einer Linearisierung die Näherungsformeln (Gl. 3.26 und 3.27) für die kombinierte Varianz von  $y$  angegeben werden. Bei der Unsicherheitsfortpflanzung für lineare Funktionen fällt die additive Konstante  $a$  weg und die multiplikative Konstante  $b$  beeinflusst die Varianz quadratisch (Gl. 3.28).

Die obenstehenden Formeln gelten nicht nur für die Varianzen der einzelnen Messgrößen  $u(x_j)^2$ , sondern auch für die Varianzen der arithmetischen Mittelwerte  $u(\bar{x}_j)^2$ . Das beschriebene Unsicherheitsfortpflanzungsgesetz (Gl. 3.23) ermöglicht durch die Linearisierung auch für nichtlineare Funktionen die näherungsweise Berechnung der kombinierten Unsicherheit. Diese Näherung sollte für nichtlineare Funktionen jedoch mit Hilfe einer Monte-Carlo-Simulation überprüft werden (siehe z.B. Coleman und Steele, 1999).

### 3.3 Schlussfolgerungen

#### Messen und Messsysteme

- ▶ Jeder Messvorgang basiert auf Modellvorstellungen. Um repräsentative Messergebnisse für die untersuchten Prozesse zu erhalten, ist eine genaue Analyse des Gültigkeitsbereiches der getroffenen Modellannahmen notwendig.
- ▶ Messsysteme umfassen neben der eigentlichen Messeinrichtung auch Teile des analysierten physischen Systems (=Messobjekt). Ursachen von Messabweichungen können deshalb neben der Messeinrichtung auch vom analysierten Messobjekt verursacht werden.
- ▶ Da die Messeinrichtung auch das Messobjekt beeinflussen kann, sind Rückwirkungseffekte möglich. Dies hat zur Folge, dass das erhaltene Messergebnis nicht mehr repräsentativ ist für das Verhalten des untersuchten Messobjektes.

#### Grobe Messabweichungen

- ▶ Grobe Messabweichungen sollten durch Kontrolle des Ablaufs des Messprozesses vermieden werden und vor der eigentlichen Unsicherheitsanalyse mit einer Ausreiseranalyse (z.B. Chauvenet-Kriterium) identifiziert werden.

### Zufällige Messabweichungen

- ▶ Bei der Analyse zufälliger Messabweichungen muss unterschieden werden zwischen auf Daten basierenden Kenngrößen (z.B. arithmetischer Mittelwert und empirische Varianz) und Modellverteilungen zur Beschreibung der stochastischen Eigenschaften der Daten.
- ▶ Die zufällige Messunsicherheit eines arithmetischen Mittelwertes nimmt mit zunehmender Anzahl berücksichtigter Analysen ab.
- ▶ Die Angabe von Präzisionskenngrößen von Messverfahren sollte immer die Angaben der Randbedingungen umfassen (Wiederholpräzision = engl. *repeatability*, Vergleichspräzision = engl. *reproducibility*).

### Systematische Messabweichungen

- ▶ Der existierende wahre Wert kann nie exakt ermittelt werden. Deshalb wird man bei einer Messung immer nur den besten Schätzwert (engl. *best estimate of "true" value*) ermitteln können.
- ▶ Systematische Messabweichungen sollten wann immer möglich identifiziert und korrigiert werden. Für die Identifizierung systematischer Abweichungen muss eine redundante Informationsgrundlage vorliegen. Dies bedeutet, dass neben der eigentlichen Messung zusätzliche Information über den Messprozess oder die Messgröße vorhanden sein muss (z.B. überbestimmte Massenbilanz, Referenzmaterial).
- ▶ Die zufällige Unsicherheit der kontrollierten Messung und der Kontrollmethode schränken die Macht zur Identifizierung systematischer Messabweichungen ein.

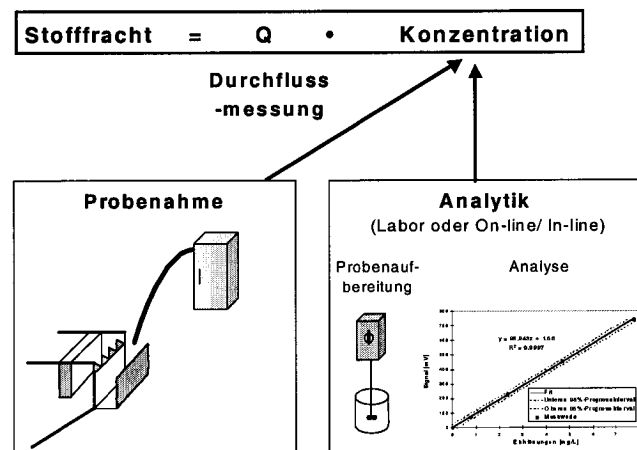
### Kombinierte Unsicherheit von Messergebnissen

- ▶ Die Unsicherheit von experimentell analysierten Messgrößen kann unter der Annahme einer symmetrischen Verteilungsform der Grundgesamtheit mit dem arithmetischen Mittelwert und der empirischen Varianz als Kenngrößen beschrieben werden.
- ▶ Für die Beschreibung der Unsicherheit von nicht experimentell analysierten Größen können Modellverteilungen (z.B. uniforme Verteilung oder Dreiecksverteilung) mit ihren Kenngrößen angenommen werden.
- ▶ Mit Hilfe des Unsicherheitsfortpflanzungsgesetzes (ISO, 1995) ist es möglich, sämtliche Unsicherheitsfaktoren bei einer Messung (sowohl zufällige als auch systematische Messabweichungen) in der Berechnung einer kombinierten Standardunsicherheit des Messergebnisses zu berücksichtigen.

## Kapitel 4

# Kontrolle der Probenahme, Analytik und Durchflussmessung

Bei der Ermittlung von Stofffrachten spielt neben der Durchflussmessung auch die Analytik und Probenahme eine zentrale Rolle (Abb. 4.1). In diesem Kapitel werden diese drei Einflussfaktoren einzeln diskutiert. Dabei wird in einer Problemanalyse jeweils aufgezeigt, wo mögliche Fehlerursachen auftreten können. Diese zum Teil auf vorhandener Literatur basierende Betrachtung soll bei der Fehleranalyse helfen und zusätzlich die Planung von Kontrolleexperimenten erleichtern. In einem zweiten Teil werden dann Kontrolleexperimente zur quantitativen Beurteilung systematischer Messabweichungen aufgezeigt, welche mit statistischen Methoden ausgewertet werden.



**Abb. 4.1:** Gruppen von Fehlerquellen bei der Frachtbestimmung.

### 4.1 Kontrolle der Probenahme

#### 4.1.1 Zielsetzung der Probenahme

Die Probenahme stellt den ersten Teilprozess bei der Bestimmung der Stoffkonzentration dar (Abb. 4.1). Je nach Fragestellung der Analyse müssen unterschiedliche Probenahme-strategien gewählt werden, was eine sorgfältige Prüfung der Zielsetzung bedingt (LAWA, 1993; Laber und Fürhacker, 1998; VSA, 2001). Das allgemeine Ziel der Probenahme besteht darin, eine zeitlich und örtlich repräsentative Probe für das zu analysierende Medium zu erhalten. Vor dem Einsatz eines Probenahmesystems sollten folgende Fragen beantwortet werden:

- Welche Fragestellung soll mit der Probenahme beantwortet werden (siehe auch Abb. 3.1, Seite 11)?



- Welches Medium wird analysiert (z.B. Schlamm, Abwasser, gereinigtes Abwasser)? Werden nur einzelne Komponenten des betrachteten Mediums analysiert (z.B. gelöste/partikuläre Komponenten) ?
- Ist die Probenahme örtlich und zeitlich repräsentativ für die Fragestellung ?
- Wie beeinflusst die Probenahme die nachfolgende Probenaufbereitung und Analyse (z.B. biologische oder chemische Abbauprozesse, störende Inhaltsstoffe, Wechselwirkung mit Gasphase, pH-Veränderung, Ausfällungen, Adsorption)?
- Welche externen Einflüsse wirken auf das Probenahmesystem (z.B. Durchflussmessung, Witterungseinflüsse)?
- Wie robust und aufwendig ist das gewählte Probenahmesystem (Beurteilung von Verschleiss/ Verschmutzung)?
- Ist das gewählte Probenahmesystem am Probenahmeort optimal einsetzbar (z.B. Saughöhe, Schwankung Wassermenge)?
- Welche Möglichkeiten sind vorhanden zur Kontrolle des Probenahmesystems ?

### Zeitliche Repräsentanz

Es stellt sich die Frage, ob der Zeitpunkt und die Dauer der Probenahme repräsentativ ist für die Fragestellung. Man unterscheidet folgende Probenahmearten (DIN, 1995):

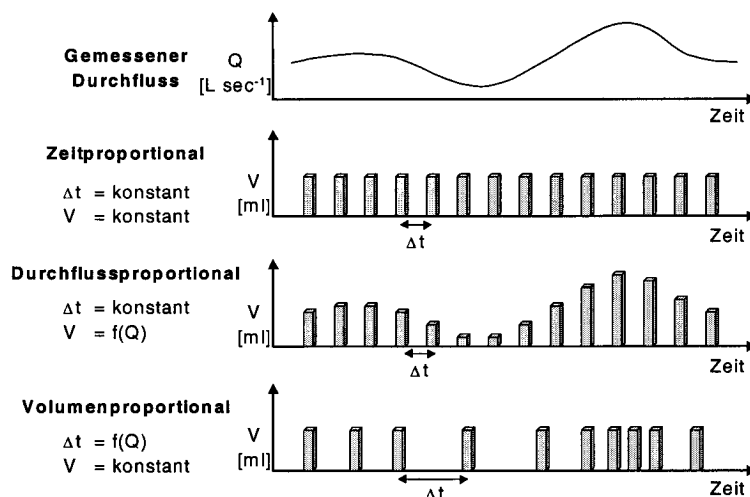
**Tab. 4.1:** Definitionen der Probenahmearten gemäss DIN 38402 Teil 11 (1995)

Probenahmeart	Definition
Einzelprobe	Eine durch einmalige Entnahme (meist durch Schöpfen) gewonnene Probe.
Stichprobe	Eine oder mehrere Einzelproben zur Beurteilung eines momentanen Zustandes.
Mischprobe	Eine aus mehreren Einzelproben vereinigte Probe.
Durchschnittsprobe	Eine besondere Form der Mischprobe, die nach vorgegebenen Regeln aus Einzelproben von Hand gemischt oder von automatischen Probenahmegeräten kontinuierlich oder diskontinuierlich gesammelt wird, und deren Zusammensetzung repräsentativ ist im Hinblick auf z.B.: <ul style="list-style-type: none"> <li>• das in einem Zeitraum abgeflossene Wasservolumen</li> <li>• einen bestimmten Querschnitt oder eine Oberfläche einer Abwasserteilmenge zu einem vorgegebenen Zeitpunkt.</li> <li>• ein bestimmtes Volumen, z.B. eines Klärbeckens.</li> </ul>

*Fortsetzung auf nächster Seite*

Probenahmeart		Definition
	Qualifizierte Stichprobe	Eine Mischprobe aus mindestens 5 Stichproben, die im Abstand von nicht weniger als zwei Minuten und über eine Zeitspanne von höchstens 2 Stunden entnommen werden.
Kontinuierliche Probenahme	Zeitkontinuierlich	Entnahme von stets gleichen Volumina in bestimmten Zeitabständen ohne Unterbrechung (konstanter Teilstrom)
	Durchflusskontinuierliche Probenahme	Entnahme durch einen proportional zum Abwasserstrom geregelten Teilstrom ohne Unterbrechung
Diskontinuierliche Probenahme	Zeitproportional	In gleichen Zeitabständen werden gleiche Volumina entnommen.
	Durchflussproportional	In gleichen Zeitabständen werden variable, dem jeweiligen Durchfluss proportionale Volumina entnommen.
	Volumenproportional	In variablen, dem Durchfluss proportionalen Zeitabständen werden gleiche Volumina entnommen.

Bei der Bestimmung von Stofffrachten auf Kläranlagen stellt sich das Problem, dass sowohl Durchfluss als auch die Konzentration eine systematische Ganglinie über den Tag aufweisen. Um aus einer Konzentrationsanalyse der Sammelprobe und dem über den Analysentag integrierten Durchfluss eine möglichst repräsentative Bestimmung der mittleren Tagesfracht zu erhalten, werden anstelle der in Abb. 4.2 gezeigten zeitproportionalen Probenahmeverfahren meist volumenproportionale Probenahmegeräte eingesetzt.



**Abb. 4.2:** Diskontinuierliche Durchschnittsprobenahmeverfahren für Abwasserprobenahmestellen (modifiziert nach Laber und Fürhacker, 1998)

### Örtliche Repräsentanz

Es stellt sich die Frage, ob der Ort der Probenahme repräsentativ ist für die Fragestellung. Hierzu sollte nach Möglichkeit eine vollständig durchmischte Probenahmestelle gewählt werden (LAWA, 1991). Die Durchmischungsverhältnisse an der Probenahmestelle sind vor allem bei Abwasserproben mit erhöhten Feststoffgehalten und Schlammanalysen von entscheidender Bedeutung.

### 4.1.2 Fehleranalyse der Probenahme

Um die Probenahme mit einer Fehleranalyse (Seite 23) auf systematische Abweichungen zu untersuchen, werden in Tab. 4.2 einzelne mögliche Fehlerursachen aufgezeigt.

**Tab. 4.2:** Einzelne potentielle Fehlerursachen bei der Probenahme auf kommunalen Abwasserreinigungsanlagen.

Fehlergruppe	Fehlerursache	Beschreibung (Literatur)
1) Probenahmeort	Probenahmeort nicht repräsentativ für beprobten Querschnitt oder beprobtes Volumen.	Als Folge der inhomogenen Geschwindigkeitsprofile über den Querschnitt von Abwasserkanälen (Kölling, 1994) bildet sich auch eine inhomogene Verteilung von partikulären Abwasserinhaltsstoffen über den Querschnitt aus (Shelley, 1977; Wöhrle und Brombach, 1991; Verbanck, 1995). Eine mögliche Lösung für die Probenahme in Kanälen stellt die Erzeugung von Turbulenz dar (ISO, 1991). Dies kann durch die Erzeugung eines sogenannten Fliesswechsels (siehe z.B. Bollrich, 1996) von schiessendem zu strömendem Abflussverhalten realisiert werden. Ist dies nicht möglich, so wird von Wöhrle und Brombach (1991) aufgrund umfangreicher Experimente vorgeschlagen, die Probe 10-30cm unter der Wasseroberfläche und stets im oberen Bereich des Querschnittes anzusaugen. Im Gegensatz zu Berg (1982), welcher eine Probenahme in Kanalmitte propagiert, schlagen Wöhrle und Brombach (1991) aufgrund ihrer Ergebnisse eine seitliche Probenahme etwas abgesetzt von der Kanalwand vor.  Eine manuelle Probenahme aus Schlammbehältern kann infolge der fehlenden Durchmischung des Volumens zu systematischen Abweichungen führen.
	Probenahme in einer Teilstrasse nicht repräsentativ für andere Teilstrassen.	Abwasserreinigungsanlagen werden aus Sicherheitsgründen meist mehrstrassig gebaut. Werden nun zur Optimierung des Messaufwandes Teilströme beprobt und die erhaltenen Analysen auf einen Gesamtstrom übertragen, so können infolge unterschiedlicher Belastung der Teilstrassen Fehlinterpretationen entstehen. Diese Situation kann durch temporäre Parallelanalysen von Teilstrassen kontrolliert werden (Beispiel 1).
	2) Probenahmegerät	Artefakte des Probenahmeprinzips
	Ansaugstelle und Sauggeschwindigkeit	Rossi (1998) zeigt basierend auf dem Prinzip der isokinetischen Probenahme (siehe Hunt und Wilson, 1985) auf, dass die Sauggeschwindigkeit der Probenahme ungefähr der Fliessgeschwindigkeit des Abwasserstromes entsprechen sollte, um Trennungseffekte von partikulären und gelösten Komponenten an der Ansaugstelle zu vermeiden. Gegen ein Verzapfen des Saugschlauches schlagen Wöhrle und Brombach (1991) einen losen Gummischlauch vor, welcher von der Strömung mitgerissen wird und immer unter der Oberfläche bleibt. Zur Vermeidung von Trennungseffekten partikulärer und gelöster Komponenten, wählten sie eine Sauggeschwindigkeit von $1.27m\ sec^{-1}$ . Schulze (1990) schlägt eine minimale Ansauggeschwindigkeit von $1m\ sec^{-1}$ bei einem minimalen $\varnothing = 15mm$ vor.
<i>Fortsetzung auf nächster Seite</i>		

Fehlergruppe	Fehlerursache	Beschreibung (Literatur)
	Abbauprozesse im Sammelgerät/ rsp. Saugschlauch	Die Relevanz einer periodischen Reinigung des Probenahmeegerätes zeigt Gujer (1999) in einem Beispiel auf, bei welchem infolge der Innenoberfläche eines Saugschlauches eine Flächenbelastung erreicht wird, welche derjenigen von Tropfkörpern zum Abbau organischer Stoffe entspricht. Da die Probe häufig aus turbulenten Probenahmestellen angesogen wird, ist für einen heterotrophen Abbau organischer Stoffe genügend Sauerstoff vorhanden. Die Kühlung des Sammelgerätes auf 4°C sollte mit einem Thermometer periodisch überwacht werden.
	Reproduzierbarkeit Einzelprobevolumina	Die Reproduzierbarkeit der Einzelprobevolumina beeinflusst die zufällige Unsicherheit der resultierenden Sammelprobe (Rossi, 1998). Schulze (1991) zeigte, dass bei minimal gewählten Einzelprobevolumina Standardabweichungen auftraten, welche 1 bis 50% des Sollwertes betrug (Median=5%, 13 untersuchte Geräte). Bei maximalen Einzelprobevolumina resultierten kleinere Standardabweichungen (<1-4%, Median=1%).
3) Probenahmeart	Nicht berücksichtigte zyklische Schwankungen der analysierten Messgrösse	Bei Abwasserreinigungsanlagen folgen der Zu- und Ablauf systematischen Tagesganglinien. Werden zeitproportionale anstelle von volumenproportionalen Probenahmestrategien gewählt, können systematische Abweichungen bei der Frachtbestimmung auftreten (Beispiel 2). Auch die in Abb. 3.2 dargestellte Überschusschlammprobenahme stellt ein Beispiel für unberücksichtigte zyklische Variation dar.
	Unberücksichtigte Konzentrationsgradienten	In Schlammstapelbehältern entstehen durch Sedimentation Konzentrationsprofile. Wird dieser Effekt bei der Beprobung von abgezogenen Chargen nicht berücksichtigt, können systematische Abweichungen entstehen (Beispiel 3).

### Beispiel 1: Parallele Beprobung von Teilstrassen

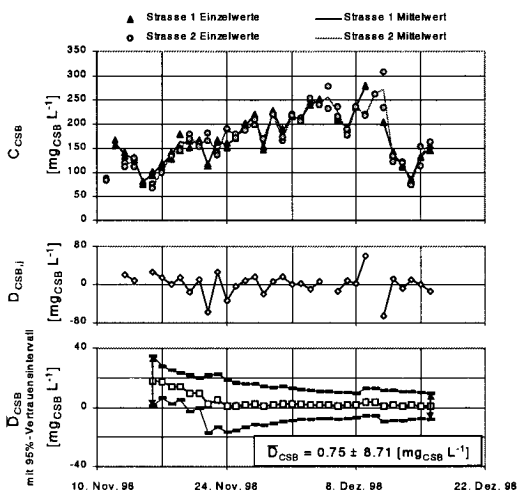
Auf der ARA Bassersdorf wurden bei einer Optimierungsstudie für die Denitrifikation (DasGupta, 1999) die beiden getrennten Zuläufe der beiden biologischen Teilstrassen mit zwei verschiedenen Probenahmeegeräten untersucht. Die volumen-proportionalen 24h-Sammelproben wurden in beiden Strassen mit Doppelanalysen auf totalen CSB, Phosphor, Stickstoff, TSS und Ammoniumstickstoff untersucht (Abb. 4.3). Die Analyse der nach Gl. 3.16 (Seite 21) berechneten 95%-Vertrauensintervalle der mittleren Differenzen  $\bar{D}$  (Gl. 4.2) über die  $j = 1, 2, \dots, m$  Analysentage zeigte, dass nur bei totalem Stickstoff und Ammoniumstickstoff signifikante Unterschiede zwischen den beiden Teilstrassen auftraten (Abb. 4.3).

$$D_j = \bar{C}_{Strasse\ 1, j} - \bar{C}_{Strasse\ 2, j} \quad (4.1)$$

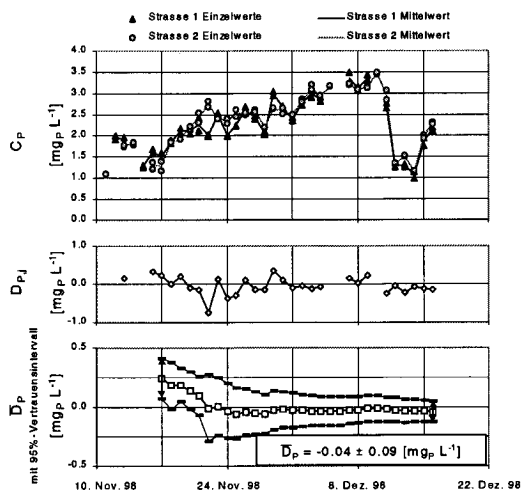
$$\bar{D} = \frac{1}{m} \sum_{j=1}^m D_j \quad (4.2)$$

$\bar{C}_{Strasse\ 1, j}$  = Arithmetischer Mittelwert der unabhängigen Doppelanalysen am Messtag  $j$  im Zulauf der Teilstrasse 1 [ $mgN\ L^{-1}$ ]

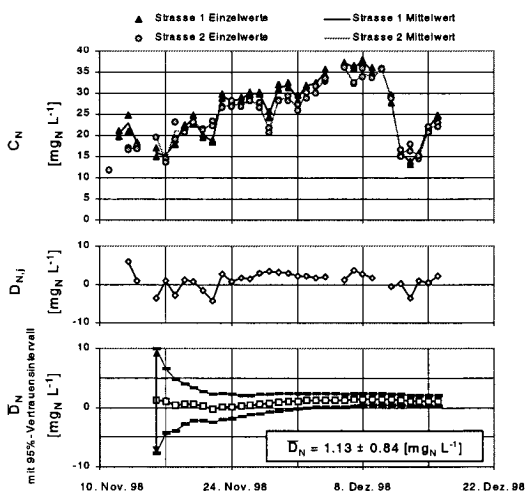
$\bar{C}_{Strasse\ 2, j}$  = Arithmetischer Mittelwert der unabhängigen Doppelanalysen am Messtag  $j$  im Zulauf der Teilstrasse 2 [ $mgN\ L^{-1}$ ]



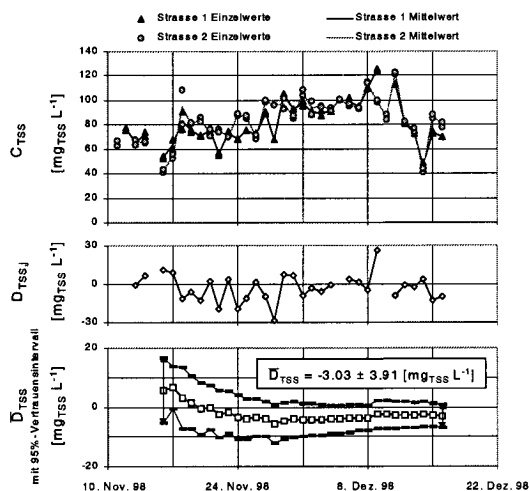
(a)  $CSB_{tot}$



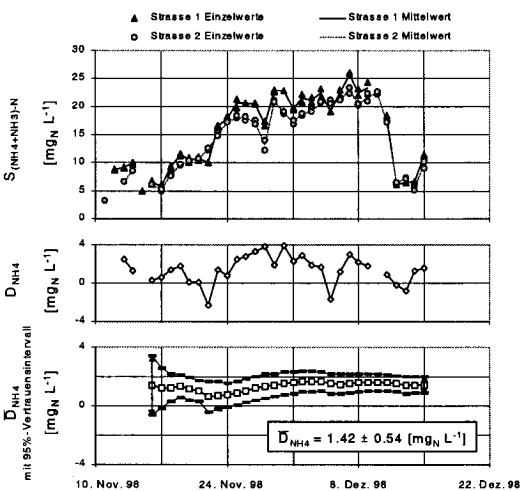
(b)  $P_{tot}$



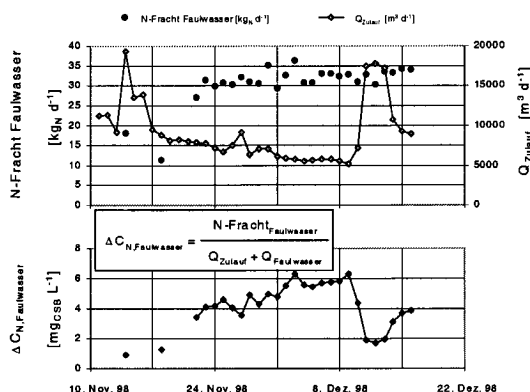
(c)  $N_{tot}$



(d) TSS



(e)  $NH_4^+$



(f) Faulwasserdosierung VKB Zulauf

Abb. 4.3: Vergleich von zwei parallel beprobten Teilzuläufen zur biologischen Stufe ARA Bassersdorf, Analytik siehe Anhang C.1, Datenquelle: DasGupta, 1999.

Dieser Effekt konnte auf eine ungleiche Verteilung des Faulwassers auf die beiden Teilstrassen zurückgeführt werden, welches in den gemeinsamen Zulauf beider Vorklärbecken geleitet wird. Vor dem 22. November 1998 als nur sehr wenig Faulwasser zurückgeleitet wurde (Abb. 4.3, Teilfigur f), zeigten sowohl die Konzentrationen von totalem Stickstoff und Ammoniumstickstoff kleinere Abweichungen als in der längeren Trockenwetterphase mit Faulwasserdosierung zwischen dem 22. November und 10. Dezember 1998. Das Beispiel zeigt auch, wie der Messaufwand für solche Experimente optimiert werden kann. Das Ziel dieser Experimente ist die Identifizierung systematischer Abweichungen einer bestimmten Grösse. Um die Breite der 95%-Vertrauensintervalle der verschiedenen Messgrößen zu vergleichen wird ein dimensionsloser Faktor  $\lambda_j$  eingeführt (Gl. 4.3).

$$\lambda_j = 100 \cdot \frac{q_{0.975}^{\nu=m-1} \sqrt{\frac{\hat{\sigma}_{D_j}^2}{m}}}{\frac{1}{2} \cdot (\bar{C}_{Strasse 1, j} - \bar{C}_{Strasse 2, j})} \quad [\%] \quad (4.3)$$

**Tab. 4.3:** Verhältnisse  $\lambda_j$  zwischen den 95%-Vertrauensintervallen der mittleren Differenz  $\bar{D}$  und den mittleren Zulaufkonzentrationen für das Beispiel in Abb. 4.3.

j	$\lambda_{CSB_{tot, j}}$	$\lambda_{P_{tot, j}}$	$\lambda_{N_{tot, j}}$	$\lambda_{TSS, j}$	$\lambda_{NH_4^+, j}$
[ - ]	[ % ]	[ % ]	[ % ]	[ % ]	[ % ]
3	20.3	12.3	49.8	23.0	31.9
4	10.0	10.6	37.5	12.2	24.8
5	8.6	7.0	22.1	11.8	11.4
6	5.8	7.4	15.9	11.5	7.5
7	7.4	6.9	11.9	11.3	7.3
8	6.5	11.8	11.8	10.0	6.7
9	13.4	10.0	11.5	12.2	9.3
10	11.7	10.6	7.9	10.0	5.9
11	10.2	8.9	7.1	9.5	<b>4.8</b>
12	9.2	7.6	6.5	8.4	4.2
13	7.6	7.1	5.7	8.9	4.2
14	6.4	7.8	5.5	6.2	4.4
15	8.2	5.8	6.6	7.9	5.7
16	5.4	5.8	<b>4.8</b>	6.2	3.6
17	6.5	5.8	4.5	6.7	3.8
18	<b>4.9</b>	<b>4.8</b>	4.7	5.6	4.1
19	4.8	4.1	4.0	5.8	3.7
20	3.9	4.1	3.7	5.5	3.4
21	3.7	3.5	3.3	5.2	3.0
22	4.0	3.5	2.9	<b>4.7</b>	3.5
23	4.5	3.3	3.0	4.7	3.1
24	3.4	3.7	2.7	3.8	2.7
25	3.7	7.5	2.8	4.2	2.9
26	4.3	7.0	3.2	3.9	2.7
27	7.5	8.5	5.6	5.4	3.3
28	8.2	4.7	6.0	5.7	9.1
29	11.5	3.9	5.8	9.3	8.4
30	6.7		4.0	5.0	9.2
31	5.6		3.6	5.2	5.1

Wird der Koeffizient mit jeder neuen Parallelanalyse berechnet, kann die analysierende Person den Abbruch des Experimentes in Funktion der resultierenden zufälligen Unsicherheit der mittleren Differenz bestimmen. Will man im gezeigten Beispiel Abweichungen zwischen den Teilstrassen identifizieren, welche mehr als 5% der mittleren Zulaufkonzentration betragen ( $\lambda_j \leq 0.05$ ), so hätte man je nach Messgröße zwischen 11 und 22 Parallelanalysen benötigt (siehe **fettgedruckte** Werte in Tab. 4.3).

### Beispiel 2: Vergleich zwischen zeit- und volumenproportionaler Probenahme

Mit einer ammoniumselektiven Elektrode (In-line-Sonde) wurde im Ablauf des Vorklärbeckens eine  $\text{NH}_4^+$ -Tagesganglinie gemessen. Basierend auf dieser Konzentrationsganglinie und dem Momentandurchfluss für diesen Tag (Abb. 4.4) wurden in Tab. 4.4 mehrere Probenahmestrategien für Sammelproben verglichen. Zur Berechnung der Referenzkonzentration  $S_{\text{NH}_4^+, \text{Referenz}}$  der Sammelprobe wurde aus der dargestellten Konzentrations- und Durchflussganglinien mit einer Diskretisierung von 30-Sekunden-Zeitschritten die  $\text{NH}_4^+$ -N-Tagesfracht berechnet (Gl. 4.4).

$$\text{NH}_4^+ - \text{N} = \sum_{i=1}^{2880} Q_i \cdot S_{\text{NH}_4^+ - \text{N}, i} \quad (4.4)$$

$$S_{\text{NH}_4^+, \text{Referenz}} = \frac{\text{NH}_4^+ - \text{N}}{\sum_{i=1}^{2880} Q_i} = \frac{\sum_{i=1}^{2880} Q_i \cdot S_{\text{NH}_4^+ - \text{N}, i}}{\sum_{i=1}^{2880} Q_i} \quad (4.5)$$

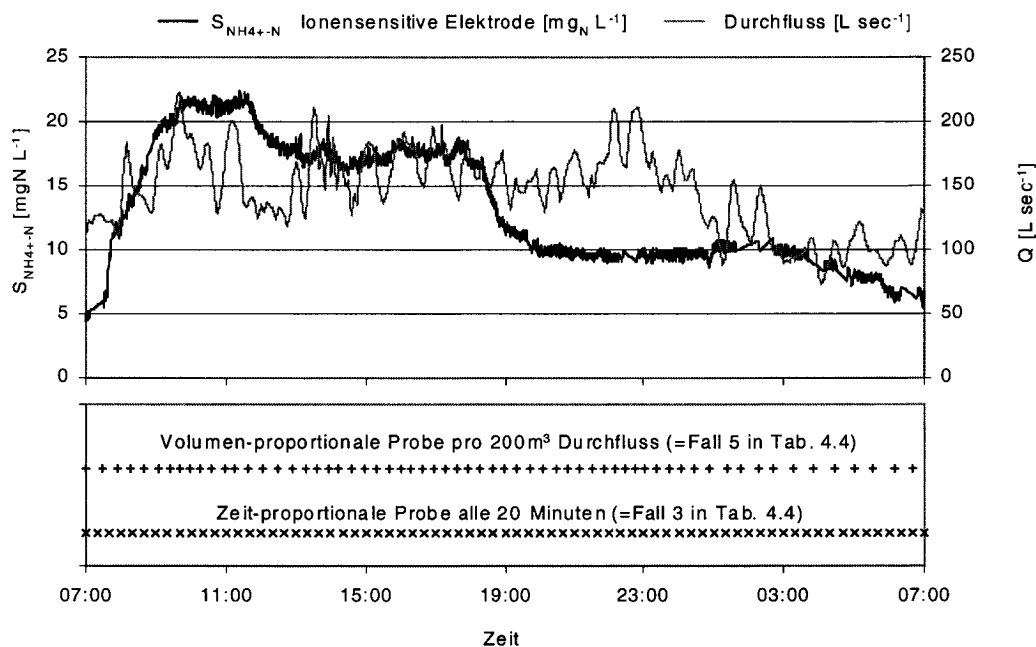


Abb. 4.4: Momentandurchfluss und  $\text{NH}_4^+$ -Konzentration im Ablauf der Vorklärung der ARA Morgental (30. Nov. 2000). Die in Tab. 4.4 untersuchten Probenahmestrategien (Fall 3 und 5) sind mit ihren Auslösezeitpunkten dargestellt.

Die Konzentrationen in der Sammelprobe  $S_{NH_4^+-N, j}$  für die untersuchten Fälle  $j = 1$  bis 6 wurden durch den arithmetischen Mittelwert der Konzentrationen an den Auslösezeitpunkten berechnet. In Abb. 4.4 sind die Auslösezeitpunkte für den Fall 3 und 5 dargestellt. Der Vergleich der resultierenden Konzentrationen der Sammelprobe (Tab. 4.4) zeigt, dass die zeitproportionale Probenahme auch bei sehr vielen Proben (Fall 1) zu systematischen Abweichungen führt. Da das Verhältnis zwischen der 2h Maximalfracht und der mittleren täglichen 2h-Fracht nur 1.82 betrug, ist die resultierende systematische Abweichung mit ca. 5% gering. Bei kleineren Anlagen, welche ausgeprägtere Spitzenfrachten aufweisen, wird die systematische Abweichung grösser.

**Tab. 4.4:** Vergleich zwischen zeit- und volumenproportionaler Probenahme für das Beispiel einer  $NH_4^+$ -Konzentrationsganglinie im Ablauf der Vorklärung (ARA Morgental).

Proben	Referenz	Zeitproportional				Volumenproportional	
		1 alle 5Min	2 alle 10Min	3 alle 20Min	4 alle 30Min	5 pro 200m <sup>3</sup>	6 pro 100m <sup>3</sup>
$S_{NH_4^+-N}$	<b>13.78</b>	288	144	72	48	62	124
[mgN L <sup>-1</sup> ]		13.23	13.18	13.14	13.06	13.68	13.77
	<b>100%</b>	96.0%	95.6%	95.3%	94.8%	99.2%	99.9%

### Beispiel 3: Frischschlammprobenahme<sup>1</sup>

Während zwei Frischschlammabzügen wurden auf der ARA Pfäffikon kontinuierlich manuelle Stichproben gezogen, um die zeitlichen Konzentrationsverläufe über die Abzüge zu untersuchen. Die einzelnen Stichproben wurden mit Doppel- resp. Dreifachanalysen auf totalen CSB analysiert (Abb. 4.5 Teilfigur a und b).

Infolge der Sedimentation im Abzugstrichter des Vorklärbeckens zeigt sich ein ausgeprägtes Konzentrationsprofil über den Abzug. Wird die für den Abzug repräsentative Feststoffkonzentration mit einer einzigen Stichprobe zum gleichen Zeitpunkt bestimmt, so riskiert man die Erzeugung einer systematischen Messabweichung. Eine bessere Strategie ist die Erzeugung einer Mischprobe über den gesamten Abzug. Bei mehr als einem Abzug pro Tag ist zu beachten, dass infolge unterschiedlicher Zeiträume für die Sedimentation erhebliche Konzentrationsunterschiede zwischen den Abzügen auftreten können (Abb. 4.5 Teilfigur c). Wird nur der Morgenabzug beprobt, entstehen systematische Abweichungen.

<sup>1</sup>Frischschlamm = im Vorklärbecken abgezogener Primär- und Überschussschlamm. Im deutschen Sprachraum wird anstelle von Frischschlamm auch der Begriff "Rohschlamm" verwendet.



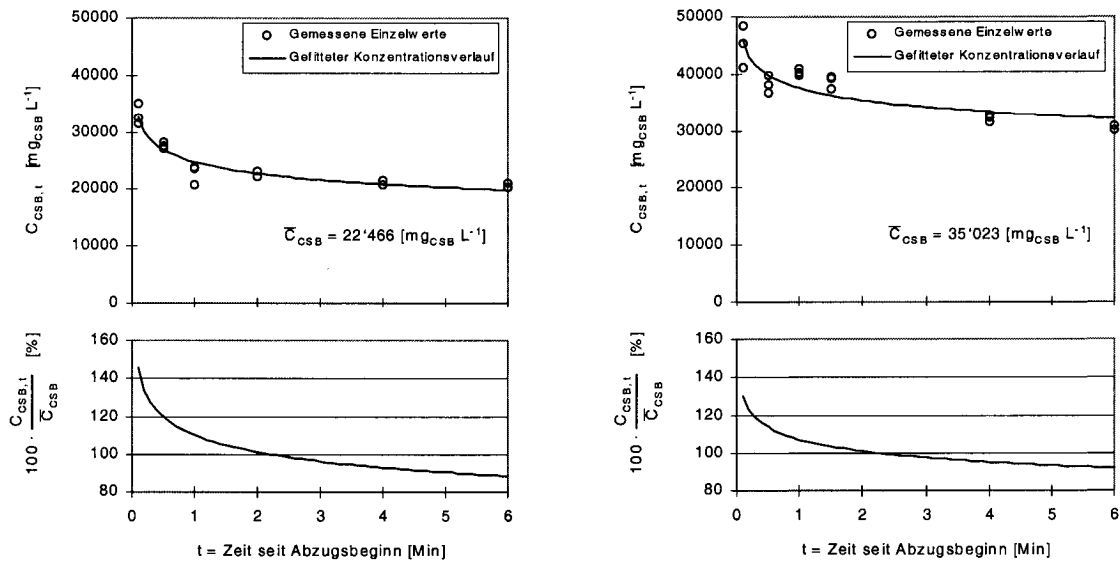
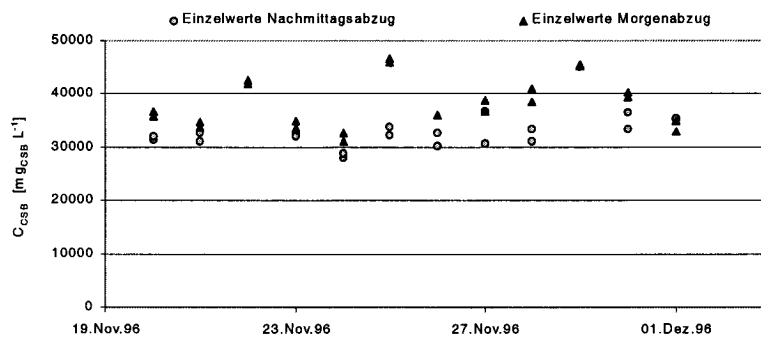
(a) Nachmittagsabzug 16.Okt 1996 16<sup>00</sup>h(b) Morgenabzug 17.Okt 1996 08<sup>00</sup>h(c) Mittlere Konzentrationen  $\bar{C}_{CSB}$  der Morgen- und Nachmittagsabzüge (jeweils Doppelanalyse einer Mischprobe über den Abzug)

Abb. 4.5: Analyse Frischschlammprobenahme ARA Pfäffikon, Daten: Sörensen, 1997.

### 4.1.3 Kontrollexperimente für automatische Probenahmegeräte

Am Beispiel einer Rohabwasserprobenahme werden Experimente zur Kontrolle automatischer Probenahmegeräte aufgezeigt (Abb. 4.6). Der gezeigte Ablauf wurde gewählt, um Fehlerursachen gezielt auszuschliessen und so schrittweise das Ziel der repräsentativen Probenahme über eine längere Zeitdauer zu erreichen. Bei der Analyse von Routinedatensätzen kann man zur Optimierung des Kontrollaufwandes einen anderen Ablauf wählen und zuerst Massenbilanzen auswerten, um den Handlungsbedarf für Detailkontrollen abzuklären. Für die Kontrolle der Rohabwasserprobenahme bietet sich die Phosphorbilanz über die Gesamtanlage an. Es ist jedoch zu beachten, dass die Grösse identifizierbarer systematischer Messabweichungen mit Massenbilanzen von der Unsicherheit der einzelnen berücksichtigten Stoffflüsse und eventuell notwendigen Annahmen zur Formulierung redundanter Bilanzen abhängt. Ein Ansatz zur Quantifizierung identifizierbarer systematischer Messabweichungen mit Massenbilanzen wird in Kap. 6 gezeigt.

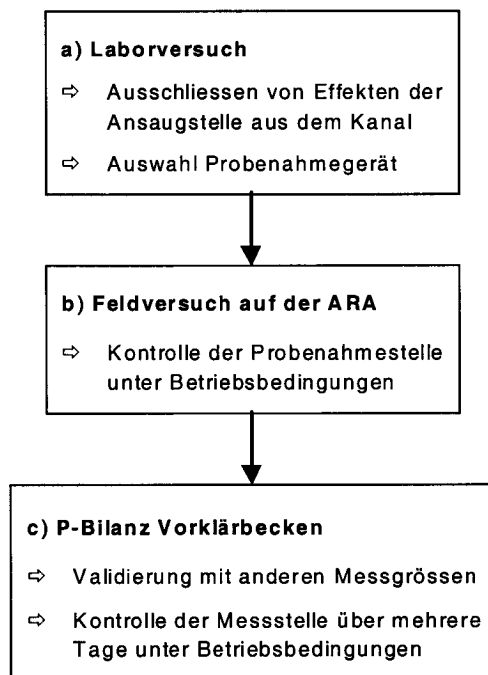


Abb. 4.6: Ablauf der Experimente zur Kontrolle einer Rohabwasserprobenahme.

#### a) Laborversuch

Mit einem Laborversuch wurde die Frage untersucht, ob eine repräsentative Rohabwasserprobenahme möglich ist, wenn Fehlereinflüsse infolge ungenügender Turbulenz an der Ansaugstelle vernachlässigt werden können. Dazu wurde ein gerührtes 100L-Fass mit kommunalem Rohabwasser gefüllt und mit zwei verschiedenen Probenahmegeräten beprobt (Abb. 4.7). Um den Referenzwert für die Fasskonzentration zu bestimmen,

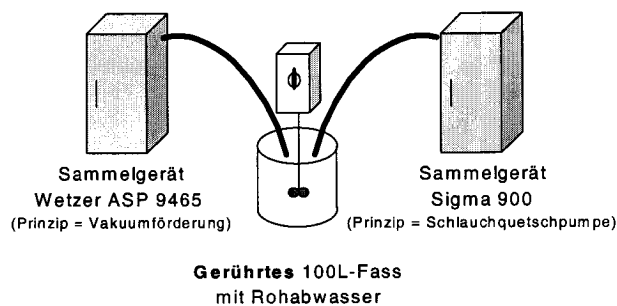
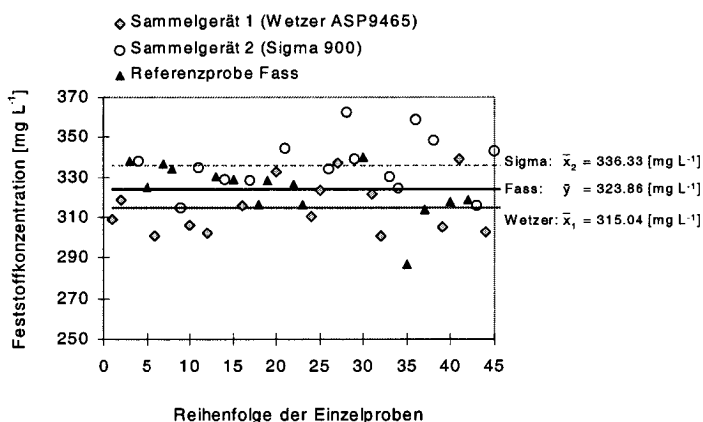


Abb. 4.7: Versuchsaufbau zur Kontrolle einer Rohabwasserprobenahme unter definierten Laborbedingungen.

wurde mit einem Schöpfbecher Proben aus dem gerührten Fass gezogen. Die Probenreihenfolge der beiden Sammelgeräte und Referenzproben wurde mit uniform verteilten Zufallszahlen festgelegt (*randomization*-Prinzip), um systematische zeitliche Effekte auszuschliessen.

Für beide Sammelgeräte und die Referenzproben betrug die Anzahl der mit einer gravimetrischen Feststoffanalyse (0.7 µm-Glasfaserfilter, GFF, Whatman) analysierten Proben  $n = n_{x1} = n_{x2} = n_y = 15$  (Abb. 4.8). Da die Feststoffkonzentration im Fass während des zweistündigen Versuches als konstant angenommen werden kann, wurde das Experiment mit einem T-Test zum Vergleich der Mittelwerte zweier normalverteilter Grundgesamtheiten ausgewertet (Kreyszig, 1979). Dabei werden die resultierenden Konzentrationen der Sammelgeräte als Realisierungen der Zufallsvariablen  $X_1$  und  $X_2$  und die Referenzwerte als Realisierungen der Zufallsvariablen  $Y$  betrachtet. Die Nullhypothesen, Alternativhypothesen und Verwerfungsbereiche der Nullhypothesen für ein 5%-Signifikanzniveau sind in Tab. 4.5 dargestellt.



**Abb. 4.8:** Resultate des Versuches zur Kontrolle einer Rohabwasserprobenahme unter definierten Laborbedingungen.

**Tab. 4.5:** Auswertung des Kontrollversuches für die Probenahme von Rohabwasser mit einem T-Test zum Vergleich der Mittelwerte zweier normalverteilter Grundgesamtheiten.

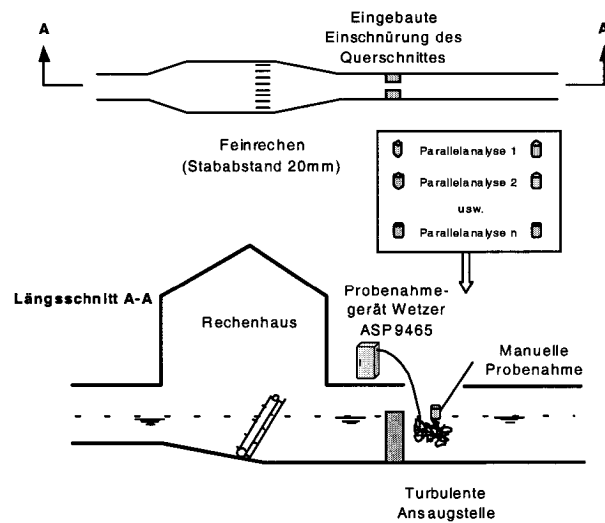
Nullhypothese $H_0$	Alternativhypothese $H_A$	Verwerfungsbereich Nullhypothese $H_0$
$\mu_{x1} = \mu_y$	$\mu_{x1} \neq \mu_y$	$-q_{0.975}^{\nu=n_{x1}+n_y-2} \sqrt{\frac{\hat{\sigma}_{\bar{x}_1}^2 + \hat{\sigma}_y^2}{n}} > \bar{x}_1 - \bar{y} > q_{0.975}^{\nu=n_{x1}+n_y-2} \sqrt{\frac{\hat{\sigma}_{\bar{x}_1}^2 + \hat{\sigma}_y^2}{n}}$
$\mu_{x2} = \mu_y$	$\mu_{x2} \neq \mu_y$	$-q_{0.975}^{\nu=n_{x2}+n_y-2} \sqrt{\frac{\hat{\sigma}_{\bar{x}_2}^2 + \hat{\sigma}_y^2}{n}} > \bar{x}_2 - \bar{y} > q_{0.975}^{\nu=n_{x2}+n_y-2} \sqrt{\frac{\hat{\sigma}_{\bar{x}_2}^2 + \hat{\sigma}_y^2}{n}}$

Sammelgerät 1 Wetzer ASP 9465			Referenzkonzentration im Fass			Sammelgerät 2 Sigma 900		
$\bar{x}_1$	$\hat{\sigma}_{x1}$	$n_{x1}$	$\bar{y}$	$\hat{\sigma}_y$	$n_y$	$\bar{x}_2$	$\hat{\sigma}_{x2}$	$n_{x2}$
[mg L <sup>-1</sup> ]	[mg L <sup>-1</sup> ]	[ - ]	[mg L <sup>-1</sup> ]	[mg L <sup>-1</sup> ]	[ - ]	[mg L <sup>-1</sup> ]	[mg L <sup>-1</sup> ]	[ - ]
315.04	13.28	15	323.86	13.25	15	336.33	13.59	15
$-2.05 \sqrt{\frac{13.28^2 + 13.25^2}{15}} < -8.82 < 2.05 \sqrt{\frac{13.28^2 + 13.25^2}{15}}$ $H_0$ nicht abgelehnt						$12.47 > 2.05 \sqrt{\frac{13.59^2 + 13.25^2}{15}} = 10.05$ $H_0$ abgelehnt		

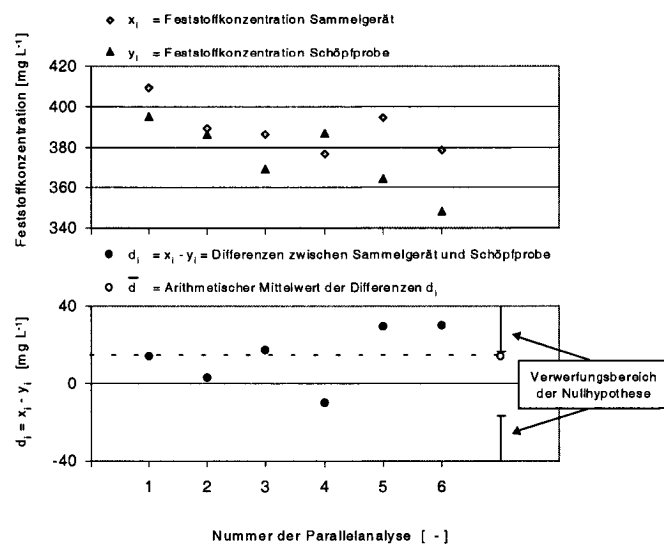
Aufgrund der Versuchsergebnisse wurde das Sammelgerät 1 gewählt. Zwischen dem Sammelgerät 2 und der Referenzprobe aus dem Fass wurde eine signifikante Abweichung identifiziert. Der Versuch zeigte, dass mit den je 15 Analysen systematische Abweichungen identifiziert werden können, welche grösser als 3.1% der Referenzkonzentration sind. Mit den resultierenden Standardabweichungen  $\hat{\sigma}_{x1}$ ,  $\hat{\sigma}_{x1}$  und  $\hat{\sigma}_y$  hätte bei je 10 Analysen systematische Abweichungen identifiziert werden können, welche grösser als 3.9% der Referenzkonzentration sind.

**b) Feldversuch**

Das im Laborversuch evaluierte Sammelgerät Wetzer ASP 9465 wurde auf der ARA Bassersdorf im Zulauf zur Vorklärung nach dem Rechen installiert (Abb. 4.9). Um an der Ansaugstelle turbulente Bedingungen zu gewährleisten, wurde der Querschnitt zur Erzeugung eines hydraulischen Fließwechsels mit Einbauten eingeschnürt. Die Probe wurde aus dem Wassersprung angesogen. Der Saugschlauch wurde so befestigt, dass er bei unterschiedlichen Durchflüssen immer unter der Wasseroberfläche aber nie in Bodennähe zu liegen kam. Im Feldversuch wurden die gravimetrisch bestimmte Feststoffkonzentrationen der angesogenen Proben wiederum mit manuell geschöpften Proben verglichen. Da die Feststoffkonzentration während des Versuches nicht konstant blieb (Abb. 4.10), wurden die Differenzen  $d_i$  der jeweils zum gleichen Zeitpunkt geschöpften Parallelanalysen mit einem T-Test für gepaarte Stichproben ausgewertet (Stahel, 1995). Die Nullhypothese, Alternativhypothese und Verwerfungsbereich für die Nullhypothese sind in Tab. 4.6 dargestellt. Die mittlere Differenz von  $\bar{d} = 14.0 [mg L^{-1}]$  weicht knapp nicht signifikant von Null ab (siehe auch Abb. 4.10).



**Abb. 4.9:** Versuch zur Kontrolle der Rohabwasserprobenahme unter Betriebsbedingungen (ARA Bassersdorf).



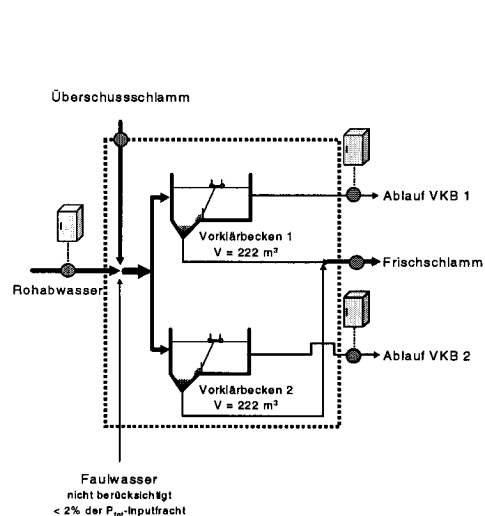
**Abb. 4.10:** Resultate Kontrollversuch Rohabwasserprobenahme unter Betriebsbedingungen (ARA Bassersdorf).

**Tab. 4.6:** Auswertung des Kontrollversuches für die Probenahme von Rohabwasser unter Betriebsbedingungen mit einem T-Test für gepaarte Stichproben (Stahel, 1995).

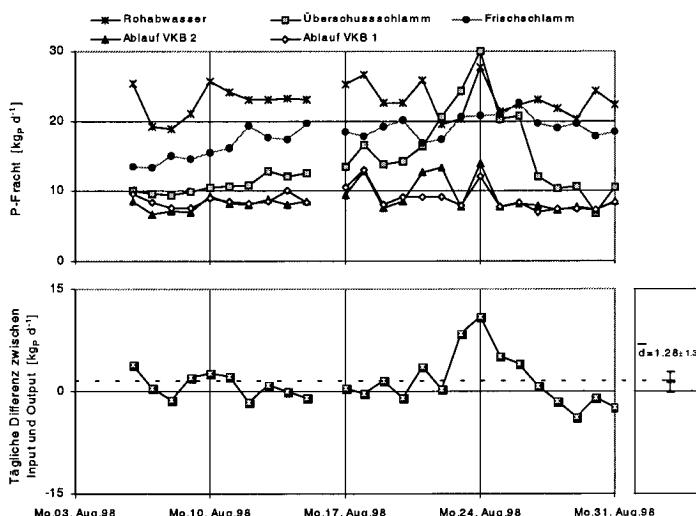
Nullhypothese $H_0$	Alternativhypothese $H_A$	Verwerfungsbereich Nullhypothese $H_0$
$\mu_d = 0$	$\mu_d \neq 0$	$-q_{0.975}^{\nu=n-1} \sqrt{\frac{\hat{\sigma}_d^2}{n}} > \bar{d} > q_{0.975}^{\nu=n-1} \sqrt{\frac{\hat{\sigma}_d^2}{n}}$
$\bar{d}$ [mg L <sup>-1</sup> ]	$\hat{\sigma}_d$ [mg L <sup>-1</sup> ]	$n$ [-]
14.0	15.7	6
$-2.57 \sqrt{\frac{15.7^2}{6}} < 14.0 < 2.57 \sqrt{\frac{15.7^2}{6}}$ Nullhypothese $H_0$ nicht abgelehnt		

**c) Validierung mit P-Bilanz über die Vorklärung**

Mit einer Phosphorbilanz über die Vorklärung (Abb. 4.11) wurde die gewählte Probenahme-strategie für das Rohabwasser validiert. Unter der Annahme, dass kein Frischschlamm<sup>2</sup> im Vorklärbecken akkumuliert, wurde täglich die Differenz zwischen In- und Outputfrachten berechnet. Über die 25 Bilanzierungstage ergab sich eine mittlere Differenz von  $\bar{d} = 1.28 \text{ kgP d}^{-1}$  was nur 3.5% der Inputfracht entspricht (rsp. 4.5% der Rohabwasserphosphorfracht). Da diese Differenz sehr klein und knapp nicht signifikant ist, kann angenommen werden, dass die gewählte volumenproportionale Rohabwasser-probenahme örtlich und zeitlich repräsentative Messwerte liefert.



(a) Stoffflüsse der P-Bilanz über die Vorklärung ARA Bassersdorf



(b) Resultate P-Bilanz Vorklärung ARA Bassersdorf (Sonntag 16. August 1998 keine Messwerte verfügbar).

**Abb. 4.11:** P-Bilanz über die Vorklärung ARA Bassersdorf, Daten: Voigtländer, 1998.

<sup>2</sup>Frischschlamm = im Vorklärbecken abgezogener Primär- und Überschussschlamm. Im deutschen Sprachraum wird anstelle von Frischschlamm auch der Begriff "Rohschlamm" verwendet.

#### 4.1.4 Schlussfolgerungen

- ▶ Die Probenahme wird auf Kläranlagen in ihrer Bedeutung oft unterschätzt und selten geprüft. Da sie den ersten Schritt im Messprozess der Konzentrationsbestimmung darstellt, führt bei auftretenden systematischen Messabweichungen auch ein gesteigerter nachfolgender Analyseaufwand nicht zu einem richtigeren Messergebnis.
- ▶ Eine Kontrolle der Probenahme sollte immer eine genaue Zielformulierung und eine Prüfung getroffener Annahmen umfassen. Die dargestellten Beispiele zeigen, dass durch eine theoretische Analyse des Messprozesses systematische Messabweichungen infolge unberücksichtigter örtlicher oder zeitlicher Randbedingungen vermieden werden können.
- ▶ Bei der experimentellen Kontrolle der Probenahme wird das gewählte System mit einer anderen Probenahmemethode verglichen, von der angenommen werden kann, dass sie nicht durch systematische Abweichungen verfälscht wird. Erhöhte zufällige Messunsicherheit bei der kontrollierten Probenahme wie auch bei der Kontrollmethode vermindern die Macht zur Identifizierung systematischer Messabweichungen. Durch Mehrfachanalysen kann dieser Negativeffekt jedoch abgeschwächt werden.
- ▶ Es wurde aufgezeigt, wie der Messaufwand von Kontrollversuchen geplant werden kann, um eine bestimmte Aussagekraft der statistischen Methoden zur Beurteilung systematischer Abweichungen zu erreichen. Bei Parallelanalysen über längere Zeiträume sollten die Ergebnisse kontinuierlich ausgewertet werden, um den Messaufwand zu optimieren.
- ▶ Infolge der grossen Anzahl potentieller Fehlerursachen kann es sinnvoll sein, durch gezieltes Unterdrücken einzelner Fehlerquellen in Kontrollexperimenten eine repräsentative Probenahme schrittweise zu validieren.
- ▶ Auch mit Massenbilanzen lassen sich Probenahmestrategien überprüfen. Die parallele Betrachtung mehrerer Messgrößen kann aber auch zusätzliche zufällige und systematische Messabweichungen zur Folge haben.

## 4.2 Kontrolle der Analytik

### 4.2.1 Zielsetzung der Routineanalytik auf Abwasserreinigungsanlagen

Die Qualitätsziele für Analysen von Wasserlaboratorien (DVGW, 1997) gelten auch für die Routineanalytik auf Abwasserreinigungsanlagen. Neben der Reproduzier- und Nachvollziehbarkeit der Messergebnisse besteht das Hauptziel aus der Gewährleistung präziser Messergebnisse ohne systematische Messabweichungen. Die Abb. 4.12 verdeutlicht diesen Idealfall (Fall 1) der Präzisions- und Richtigkeitseigenschaften<sup>3</sup> von Messergebnissen. Die anderen drei möglichen Fälle sind nicht optimal. Besteht eine Möglichkeit zu Mehrfachanalysen der untersuchten Messgröße, so kann beim Fall 2 die zufällige Messunsicherheit eines Mittelwertes durch Mehrfachanalysen vermindert werden (siehe Seite 19).

Bei den Fällen 3 und 4 führt nur eine Identifizierung und Korrektur der systematischen Messabweichungen zu Messergebnissen, welche die oben dargestellte Zielsetzung erfüllen. Es resultieren folgende Fragestellungen:

- Wie gross ist die zufällige Unsicherheit (=Präzision) von Konzentrationsbestimmungen mit Methoden der Routineanalytik (Photometer und Küvettentests)?
- Mit welchen Methoden lässt sich die Richtigkeit der Analyseergebnisse von kommunalen Abwasserreinigungsanlagen quantitativ überprüfen?
- Wie lässt sich der Kontrollaufwand der Analytik optimieren?

Im Sinne einer Optimierung des Kontroll- und Messaufwandes wird in diesen folgenden Teilkapitel eine Unterteilung in eine theoretische Fehleranalyse, kontinuierliche Qualitätssicherungsmassnahmen und Zusatzversuche für eine erweiterte Kontrolle vorgeschlagen. Die kontinuierlichen Qualitätssicherungsmassnahmen beinhalten abgesehen von periodischen Kontrollen der Pipetten und Standardlösungen nur organisatorische Massnahmen und die Auswertung vorhandener Daten. Die erweiterten Kontrollen der Richtigkeit und Präzision der Analytik sind bei Intensivmesskampagnen (Kap. 7) und der Kontrolle von On-line- resp. In-line-Messgeräten (Kap. 4.3) zur Absicherung der analytischen Methoden notwendig. Auch bei der Eigenüberwachung von Abwasserreinigungsanlagen können solche Versuche erforderlich sein, wenn aufgrund der Analyse von Fremdüberwachungsdaten oder Massenbilanzen (Kap. 6) Probleme bei der Analytik vermutet werden. Insbesondere bei einer frachtbezogenen Abwasserabgabe kann eine detaillierte Kontrolle der Analytik von finanzieller Bedeutung sein.

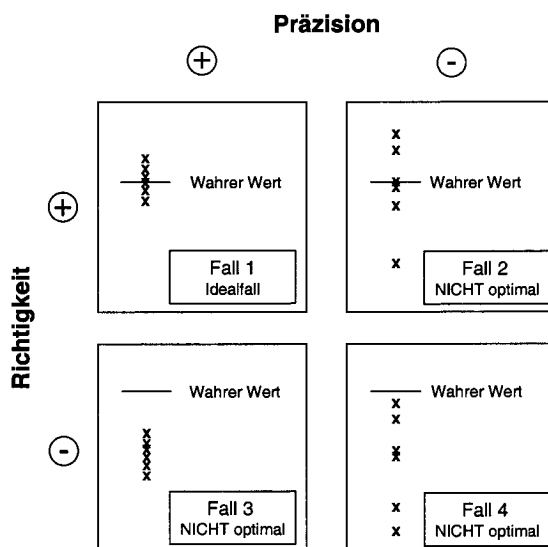


Abb. 4.12: Präzisions- und Richtigkeitseigenschaften von Messergebnissen (nach APHA, 1995).

<sup>3</sup>Präzision=Definition siehe Seite 21. Richtigkeit=Fähigkeit eines Analyseverfahrens Messwerte ohne systematische Messabweichung zu liefern (DIN, 1994).

	Richtigkeit	Präzision
<b>Kontinuierliche QS-Massnahmen</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Grundlegende Kontrollmassnahmen</li> <li>• Vergleich mit Parallelanalysen aus der Fremdüberwachung</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mehrfachbestimmungen (=Betriebsbedingungen)</li> </ul>
<b>Zusatzversuche</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Kalibrierversuch (=Analyse Werkkalibrierung)</li> <li>• Aufstockversuch (=Analyse von Störungen durch Matrix)</li> <li>• Verdünnungsversuch (=Analyse von Störungen durch Matrix)</li> <li>• Vergleich mit anderen Messmethoden</li> <li>• Ringversuch</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Kalibrierversuch (=Standardbedingungen)</li> <li>• Ringversuch (=Betriebsbedingungen)</li> </ul>

Abb. 4.13: Methoden zur Analyse der Richtigkeit und Präzision bei der Routineanalytik auf kommunalen Abwasserreinigungsanlagen.

### 4.2.2 Theoretische Fehleranalyse

Basierend auf der Zusammenstellung potentieller Fehlerquellen in chemischen Labors (Funk et al., 1992) wurden in Abb. 4.14 Gruppen von potentiellen Fehlerursachen bei der Routineanalytik (= Eigenüberwachungsdaten) auf kommunalen Abwasserreinigungsanlagen dargestellt.

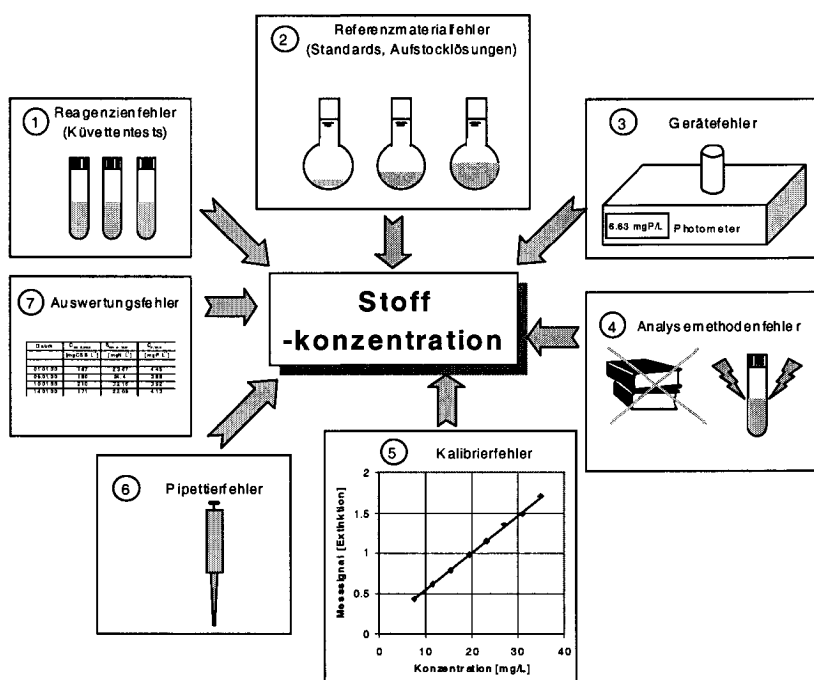


Abb. 4.14: Gruppen von potentiellen Fehlerursachen bei der Routineanalytik auf kommunalen Abwasserreinigungsanlagen.



Es werden hier nur Fehlerquellen für photometrische Messmethoden berücksichtigt, da diese auf kommunalen Abwasserreinigungsanlagen die hauptsächlich eingesetzten Analysemethoden sind. Für die in Abb. 4.14 dargestellten Fehlergruppen wurden in Tab. 4.7 Beispiele für einzelne potentielle Fehlerursachen aufgezeigt. Diese Auflistung theoretisch möglicher Fehlerursachen kann als Checkliste zur Vermeidung von groben und systematischen Messfehlern genutzt werden. Auch bei der Lokalisierung von Ursachen identifizierter systematischer Messabweichungen in Kontrollversuchen kann eine solche qualitative Analyse des Messprozesses zum Ziel führen. Eine Zusammenstellung von Literaturangaben für die Fehleranalyse einzelner Analyseverfahren ist in Tab. C.1 dargestellt (Anhang C.1).

**Tab. 4.7:** Einzelne Fehlerursachen bei der Routineanalytik kommunaler Abwasserreinigungsanlagen (ohne Probenaufbereitung, modifiziert nach Funk et al., 1992).

Fehlergruppe	Fehlerursache	Fehlerart		
		grob	systematisch	zufällig
1) Reagenzienfehler	Mangelhafte Reinheit	x	x	
	Unsachgemäße Aufbewahrung (chemische Veränderungen)	x	x	
	Zu alte Reagenzien	x	x	
2) Referenzmaterialfehler	Mangelhafte Reinheit	x	x	
	Verfälschung durch Störsubstanzen	x	x	
	Veränderung der Referenzmaterialien (Zersetzung, Adsorption, Konzentrationsanstieg durch Verdunstung von $H_2O$ )		x	
3) Gerätefehler	Mangelhafte Sauberkeit des optischen Systems	x	x	
	Lichteinfall in den Probenraum	x	x	
	Alterung der Lichtquelle		x	
	Fehlerhafte Einstellung der Wellenlänge	x		
	Zerkratzte oder verschmutzte Küvetten	x	x	x
	Luftblasen in der Küvette		x	x
4) Analysemethodenfehler	Abweichung von der Analysevorschrift	x	x	x
	Über- oder Unterschreitung des geprüften Arbeitsbereichs	x	x	x
	Querempfindlichkeiten (z.B. Eigenfärbung des Abwassers, Störionen)	x	x	x
	Nichtbeachtung eines Blindwertes		x	
	Falsche Probenvorbereitung für Analysemethode (z.B. Filtration, pH)	x	x	x
5) Kalibrierfehler	Fehlerhafte Kalibrierung Photometer		x	
6) Pipettierfehler	Falsch kalibrierte Pipette		x	
	Verschmutzte Pipette	x	x	x
	Pipettierfehler (z.B. Ansaugen von Schaum)	x	x	
7) Auswertungsfehler	Falsche Einheit	x		
	Falsch berücksichtigte Verdünnungsschritte	x		
	Falscheintrag in Datenerfassung	x		

### 4.2.3 Grundlegende Kontrollmassnahmen

Für die analytische Qualitätssicherung (AQS) von den bei der Eigenkontrolle meistens eingesetzten Betriebsmethoden<sup>4</sup> existieren mehrere Regelwerke und Publikationen (z.B. BUWAL, 1983, 1993, 1999; ATV, 1997; DVGW, 1997; Moser, 1998). Auch Methoden aus der Qualitätssicherung der analytischen Chemie können unter Beachtung der verfügbaren analytischen und personellen Ressourcen auf Abwasserreinigungsanlagen übertragen werden (siehe z.B. Cheeseman und Wilson, 1978; Funk 1985, 1992; APHA 1995). Basierend auf der erwähnten Literatur werden nachfolgend einzelne grundlegende Massnahmen der analytischen Qualitätssicherung diskutiert.

#### Organisatorische Massnahmen

**Schulung** des analytisch tätigen Personals (ATV 1997, Buwal 1999). Die kontinuierliche Vertiefung und Aktualisierung der analytischen Kenntnisse stellt vor allem für die Interpretation von Messwerten und Kontrollanalysen eine wichtige Grundlage dar.

**Verständliche, eindeutige** und für alle analysierenden Personen zugängliche **Arbeitsanleitungen** zu den einzelnen Messverfahren (Häck et al., 1999), welche bei Änderungen der Methoden aktualisiert werden. Neben der genauen Beschreibung des Analyseablaufes sollten diese auch Angaben zum Messprinzip, Anwendungs- und Arbeitsbereich, Bestimmungsgrenze, Störfaktoren, verwendete Reagenzien und Geräte, Messunsicherheit, weiterführende Literatur und allfällige Normen beinhalten (BUWAL, 1983). Viele Hersteller von Betriebsmethoden liefern solche ausführlichen Beschreibungen zu ihren Testsätzen.

**Kontrolle der Haltbarkeit** und fachgerechte Lagerung von Analysematerial und **Reagenzien** (ATV, 1997).

Regelmässige und fachgerechte **Wartung und Kontrolle der Messgeräte** (ATV, 1997). Dies kann sowohl eine Reinigung oder Kalibrierung beinhalten, sowie auch die periodische Gerätekontrolle durch den Hersteller.

Um unerkannte zeitlich variierende systematische Messabweichungen auszuschliessen, sollte die **Analysereihenfolge von Proben möglichst zufällig** gewählt werden ("randomization"-Prinzip, Cheeseman und Wilson, 1978).

Die **Dokumentation und Archivierung der Messergebnisse** sollten so erfolgen, dass die Randbedingungen der Probenahme, Konservierung, Lagerung, Probenaufbereitung (z.B. Filtration, Homogenisierung, Verdünnung) wie auch die verwendete Analyse-methode jederzeit nachvollziehbar sind. Auch die Dokumentation und Archivierung von Kontrollmassnahmen (organisatorische und experimentelle) sollte jederzeit nachvollziehbar sein.

---

<sup>4</sup>Im ATV-Merkblatt M-704 (1997) wird unterschieden zwischen Betriebsmethoden und genormten Analysemethoden. **Betriebsmethoden** = vereinfachte Analysemethoden, die von Personal mit analytisch-chemischen Grundkenntnissen angewandt werden können und die im vorgesehenen Betriebsinsatz Messergebnisse mit einer analytischen Qualität liefern, die den Ergebnissen aus genormten Methoden gleichgestellt werden können. **Genormte Analysemethoden** = Labor-, Referenz- und Bezugsmessmethoden, die in einschlägigen Normen (DEV, DIN etc.) beschrieben sind und Personal mit mindestens der Qualifikation eines Chemielaboranten erfordern. Diese Methoden bilden in der Regel die Grundlage für gesetzlich geregelte Überwachungsaufgaben.

### Experimentelle Kontrollmassnahmen

Eine regelmässige **Kontrolle der verwendeten Pipetten** ist von zentraler Bedeutung für die Richtigkeit und Präzision der Analysenergebnisse. Neben der Kontrolle der Kalibrierung der Pipette, zeigt ein einfacher Pipettenkontrollversuch auch die zufällige Messunsicherheit des Pipettiervorganges auf. Diese ist bei den kleinen pipettierten Probevolumina bei Küvettentests von grosser Bedeutung für die Präzision der Analytik.

Die zu kontrollierende Pipette kann mit Hilfe einer Analysenwaage überprüft werden. Unter der Voraussetzung, dass die Analysenwaage kalibriert ist und somit keine systematischen Abweichungen verursachen sollte, kann durch die ermittelte Masse und die Dichte von pipettiertem Wasser auf das pipettierte Volumen geschlossen werden (Gl. 4.6). Die temperaturabhängige Dichte von Wasser ist in Tab. 4.8 dargestellt.

**Tab. 4.8:** Temperaturabhängigkeit der Dichte von Wasser

T	[°C]	3	4	5	10	15	20	25	30
$\rho_{H_2O}$	[g L <sup>-1</sup> ]	999.96	999.97	999.96	999.70	999.10	998.21	997.05	995.65

$$V_{\text{pipettiert}} = 1000 \cdot \frac{m_{H_2O, \text{pipettiert}}}{\rho_{H_2O}(\text{Temperatur})} \quad (4.6)$$

$$\begin{aligned} V_{\text{pipettiert}} &= \text{Pipettiertes Volumen [ml]} \\ m_{H_2O, \text{pipettiert}} &= \text{Masse des pipettierten Reinstwassers [g]} \\ \rho_{H_2O}(\text{Temperatur}) &= \text{Temperaturkorrigierte Dichte von Reinstwasser [g L}^{-1}\text{]} \end{aligned}$$

Die Kontrollmessungen auf der Waage werden mehrfach durchgeführt und daraus die jeweiligen Volumen  $[V_{\text{Pipettiert}, 1}, V_{\text{Pipettiert}, 2} \dots V_{\text{Pipettiert}, n}]$  berechnet (Gl. 4.6). Das arithmetische Mittel  $\bar{V}_{\text{Pipettiert}}$  und die empirische Varianz  $s_{\text{Pipettiert}}^2$  aus der n-fachen Analyse kann nach Gl. 4.7 und 4.8 ermittelt werden.

$$\bar{V}_{\text{pipettiert}} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n V_{\text{pipettiert}, i} \quad (4.7)$$

$$s_{\text{pipettiert}}^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (V_{\text{pipettiert}, i} - \bar{V}_{\text{pipettiert}})^2 \quad (4.8)$$

Als Mass für die Richtigkeit wird der Anteil  $Y$  des beim Kontrollversuch wiedergefundenen Sollvolumens  $V_{\text{Soll}}$  berechnet (Gl. 4.9).

$$Y = 100 \cdot \frac{\bar{V}_{\text{pipettiert}}}{V_{\text{Soll}}} \quad [\%] \quad (4.9)$$

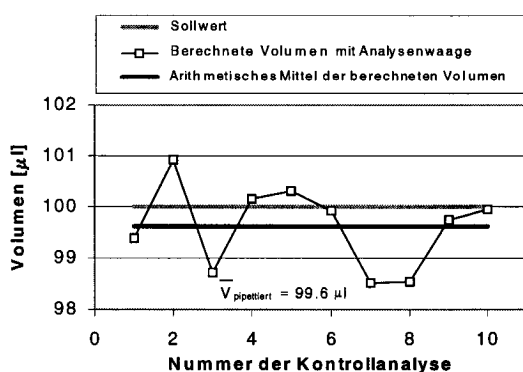
Mit der empirischen Varianz der pipettierten Volumen  $s_{\text{pipettiert}}^2$  (Gl. 4.8), der Annahme von normalverteilten Messwerten und dem 97.5%-Quantil der t-Verteilung für  $\nu = n - 1$  Freiheitsgrade  $q_{0.975}^{\nu=n-1}$  (siehe Anhang B) kann ein zweiseitiges 95%-Vertrauensintervall für  $Y$  berechnet werden (Gl. 4.10).

$$VI_{95\%, Y} = \pm \frac{100 \cdot q_{0.975}^{v=n-1}}{V_{\text{Soll}}} \cdot \sqrt{\frac{s_{\text{pipettiert}}^2}{n}} \quad [\%] \quad (4.10)$$

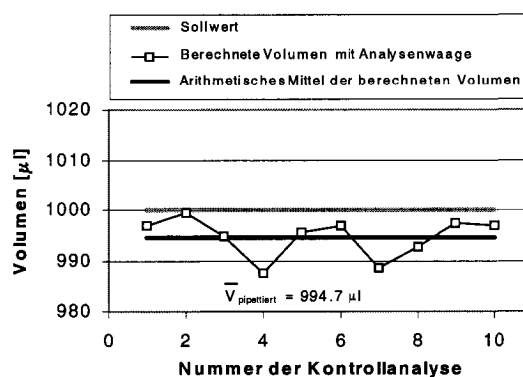
Als Mass für die Präzision wird die relative Standardabweichung  $CV$  (=coefficient of variation) der Kontrollvolumen analysiert (Gl. 4.11).

$$CV = 100 \cdot \frac{\sqrt{s_{\text{pipettiert}}^2}}{\bar{V}_{\text{pipettiert}}} \quad [\%] \quad (4.11)$$

Als Beispiel wurden in Abb. 4.15 und 4.16 die Resultate der Kontrolle einer Socorex-Mikropipette mit einem variablen Bereich von  $100\mu\text{l}$  bis  $1000\mu\text{l}$  dargestellt. Sowohl auf dem tiefsten Arbeitsniveau ( $=100\mu\text{l}$ ) als auch auf dem höchsten Arbeitsniveau ( $=1000\mu\text{l}$ ) wurden 10-fache Kontrollanalysen durchgeführt.



**Abb. 4.15:** Kontrolle des pipettierten Volumens auf dem Niveau  $100\mu\text{l}$  durch Einwaage von Reinstwasser (Temperatur  $24.8^\circ\text{C}$ ).



**Abb. 4.16:** Kontrolle des pipettierten Volumens auf dem Niveau  $1000\mu\text{l}$  durch Einwaage von Reinstwasser (Temperatur  $24.8^\circ\text{C}$ ).

Die Resultate der Versuche sind in Tab. 4.9 dargestellt. Die analysierte Pipette zeigt auf dem höchsten Arbeitsniveaus von  $1000\mu\text{l}$  eine signifikante Abweichung vom Sollvolumen. Aufgrund von Untersuchungen mit verschiedenen Pipetten (Udert, 1998) kann jedoch gefolgert werden, dass die Abweichungen von 0.5% vom Sollwert als gutes Resultat für die Richtigkeit einer Pipette betrachtet werden kann. Bei der Analyse der Variationskoeffizienten in Tab. 4.9 wird deutlich, dass die Pipette auf dem hohen Niveau doppelt so präzise ist, wie auf dem tiefsten Arbeitsniveau. Das hängt damit zusammen, dass sich Messfehler infolge der Pipettenspitzen, Wassertropfen etc. bei kleinen Volumens wesentlich stärker auswirken. Nach dem Vergleich verschiedener Pipetten von Udert (1998) sollte ein Variationskoeffizient von weniger als 1% angestrebt werden, um von einer akzeptablen Präzision des Pipettiervorgangs auszugehen.

Tab. 4.9: Resultate eines Pipettenkontrollversuchs

		Tiefstes Arbeitsniveau $V_{Soll} = 100\mu l$	Höchstes Arbeitsniveau $V_{Soll} = 1000\mu l$
$\bar{V}_{pipettiert}$	$[\mu l]$	99.6	994.7
$s_{pipettiert}^2$	$[\mu l]^2$	0.7	15.2
$Y \pm VI_{95\%, Y}$	$[\%]$	$99.6 \pm 0.6$	$99.5 \pm 0.3$
$CV$	$[\%]$	0.8	0.4

Zur periodischen Kontrolle der Arbeitsweise, Messeinrichtung und Reagenzien sollten zusätzlich zu den Routineanalysen **Standardlösungen mit definiertem Stoffgehalt analysiert** werden. Eine Analyse solcher Kontrollmessungen mit Qualitätsregelkarten (siehe Kap. 4.3; Funk, 1992; Montgomery, 1996) bietet eine einfache graphische Möglichkeit zur Beurteilung des Messprozesses. Verschiedene Hersteller bieten solche Testlösungen an. Es ist zu beachten, dass damit nur die Präzision und Reproduzierbarkeit des Messprozesses unter Standardbedingungen geprüft wird.

Die Präzision eines einzelnen Analyseergebnisses in einer Serie von  $N$  Messzeitpunkten lässt sich in der Routineanalytik<sup>5</sup> auf vier verschiedene Arten kontrollieren (Funk et al., 1992):

- 1.) Aus **Mehrfachbestimmungen** (meist Doppelbestimmungen  $m=2$ ) an den  $N$  Messzeitpunkten (siehe Gl. 4.14, Reed und Henry, 1974; Funk et al., 1992).
- 2.) Aus Mehrfachbestimmungen an einer Probe (empfohlene Anzahl  $n \geq 6$ , Funk et al., 1992)
- 3.) Über eine Standardaddition (siehe Funk et al., 1992).
- 4.) Aus einer Range-Regelkarte (siehe Funk et al., 1992).

Die erste Methode führt aufgrund der grösseren Anzahl Fehlereinflüsse während einer langen Messperiode meist zu grösseren Messunsicherheiten als die Momentananalyse der zweiten Methode. Um die Messunsicherheit im zu kontrollierenden Datensatz nicht zu unterschätzen, wird die erste Methode empfohlen. An einem Messtag  $i$  ergibt sich mit Gl. 4.12 und 4.13 aus den  $j = 1, 2 \dots m$  Mehrfachbestimmungen das Gruppennittel  $\bar{x}_i$

<sup>5</sup>Es ist zu beachten, dass die Präzision eines Messverfahrens aus einem Ringversuch mit mehreren Labors ermittelt wird. Aus der mehrfach analysierten Ringversuchsprobe durch die einzelnen Labors lässt sich sowohl die Präzision unter Vergleichs- als auch Wiederholbedingungen berechnen (ISO-Norm 5725-1:1997-11, Cheeseman und Wilson, 1978; Funk et al., 1992).

und die Standardabweichung der Mehrfachbestimmung  $s_i$  (Funk et al., 1992):

$$\bar{x}_i = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^m x_{ij} \quad (4.12)$$

$$s_i = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^m (x_{ij} - \bar{x}_i)^2}{m-1}} \quad (4.13)$$

Aus den  $i = 1, 2 \dots n$  Messserien kann die Standardabweichung innerhalb der Serie  $s_w$  berechnet werden:

$$s_w = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (m_i - 1) \cdot s_i^2}{\sum_{i=1}^n (m_i - 1)}} \quad (4.14)$$

Für Doppelanalysen ( $m = 2$ ) an den  $n$  betrachteten Messzeitpunkten vereinfacht sich die Gl. 4.14 zu:

$$s_w = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n s_i^2}{n}} \quad (4.15)$$

Bei der experimentellen Bestimmung von  $s_w$  ist darauf zu achten, dass die einzelnen  $m$  Wiederholungen in der Serie jeweils die gesamte Analyseketten durchlaufen und voneinander unabhängig sind. Bei Analysegeräten mit Autosamplern sollten deshalb die einzelnen Wiederholungen nicht genau nacheinander gemessen werden, sondern möglich zufällig in der Analysenreihenfolge verteilt werden.

In Tab. 4.10 wurde die beschriebene Methodik bei fünf verschiedenen Messkampagnen auf unterschiedliche Messverfahren und Matrices angewandt (Messverfahren und weiterführende Literatur siehe Tab. C.1, Anhang C.1). Um die Präzision der einzelnen Verfahren miteinander vergleichen zu können, wurde aus  $s_w$  und dem jeweiligen Gesamtmittel  $\bar{x}$  der Messserie (Gl. 4.16) der sogenannte Variationskoeffizient CV (engl. coefficient of variation) berechnet (Gl. 4.17).

$$\bar{x} = \frac{1}{n \cdot m} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m x_{ij} \quad (4.16)$$

$$CV = 100 \cdot \frac{s_w}{\bar{x}} \quad [\%] \quad (4.17)$$

**Tab. 4.10:** Präzision unter Betriebsbedingungen: Variationskoeffizienten CV (Gl. 4.17 berechnet aus Doppelanalysen für verschiedene Messverfahren und Matrices ( $n$  = Anzahl Doppelanalysen, Messverfahren siehe Tab. C.1, Anhang C.1). Die Doppelanalysen durchliefen jeweils das gesamte Verfahren ab Probenahme). Kursive Werte = CV [%] aus  $m$  Mehrfachbestimmungen von einer Sammelprobe.

Matrix	Socrensen (1997)		Fux und Plüss (1997)		Brandenberger (1998)			DasGupta (1999)			Frommhold (2000)	
	Hach DR2000	Ismatec FIA	Hach DR2000	Ismatec FIA	Dr.Lange Cadas30	Hach DR2000	Ismatec FIA	Dr.Lange Cadas30	Hach DR2000	Ismatec FIA	Dr.Lange Cadas30	
CSB <sub>tot</sub>	Roh											2.1 <sub>(n=11)</sub>
	VKB <sub>ab</sub>	9.6 <sub>(n=14)</sub> /8.5 <sub>(m=8)</sub>		6.7 <sub>(n=19)</sub>		3.2 <sub>(n=30)</sub>			4.0 <sub>(n=33)</sub>			37.6 <sub>(n=4)</sub>
	NKB <sub>ab</sub>	3.3 <sub>(n=14)</sub> /3.5 <sub>(m=7)</sub>		2.5 <sub>(n=10)</sub>		16.0 <sub>(n=28)</sub>			4.4 <sub>(n=33)</sub>			1.3 <sub>(n=5)</sub>
	BB	6.4 <sub>(n=13)</sub> /2.5 <sub>(m=8)</sub>		7.7 <sub>(n=20)</sub>		5.2 <sub>(n=30)</sub>						3.1 <sub>(n=11)</sub>
CSB <sub>gel</sub>	VKB <sub>ab</sub>					8.0 <sub>(n=30)</sub>						
P <sub>tot</sub>	Roh											
	VKB <sub>ab</sub>		4.0 <sub>(n=14)</sub> /1.3 <sub>(m=8)</sub>		5.3 <sub>(n=20)</sub>	2.5 <sub>(n=30)</sub>	2.7 <sub>(n=28)</sub>	3.4 <sub>(n=31)</sub>				5.9 <sub>(n=5)</sub>
	NKB <sub>ab</sub>		6.0 <sub>(n=14)</sub> /3.8 <sub>(m=6)</sub>		6.2 <sub>(n=10)</sub>	9.5 <sub>(n=29)</sub>	9.1 <sub>(n=27)</sub>	2.4 <sub>(n=34)</sub>				9.7 <sub>(n=5)</sub>
	BB		5.7 <sub>(n=14)</sub> /4.9 <sub>(m=8)</sub>		4.1 <sub>(n=19)</sub>	5.5 <sub>(n=30)</sub>						8.4 <sub>(n=5)</sub>
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> -P	VKB <sub>ab</sub>				4.0 <sub>(n=19)</sub>							3.7 <sub>(n=11)</sub>
	NKB <sub>ab</sub>				4.0 <sub>(n=19)</sub>							6.1 <sub>(n=10)</sub>
N <sub>tot</sub>	Roh											
	VKB <sub>ab</sub>		4.4 <sub>(n=14)</sub> /2.1 <sub>(m=8)</sub>		4.9 <sub>(n=20)</sub>		5.9 <sub>(n=29)</sub>	3.4 <sub>(n=31)</sub>		3.3 <sub>(n=23)</sub>		2.4 <sub>(n=5)</sub>
	NKB <sub>ab</sub>		2.7 <sub>(n=14)</sub> /2.9 <sub>(m=7)</sub>		6.1 <sub>(n=9)</sub>		3.5 <sub>(n=20)</sub>	1.5 <sub>(n=32)</sub>		4.3 <sub>(n=28)</sub>		7.5 <sub>(n=5)</sub>
	BB		6.7 <sub>(n=14)</sub> /6.1 <sub>(m=6)</sub>		4.4 <sub>(n=20)</sub>		9.4 <sub>(n=30)</sub>			3.3 <sub>(n=29)</sub>		12.3 <sub>(n=4)</sub>
(NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> +NH <sub>3</sub> )-N	VKB <sub>ab</sub>						5.8 <sub>(n=29)</sub>					4.1 <sub>(n=11)</sub>
	NKB <sub>ab</sub>						6.9 <sub>(n=20)</sub>					1.0 <sub>(n=6)</sub>
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> -N	VKB <sub>ab</sub>						1.4 <sub>(n=30)</sub>					1.3 <sub>(n=12)</sub>
	NKB <sub>ab</sub>						3.1 <sub>(n=19)</sub>					2.0 <sub>(n=6)</sub>
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N	VKB <sub>ab</sub>				2.6 <sub>(n=20)</sub>		1.4 <sub>(n=30)</sub>					5.0 <sub>(n=11)</sub>
	NKB <sub>ab</sub>				1.3 <sub>(n=20)</sub>		1.2 <sub>(n=20)</sub>					2.6 <sub>(n=11)</sub>
TSS	Roh		7.0 <sub>(n=11)</sub>									
	VKB <sub>ab</sub>		4.9 <sub>(n=11)</sub>		3.8 <sub>(n=19)</sub>		6.0 <sub>(n=29)</sub>				4.3 <sub>(n=28)</sub>	
	NKB <sub>ab</sub>				33.8 <sub>(n=19)</sub>		30.1 <sub>(n=25)</sub>				31.2 <sub>(n=35)</sub>	
	BB		3.1 <sub>(n=14)</sub>		1.7 <sub>(n=10)</sub>		2.9 <sub>(n=30)</sub>				2.7 <sub>(n=30)</sub>	

- ▶ Aus der Messkampagne von Soerensen (1997) ist ersichtlich, dass die geschätzten Variationskoeffizienten mit der Doppelanalysemethode gleich oder grösser sind als die Werte aus einmaligen Mehrfachanalysen. Diese experimentelle Bestätigung der Hypothese von Seite 50 zeigt, dass die Methode der Doppelanalysen für die Präzisionsschätzung bei der Routineanalytik eingesetzt werden sollte.
- ▶ Aufgrund der Resultate aus Tab. 4.10 können die Analysen der **gelösten N- und P-Komponenten** mit den verwendeten Dr. Lange Küvettentests bezüglich Präzision unter Betriebsbedingungen als gleichwertig mit der genormten FIA-Methode (Flow Injection Analysis, EN-ISO Normen 11732:1997, 13395:1996, EN1189:1996) angesehen werden. Über alle Kampagnen betrachtet, kann man für die gelösten N- und P-Komponenten je nach Messgrösse von Variationskoeffizienten zwischen 1.5-7% des Messwertes ausgehen. In diesem Wert ist die Unsicherheit der gesamten Probenaufbereitung (z.B. Filtrieren) mitenthalten. Im Ablauf der Nachklärung ergeben sich bei sehr kleinen Konzentration z.T. wesentlich grössere zufällige Messunsicherheiten.
- ▶ Die Bestimmung der **totalen P-Komponenten** kann mit den verwendeten Dr. Lange Küvettentests bezüglich Präzision unter Betriebsbedingungen als gleichwertig mit der genormten FIA-Methode (Flow Injection Analysis, EN1189:1996) mit vorgängigem Kaliumperoxodisulphat-Aufschluss angesehen werden. Im vorgeklärten Abwasser betragen die Variationskoeffizienten 2.5-6%, im Ablauf 2.5-10% und im Belebtschlamm 5.5-9% des Messwertes. Die erhöhte Unsicherheit bei Belebtschlammanalysen ist auf den Einfluss des notwendigen Verdünnungsschrittes zurückzuführen.
- ▶ Die Bestimmung der **totalen N-Komponenten** kann für vor- und nachgeklärtes Abwasser mit den verwendeten Dr. Lange Küvettentests bezüglich Präzision unter Betriebsbedingungen als gleichwertig mit der genormten FIA-Methode mit vorgängigem Kaliumperoxodisulphat-Aufschluss angesehen werden. Im vorgeklärten Abwasser betragen die Variationskoeffizienten 2.4-5.9% und im Ablauf 1.5-7.5% des Messwertes. Für Belebtschlammanalysen ergaben sich mit den Küvettentests eine Hinweis auf schlechtere Präzisionseigenschaften als mit der genormten FIA-Methode. Da für die Küvettentests nur vier Doppelanalysen verfügbar waren, sollte diese Vermutung mit zusätzlichen Analysen weiter untersucht werden.
- ▶ Für die Bestimmung der **totalen CSB-Konzentration** wurden nur Küvettentests verwendet. Im vorgeklärten Abwasser betragen die Variationskoeffizienten 2.1-6.7%, im Ablauf der Nachklärung 16-37.6% und bei Belebtschlammanalysen 1.3-6.4% des Messwertes. Die grosse Unsicherheit der CSB-Analyse im Ablauf der Nachklärung kann zum Teil durch die Unsicherheit bei der Erfassung partikulärer Stoffe erklärt werden (TSS-Analyse im Ablauf weist Variationskoeffizienten von 30-34% auf.)



#### 4.2.4 Analyse von Parallelmessungen aus der Fremdüberwachung

Um Analyseergebnisse von Betriebsmethoden mit den Ergebnissen von genormten Analyseverfahren zu vergleichen, wird im Merkblatt M-704 (ATV, 1997) vorgeschlagen die Differenzen der Paralleluntersuchungen zu analysieren. Es wird jedoch keine statistische Methodik für die Auswertung angegeben. Zur Auswertung von Fremdüberwachungsanalysen wird hier ein Vorgehen zur statistischen Auswertung vorgeschlagen. Die analysierte Zufallsvariable entspricht der Differenz von Analysen mit der Betriebsmethode und dem genormtem Analyseverfahren. Für die  $i$ -te Analyse einer Serie von  $n$  Paralleluntersuchungen ergibt sich  $d_i$  (Gl. 4.18):

$$d_i = y_i - x_i \quad (4.18)$$

mit  $y_i$  = Messergebnis mit genormter Analyseverfahren der  $i$ -ten Parallellanalyse  
 $x_i$  = Messergebnis der ARA für die  $i$ -te Parallellanalyse (=Betriebsmethode)

Um zu entscheiden, ob eine signifikante Abweichung der beiden Methoden vorliegt, wird aus den  $n$  Parallellanalysen die mittlere Differenz  $\bar{d}$  mit ihrem 95%-Vertrauensintervall berechnet (Gl. 4.19 bis 4.21).

$$\bar{d} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n d_i \quad (4.19)$$

$$\hat{\sigma}_d = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (d_i - \bar{d})^2}{n-1}} \quad (4.20)$$

es folgt: 
$$\bar{d} \pm \underbrace{q_{0.975}^{\nu=n-1} \cdot \frac{\hat{\sigma}_d}{\sqrt{n}}}_{95\text{-Vertrauensintervall}} \quad (4.21)$$

mit  $q_{0.975}^{(t=n-1)}$  = 97.5%-Quantil der t-Verteilung mit Freiheitsgrad  $\nu=n-1$ ,  
siehe Stahel (1995) und Anhang B

Basierend auf der Methodik des t-Tests (siehe z.B. Stahel, 1995) kann untersucht werden, ob eine signifikante Abweichung zwischen den beiden Methoden besteht. Die Nullhypothese  $H_0$ , die Alternative  $H_A$  und der Verwerfungsbereich von  $H_0$  zeigt Tab. 4.11.

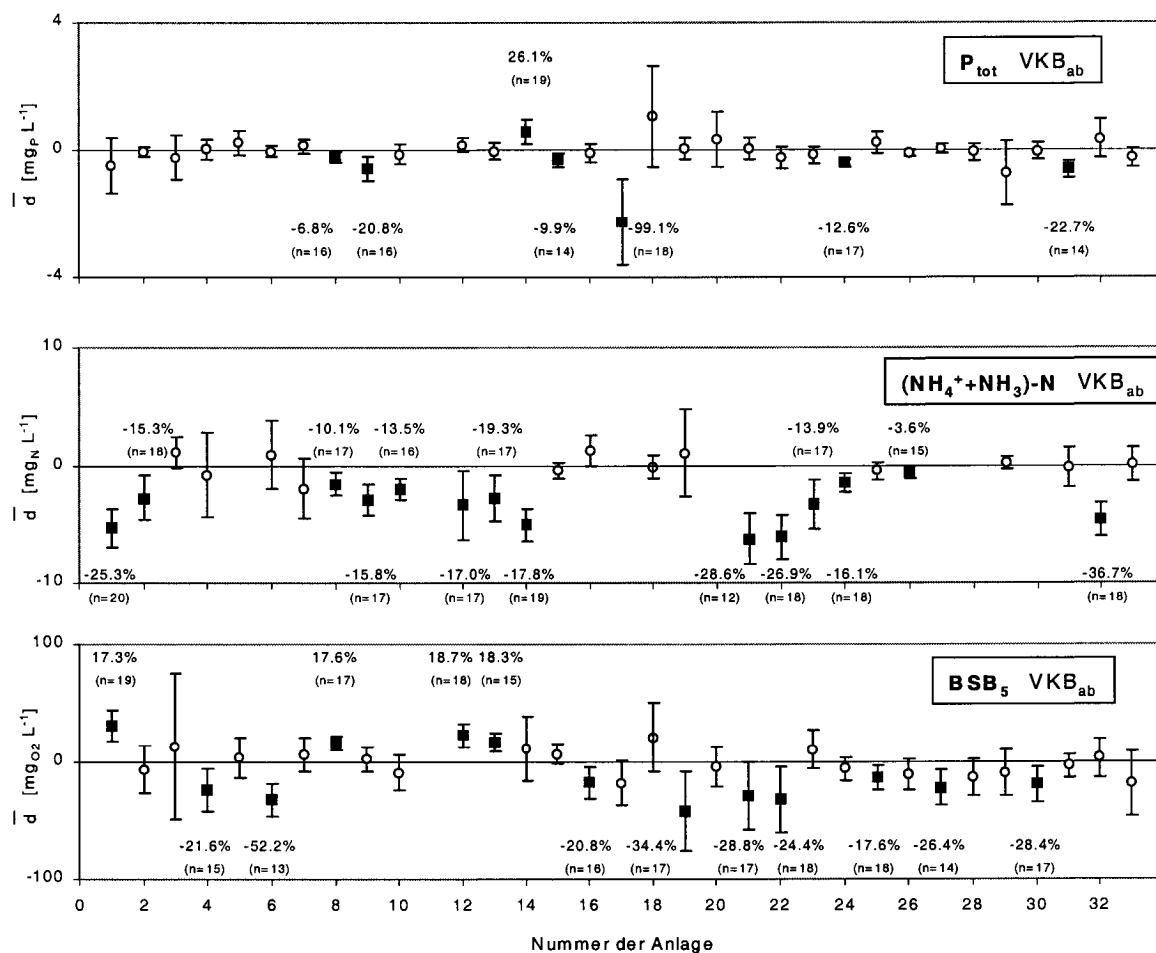
**Tab. 4.11:** Auswertung von Parallellanalysen mit t-Test für gepaarte Stichproben.

Nullhypothese $H_0$	Alternativhypothese $H_A$	Verwerfungsbereich Nullhypothese $H_0$
$\mu_d = 0$	$\mu_d \neq 0$	$-q_{0.975}^{\nu=n-1} \sqrt{\frac{\hat{\sigma}_d^2}{n}} > \bar{d} > q_{0.975}^{\nu=n-1} \sqrt{\frac{\hat{\sigma}_d^2}{n}}$

### Fallbeispiel Kanton Zürich

Die Fremdüberwachungsdaten der Jahre 1996 bis Mitte 2000 von 33 kommunalen ARA im Kanton Zürich wurden mit dem gezeigten Ansatz für vor- und nachgeklärtes Abwasser ausgewertet (Abb. 4.17 und 4.18). Um signifikante Abweichungen verschiedener Anlagen und analysierter Messgrößen miteinander vergleichen zu können, wurde die relative Abweichung  $\Delta_{rel}$  (Gl. 4.22) bezogen auf die mittlere Konzentration des Gewässerschutzlabors angegeben.

$$\Delta_{rel} = 100 \cdot \frac{\bar{d}}{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i} \quad [\%] \quad (4.22)$$



**Abb. 4.17:** Ablauf Vorklä rung: Mittlere Differenzen  $\bar{d}$  mit 95%-Vertrauensintervallen Für signifikant von Null abweichende Differenzen (=■) wurde die in Gl. 4.22 beschriebene relative Abweichung  $\Delta_{rel}$  angegeben (Daten: AWEL, Kanton Zürich)

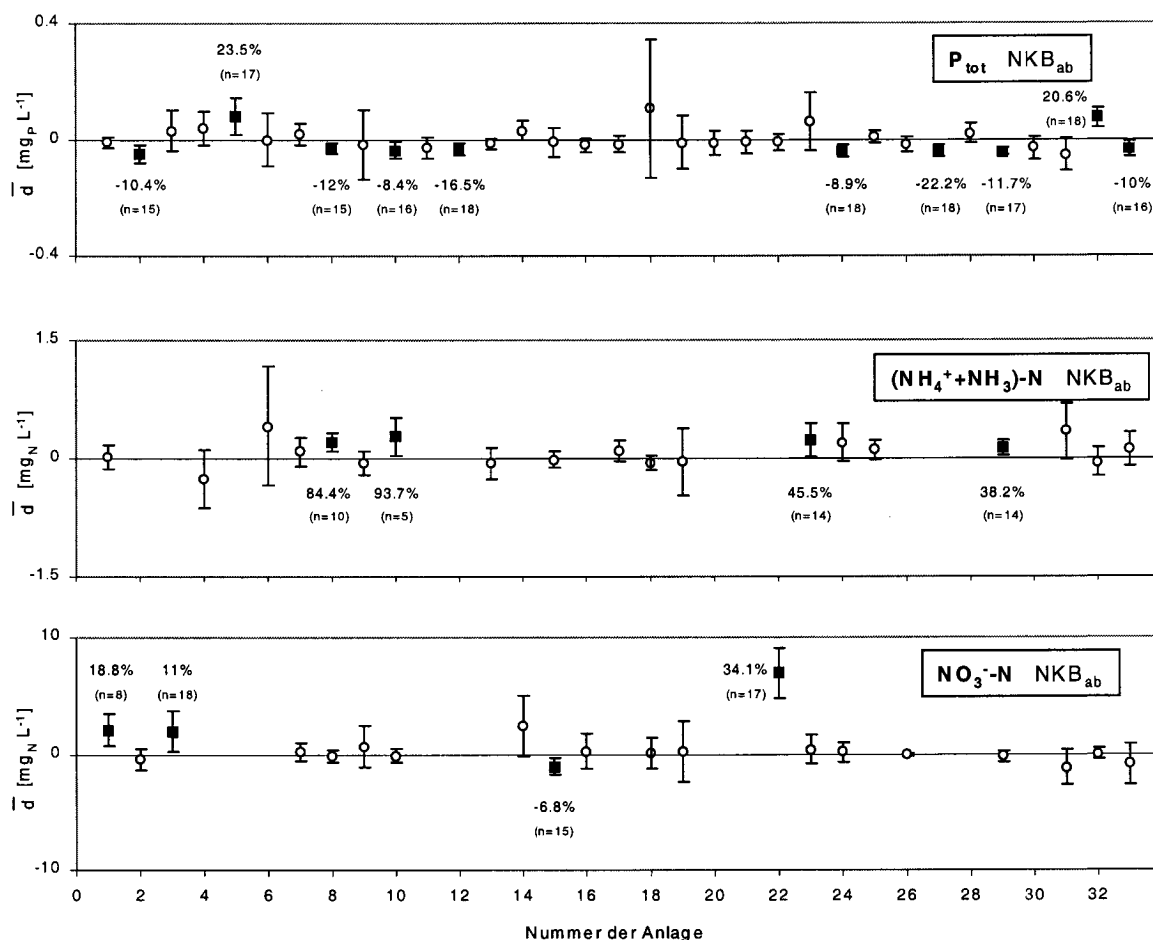
- Aus Abb. 4.17 ist ersichtlich, dass bei der Bestimmung von totalem Phosphor im vorgeklärten Abwasser für das gezeigte Fallbeispiel des Kantons Zürich weniger Anlagen signifikante Abweichungen zu den Analysen des Gewässerschutzlabors zeigen (=21.9%) als bei Ammoniumstickstoff (=53.8%) und  $BSB_5$  (=40.6%). Für Ammoniumstickstoff<sup>6</sup> messen sämtliche ARA mit signifikanten Abweichungen von den

<sup>6</sup>Ammonium wurde von ARA 5, 17, 20, 27, 28 und 30 im Ablauf der Vorklä rung nicht analysiert. ARA 11 hat keine Vorklä rung.

Kontrollanalysen höhere Werte als die Gewässerschutzbehörde. Eine mögliche Erklärung für diesen Effekt könnten störende Schwebstoffe in nicht optimal filtrierten vorgeklärten Abwasserproben sein. Mit einem Abbauprozess infolge Nitrifikation kann die Grössenordnung der in Abb. 4.17 gezeigten Differenzen nicht erklärt werden, da pro mg abgebauten Stickstoff 4.33 mgO<sub>2</sub> verfügbar sein müssten.

- Die relativen Abweichungen  $\Delta_{rel}$  zwischen den Messmethoden betragen bei den meisten Anlagen mit signifikanten Abweichungen zwischen  $\pm 10\%$  und  $\pm 30\%$ . Werden diese Abweichungen in Planungsgrundlagen nicht erkannt, kann dies beträchtliche Folgen für die Dimensionierung der biologischen Stufe haben.

Der gezeigte Ansatz basiert auf der Annahme der sogenannten Varianzhomogenität. Dabei wird vorausgesetzt, dass die Varianz der Differenzen über den analysierten Bereich näherungsweise konstant ist. In Abb. D.1 und D.2 im Anhang D wurde diese Annahme für das betrachtete Fallbeispiel mit Tukey-Anscombe plots (Stahel, 1995) überprüft. Dabei wurden für die Anlagen, welche keine signifikanten Abweichungen zwischen den Messmethoden zeigten, die Differenzen  $d_i$  und Konzentrationen des Gewässerschutzlabors  $y_i$  gegeneinander aufgetragen. Da die Differenzen der Messmethoden über den gesamten Messbereich bei allen betrachteten Messgrössen näherungsweise konstant sind, kann die Annahme der Varianzhomogenität beibehalten werden.



**Abb. 4.18:** Ablauf Nachklärung: Mittlere Differenzen  $\bar{d}$  mit 95%-Vertrauensintervallen. Für signifikant von Null abweichende Differenzen (=■) wurde die in Gl. 4.22 beschriebene relative Abweichung  $\Delta_{rel}$  angegeben (Daten: AWEL, Kanton Zürich)

- Im Ablauf der Nachklärung zeigen beim betrachteten Fallbeispiel für die Analyse von Ammonium<sup>7</sup> und Nitrat weniger Anlagen systematische Abweichungen von den Kontrollanalysen der Gewässerschutzbehörde ( $P_{tot} = 30.3\%$ ,  $NH_4^+ = 21.1\%$ ,  $NO_3^- = 20\%$ ). Die Absolutwerte der signifikanten mittleren Differenzen  $\bar{d}$  von totalem Phosphor sind zum Teil sehr klein (siehe Abb. 4.18). Bei einer frachtbezogenen Abwasserabgabe (z.B. Kantone Bern, Solothurn) können bei grossen Anlagen auch kleine systematische Abweichungen erhebliche finanzielle Folgen haben.

Die Parallelanalysen beinhalten neben der Beurteilungsmöglichkeit systematischer Abweichungen auch Information zur Präzision der einzelnen ARA. Die Standardabweichungen für die Differenzen  $\hat{\sigma}_d$  (Gl. 4.20) lassen auch einen Vergleich der zufälligen Messunsicherheit bei der Analytik der Einzelanlagen zu (Abb. 4.19). Da  $\hat{\sigma}_d$  auch die zufällige Messabweichungen der Kontrollanalysen beinhaltet, ist nur ein Vergleich der einzelnen ARA möglich<sup>8</sup>, jedoch keine Aussage über die Präzision der einzelnen Betriebsmethoden.

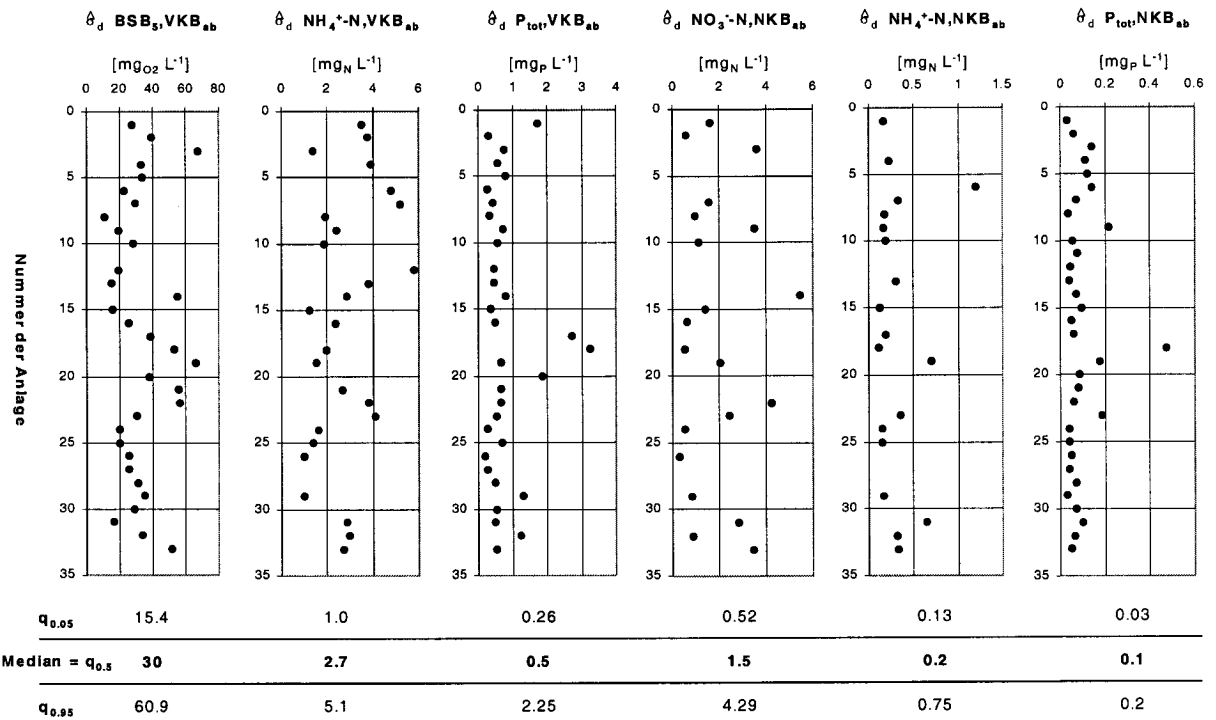


Abb. 4.19: Vergleich der Standardabweichungen der Differenzen  $\hat{\sigma}_d$  (Gl. 4.20) für die unterschiedlichen Messgrössen und Messstellen.

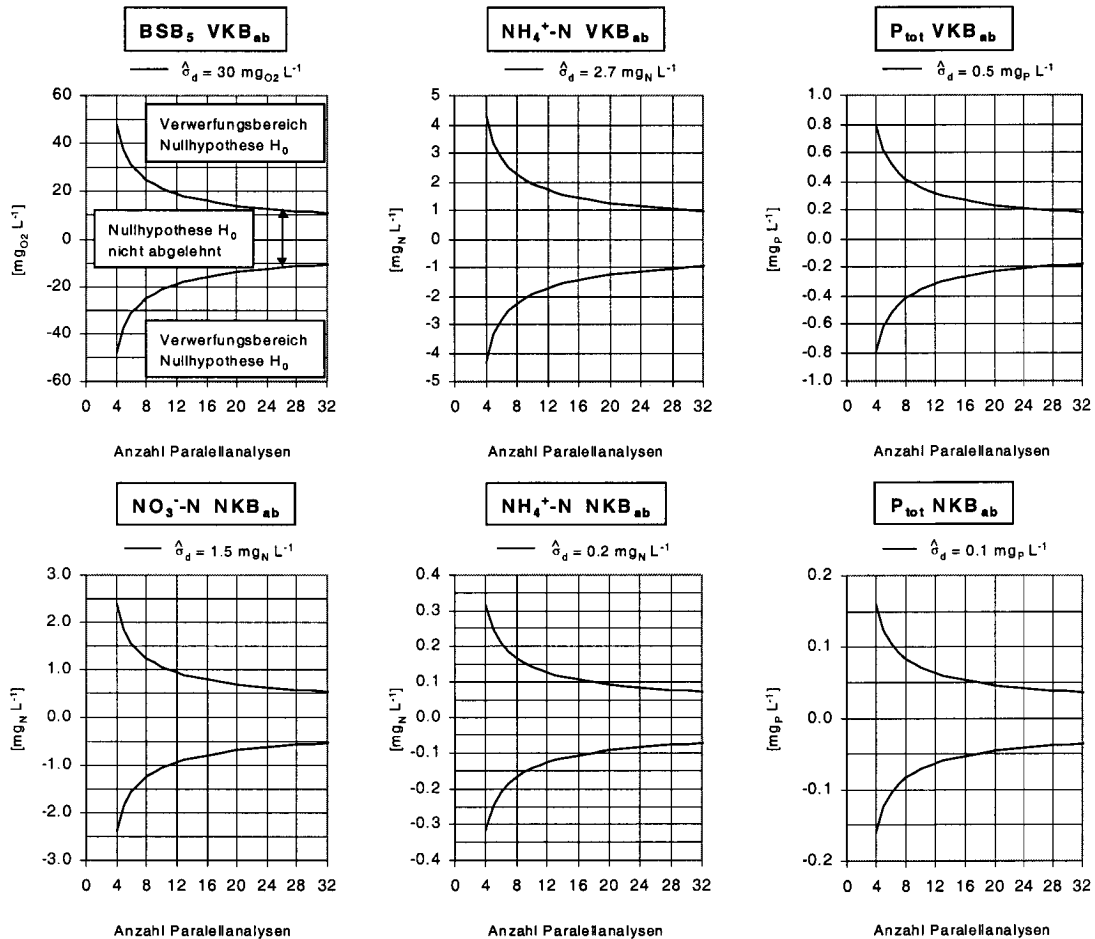
- Die Standardabweichungen der Differenzen  $\hat{\sigma}_d$  variieren zwischen den verschiedenen ARA je nach Messgrösse um ein Faktor 4-9. Diese enormen Unterschiede haben zur Folge, dass die notwendige Anzahl Analysen zur Identifizierung systematischer Abweichungen einer bestimmten Grösse ebenfalls beträchtlich variiert.

Für die Planung der Fremdüberwachung stellt sich die Frage, wieviele Parallelanalysen für die Identifizierung einer bestimmten systematischen Abweichung notwendig sind.

<sup>7</sup>Ammonium wurde nur bei nitrifizierenden und teilnitrifizierenden ARA betrachtet ( $S_{(NH_4+NH_3)-N} \leq 5mgNL^{-1}$ ). Nitrat bei ARA 4-6, 11-13, 20, 21, 25, 27, 28 und 30 im Ablauf der Nachklärung nicht analysiert.

<sup>8</sup>Die Vergleichsmethode des kontrollierenden Gewässerschutzlabors ist bei allen Anlagen identisch.

Dazu wurde basierend auf den Medianen der Standardabweichungen  $\hat{\sigma}_d$  der verschiedenen Messgrößen (siehe Abb. 4.19) und unterschiedliche Anzahl Parallelanalysen  $n$  die Verwerfungsbereiche der Nullhypothese berechnet (Abb. 4.20 und Tab. 4.12). Liegt eine mittlere Differenz  $\bar{d}$  in diesem Bereich, so wird sie aufgrund der abgelehnten Nullhypothese als Folge einer systematischen Messabweichung interpretiert.



**Abb. 4.20:** Verwerfungsbereiche für die Nullhypothese in Tab. 4.11. Mit zunehmender Parallelanalysezahl verbessert sich die Fähigkeit zur Identifizierung systematischer Abweichungen.

- Aus Tab. 4.12 und Abb. 4.20 ist ersichtlich, dass bei der Auswertung von 4 Parallelanalysen nur Abweichungen von den Kontrollanalysen identifiziert werden können, welche grösser sind als  $\pm 40\%$  (BSB<sub>5</sub> Ablauf VKB) resp.  $\pm 20\%$  bis  $\pm 32\%$  (andere Messgrößen). Mit 8 Parallelanalysen lassen sich die Bereiche mit ablehnbarer Nullhypothese im Vergleich zu 4 Analysen um ungefähr die Hälfte reduzieren ( $\pm 10\%$  bis  $\pm 20\%$  der Kontrollanalyse). Da sich die Breite des Verwerfungsbereiches der Nullhypothese nicht linear vergrößert (Abb. 4.20) ist eine zusätzliche Erhöhung der Analysenzahl auf 12 Parallelanalysen nicht mehr so wirkungsvoll wie die Erhöhung von 4 auf 8 Analysen.
- Da Parallelanalysen immer mit einem beträchtlichen Zeitaufwand des Gewässer-schutzlabors für das Abholen der Proben auf der ARA verbunden sind, sollten zur Dämpfung der zufälligen Unsicherheit Mehrfachanalysen von der Probe eines Kontrolltages durchgeführt werden. Damit können die Möglichkeiten zur Identifizierung systematischer Messabweichungen mit relativ geringem Zeitaufwand wesentlich vergrößert werden.

Tab. 4.12: Bereiche mit nicht abgelehnter Nullhypothese aus Tab. 4.11 in Funktion der Anzahl Parallelanalysen. Als Standardabweichung der Differenzen  $\hat{\sigma}_d$  wurden die in Abb. 4.19 dargestellten Mediane für die einzelnen Messgrößen eingesetzt.

	Ablauf VKB			Ablauf NKB		
	$BSB_5$	$(NH_4^+ + NH_3) - N$	$P_{tot}$	$NO_3^- - N$	$(NH_4^+ + NH_3) - N$	$P_{tot}$
$\bar{y}$	120	20	4	10	1	0.6
$\hat{\sigma}_d$	30 [ $mgO_2 L^{-1}$ ]	2.7 [ $mgN L^{-1}$ ]	0.5 [ $mgP L^{-1}$ ]	1.5 [ $mgN L^{-1}$ ]	0.2 [ $mgN L^{-1}$ ]	0.1 [ $mgP L^{-1}$ ]
	$\pm q_{0.975}^{\nu=n-1} \cdot \frac{\hat{\sigma}_d}{\sqrt{n}}$	$\pm q_{0.975}^{\nu=n-1} \cdot \frac{\hat{\sigma}_d}{\sqrt{n}}$	$\pm q_{0.975}^{\nu=n-1} \cdot \frac{\hat{\sigma}_d}{\sqrt{n}}$	$\pm q_{0.975}^{\nu=n-1} \cdot \frac{\hat{\sigma}_d}{\sqrt{n}}$	$\pm q_{0.975}^{\nu=n-1} \cdot \frac{\hat{\sigma}_d}{\sqrt{n}}$	$\pm q_{0.975}^{\nu=n-1} \cdot \frac{\hat{\sigma}_d}{\sqrt{n}}$
	[% von $\bar{y}$ ]	[% von $\bar{y}$ ]	[% von $\bar{y}$ ]	[% von $\bar{y}$ ]	[% von $\bar{y}$ ]	[% von $\bar{y}$ ]
$N=4$	$\pm 49.7$	$\pm 4.3$	$\pm 0.8$	$\pm 2.4$	$\pm 0.32$	$\pm 0.16$
	$\pm 39.8$	$\pm 21.5$	$\pm 19.9$	$\pm 23.9$	$\pm 31.8$	$\pm 26.5$
$N=8$	$\pm 25.1$	$\pm 2.3$	$\pm 0.42$	$\pm 1.3$	$\pm 0.17$	$\pm 0.08$
	$\pm 20.9$	$\pm 11.3$	$\pm 10.5$	$\pm 12.5$	$\pm 16.7$	$\pm 13.9$
$N=12$	$\pm 19.1$	$\pm 1.7$	$\pm 0.32$	$\pm 0.95$	$\pm 0.13$	$\pm 0.06$
	$\pm 15.9$	$\pm 8.6$	$\pm 7.9$	$\pm 9.5$	$\pm 12.7$	$\pm 10.6$

### 4.2.5 Zusatzversuche

Werden mit den kontinuierlichen Qualitätssicherungsmassnahmen Probleme bei der Präzision oder Richtigkeit identifiziert, kann es neben der in Tab. 4.7 gezeigten qualitativen Fehlersuche notwendig sein die Messverfahren mit zusätzlichen Kontrollversuchen detailliert zu analysieren. Es stellen sich folgende Fragen:

- Wie präzise ist die verwendete Methode unter definierten Standardbedingungen?
- Wie können systematische Messabweichungen der Betriebsmethode durch Aufstockversuche mit einer Referenzsubstanz auf die Probenmatrix beurteilt werden?
- Wie können systematische Messabweichungen der Betriebsmethoden mit zusätzlichen Verdünnungsversuchen beurteilt werden?

#### 4.2.5.1 Analyse linearer Kalibrierfunktionen

Die photometrischen Messverfahren der Betriebsanalytik basieren meistens auf linearen Kalibrierfunktionen<sup>9</sup>. Obwohl verschiedene Autoren und Normen die Auswertung dieser Funktionen zeigen (z. B. ISO 8466-1, 1990; DIN 38402, 1986; Funk et al. 1985), sollen hier die grundlegenden Formeln dargestellt werden, da diese Auswertungen von zentraler Bedeutung sind in der Datenanalyse von Abwasserreinigungsanlagen. Zur Beschreibung des Zusammenhanges zwischen einer erklärenden Variablen  $X$  (z.B. Stoffkonzentration) und der Zielgrösse  $Y$  (z.B. gemessene Extinktion) wird bei der Auswertung eines Kalibrationsexperimentes mit den  $n$  Beobachtungen<sup>10</sup>  $[x_1, y_1], [x_2, y_2], \dots [x_n, y_n]$  ein lineares Regressionsmodell (Gl. 4.23) angepasst, wobei für die  $i$ -te Beobachtung gilt (Stahel, 1995):

$$Y_i = \beta \cdot x_i + \alpha + \epsilon_i \quad \text{mit } \epsilon_i \sim \mathcal{N}(0, \sigma^2) \quad (4.23)$$

Die Schätzungen<sup>11</sup> der gesuchten Parameter  $\beta$  und  $\alpha$  werden mit dem Kalibrationsexperiment durch die Methode der kleinsten Quadrate berechnet (Gl. 4.24 und 4.25).

$$\hat{\beta} = \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})(x_i - \bar{x})}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad \text{mit} \quad \bar{y} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i \quad \text{und} \quad \bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (4.24)$$

$$\hat{\alpha} = \bar{y} - \hat{\beta}\bar{x} \quad (4.25)$$

Mit der geschätzten Zielgrösse  $\hat{y}_i$  für die  $i$ -te Beobachtung (Gl. 4.26) und den beobachteten Zielwerten  $y_i$  kann mit der Reststandardabweichung  $s_y$  (DIN, 1986) die zufällige Unsicherheit der Messwerte quantifiziert werden (Gl. 4.27).

$$\hat{y}_i = \hat{\beta}x_i + \hat{\alpha} \quad (4.26)$$

$$s_y = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{n - 2}} \quad (4.27)$$

<sup>9</sup> Analyse von quadratischen Kalibrierfunktionen siehe ISO 8466-2 (1993) oder Funk et al. (1985).

<sup>10</sup> Im Gegensatz zu den mit Grossbuchstaben gekennzeichneten Zufallsvariablen werden Messgrössen oder Beobachtungen im vorliegenden Text mit Kleinbuchstaben gekennzeichnet

<sup>11</sup> Schätzungen von Parametern werden mit dem Zeichen  $\hat{\phantom{x}}$  gekennzeichnet

Mit  $s_y$  und der geschätzten Steigung  $\hat{\beta}$  kann die Verfahrensstandardabweichung  $s_{x0}$  (DIN, 1986) berechnet werden (Gl. 4.28). Als Präzisionskenngrösse beim Vergleich verschiedener Messverfahren wird meistens der dimensionslose Verfahrensvariationskoeffizient  $V_{x0}$  berechnet (Gl. 4.29).

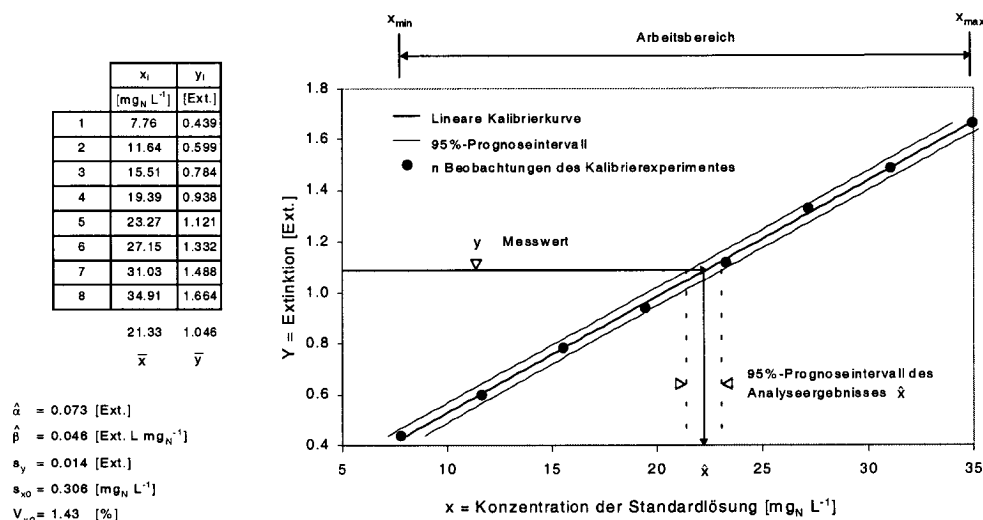
$$s_{x0} = \frac{s_y}{\hat{\beta}} \quad (4.28)$$

$$V_{x0} = \frac{s_{x0}}{\bar{x}} \cdot 100\% \quad (4.29)$$

Bei der Messung wird aus dem mit dem Messverfahren analysierten Messwert  $y$  über die Umkehrfunktion der Kalibrationsfunktion (= Analysefunktion) auf das gesuchte Analyseergebnis  $\hat{x}$  geschlossen (Gl. 4.30). Das 95%-Prognoseintervall (Abb. 4.21) wird für den ermittelten Wert  $\hat{x}$  mit Gl. 4.31 berechnet (ISO, 1990a).

$$\hat{x} = \frac{y - \hat{\alpha}}{\hat{\beta}} \quad (4.30)$$

$$-\frac{s_y \cdot q_{0,975}^{\nu=n-2}}{\hat{\beta}} \sqrt{1 + \frac{1}{n} + \frac{(y - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}} \leq \hat{x} \leq \frac{s_y \cdot q_{0,975}^{\nu=n-2}}{\hat{\beta}} \sqrt{1 + \frac{1}{n} + \frac{(y - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}} \quad (4.31)$$



**Abb. 4.21:** Beispiel eines Kalibrierexperimentes für  $(NH_4^+ + NH_3) - N$ . Dr. Lange Spectrophotometer Cadas 30, Küvettentest LCK 303, Referenzmaterial für Standardlösungen Merck  $NH_4^+$ -Stammlösung 1.19812.0500 ( $1001 \pm 2 \text{ mg } NH_4^+ \text{ L}^{-1}$ ), 27. Juni 2001

In Tab. 4.13 wurden die Verfahrensvariationskoeffizienten  $V_{x0}$  von drei verschiedenen Betriebsmethoden mit den genormten Standardmethoden Flow Injection Analysis und Ionenchromatographie verglichen. Diese gezeigte Beurteilungsmethode der Präzision mit Standardlösungen ist nicht zu verwechseln mit der anhand von Ringversuchen mehrerer Labors beurteilten Präzision unter Vergleichs- und Wiederholbedingungen<sup>12</sup>.

<sup>12</sup>Dabei werden natürliche Proben (=Betriebsbedingungen) durch die einzelnen Teilnehmerlabors mehrfach analysiert, siehe ISO/DIS 5725-2 (1990) oder Funk et al. (1992)



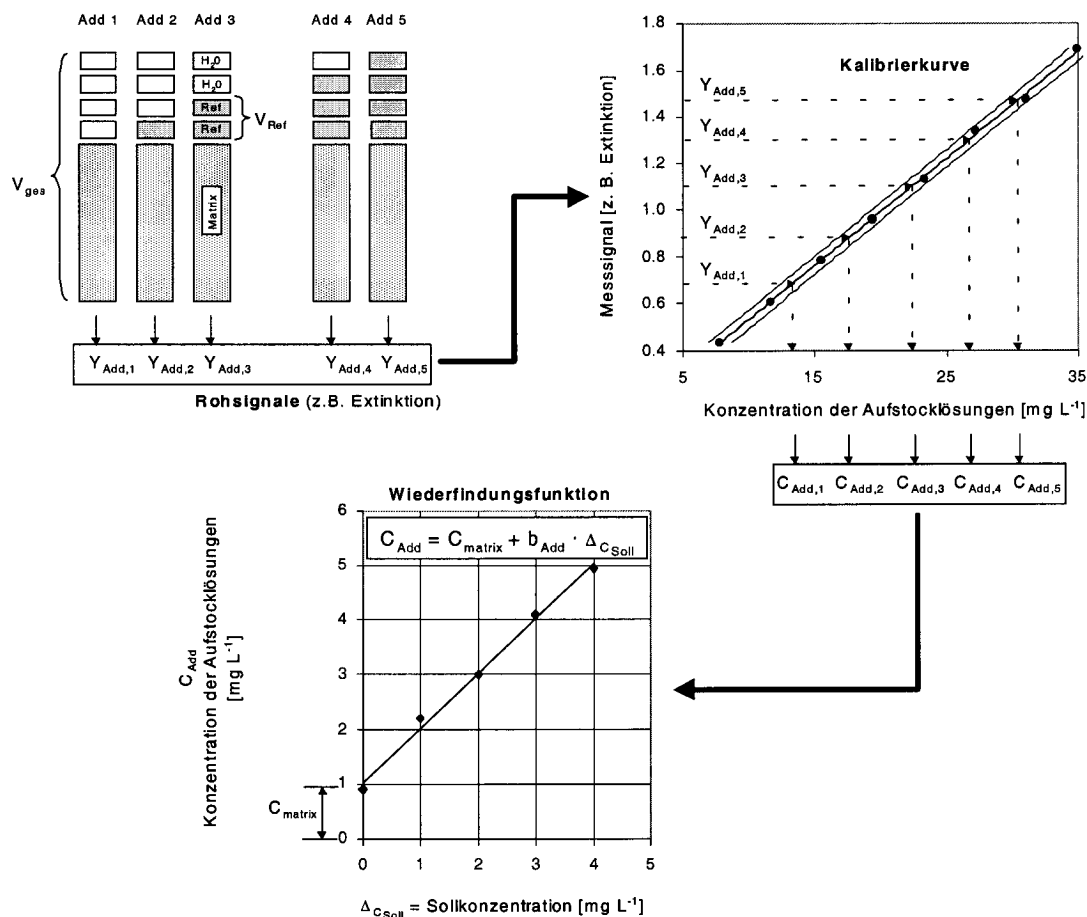
- ▶ **CSB<sub>tot</sub>**: Für den Messbereich des vorgeklärten Abwassers zeigen die drei untersuchten Betriebsmethoden ähnliche Verfahrensvariationskoeffizienten  $V_{x0}$  zwischen 2.9 und 5.3% (Tab. 4.13). Da die aus Doppelanalysen unter Betriebsbedingungen berechneten Variationskoeffizienten  $CV = 2.1 - 6.7\%$  (Gl. 4.17 und Tab. 4.10) nicht wesentlich grösser sind als die unter Standardbedingungen bestimmten Verfahrensvariationskoeffizienten, kann davon ausgegangen werden, dass Matrixeffekte und Probenaufbereitung (Homogenisieren) die Präzision der Messungen nur wenig beeinflussen. Im tieferen Messbereich des nachgeklärten Abwassers zeigen sich z.T. deutlich höhere Verfahrensvariationskoeffizienten ( $V_{x0}=2.4$  und  $9.9\%$ ). Diese Ergebnisse können jedoch nur einen Teil der in Tab. 4.10 dargestellten grossen Messunsicherheit für diese Analyse unter Betriebsbedingungen erklären.
- ▶ **(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>+NH<sub>3</sub>)-N**: Die FIA-Analyse zeigt für den Messbereich des vorgeklärten Abwassers (Tab. 4.13) deutlich kleinere Verfahrensvariationskoeffizienten ( $V_{x0}=1.0$  und  $1.3\%$ ) als die drei untersuchten Betriebsmethoden ( $V_{x0} = 1.4 - 4.0\%$ ). Die zufällige Messunsicherheit unter Betriebsbedingungen (Tab. 4.10) ist bei allen Methoden um einen Faktor 2-3 grösser als unter Standardbedingungen, was auf den Einfluss der Filtration zurückzuführen sein könnte. Für den tiefen Messbereich des nachgeklärten Abwassers sind die Verfahrensvariationskoeffizienten grösser  $CV = 2.6 - 4.0\%$ . Die Dr.Lange-Analysen sind bezüglich Präzision mit der FIA-Methode vergleichbar (Tab. 4.13).
- ▶ **NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N**: Bei der Nitratstickstoffanalyse im tiefen Messbereich des vorgeklärten Abwassers zeigten sich grosse Unterschiede zwischen den Betriebsmethoden ( $V_{x0} = 2.3 - 4.0\%$ ) und den FIA-Analysen ( $V_{x0}=0.6$  und  $0.7\%$ , siehe Tab. 4.13). Die hohe Präzision der FIA-Analyse unter Standardbedingungen wurde unter Betriebsbedingungen jedoch nicht erreicht ( $CV=1.4 - 4.8\%$ ). Im hohen Messbereich des nachgeklärten Abwassers zeigen sich zwischen Betriebs- und Standardmethoden keine wesentlichen Unterschiede der Präzisionseigenschaften ( $V_{x0}=0.4 - 2.1\%$ ). Die zufällige Messunsicherheit unter Betriebsbedingungen ( $CV=1.2 - 3.6\%$ ) ist nur wenig grösser als unter Standardbedingungen.
- ▶ **NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N, N<sub>tot</sub>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P**: Es zeigten sich keine wesentlichen Unterschiede der Präzisionseigenschaften zwischen Betriebs- und Standardmethoden.
- ▶ **P<sub>tot</sub>**: Bei der Analyse von totalem Phosphor im Messbereich des vorgeklärten Abwassers zeigten die Betriebsmethoden ( $V_{x0}=0.9 - 2.1\%$ ) tendenziell bessere Präzisionseigenschaften als die FIA-Methode ( $V_{x0}=3.5 - 5.4\%$ ). Die Ursache für die relativ grosse Unsicherheit bei der FIA-Analyse sind die notwendigen Probenaufbereitungsschritte (Aufschluss, Verdünnung, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P-Analyse). Die guten Präzisionseigenschaften der Betriebsmethoden konnte auch unter Betriebsbedingungen bestätigt werden (Tab. 4.10). Im tiefen Messbereich des nachgeklärten Abwassers ergaben sich sehr grosse Unterschiede zwischen den einzelnen untersuchten Betriebsmethoden ( $V_{x0}=0.9 - 8.0\%$ , siehe Tab. 4.13).

**Tab. 4.13:** Präzision unter Standardbedingungen: Bestimmung des Verfahrensvariationskoeffizienten  $V_{x0}$  (Gl. 4.29) durch Kalibrierexperiment mit  $n$  Standardlösungen mit bekannter Konzentration (Messverfahren und Referenzsubstanzen siehe Tab. C.2 Anhang C.1).

	Messbereich	Hach		Hach DR4000 (Betriebsmethode)	Dr. Lange		Ismatec FIA	Dionex IC
		DR2000 (Betriebsmethode)	4.9 <sub>(n=8)</sub>		Cadas 30 (Betriebsmethode)	1.0 <sub>(n=8)</sub>		
CSB <sub>tot</sub>	VKB <sub>ab</sub>	2.9 <sub>(n=8)</sub>	4.9 <sub>(n=8)</sub>	5.3 <sub>(n=8)</sub>	5.2 <sub>(n=8)</sub>			
	NKB <sub>ab</sub>	5.4 <sub>(n=8)</sub>		9.9 <sub>(n=8)</sub>	2.4 <sub>(n=8)</sub>			
	BB	2.1 <sub>(n=10)</sub>						
(NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> +NH <sub>3</sub> )-N	VKB <sub>ab</sub>	2.3 <sub>(n=8)</sub>	1.9 <sub>(n=8)</sub>	1.9 <sub>(n=8)</sub>	1.6 <sub>(n=8)</sub>	2.3 <sub>(n=8)</sub>	1.3 <sub>(n=8)</sub>	1.0 <sub>(n=8)</sub>
	NKB <sub>ab</sub>	4.0 <sub>(n=8)</sub>		4.8 <sub>(n=8)</sub>	2.7 <sub>(n=8)</sub>		2.6 <sub>(n=8)</sub>	
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N	VKB <sub>ab</sub>	4.0 <sub>(n=8)</sub>			2.3 <sub>(n=8)</sub>		0.6 <sub>(n=8)</sub>	0.7 <sub>(n=8)</sub>
	NKB <sub>ab</sub>	1.3 <sub>(n=8)</sub>		2.1 <sub>(n=8)</sub>	0.4 <sub>(n=8)</sub>	1.5 <sub>(n=8)</sub>	1.1 <sub>(n=8)</sub>	1.9 <sub>(n=8)</sub>
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> -N	VKB <sub>ab</sub>	1.7 <sub>(n=8)</sub>					1.5 <sub>(n=8)</sub>	1.6 <sub>(n=8)</sub>
	NKB <sub>ab</sub>	4.7 <sub>(n=8)</sub>		2.5 <sub>(n=8)</sub>	1.7 <sub>(n=8)</sub>		2.8 <sub>(n=6)</sub>	3.4 <sub>(n=6)</sub>
N <sub>tot</sub>							3.6 <sub>(n=8)</sub>	4.1 <sub>(n=8)</sub>
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> -P	VKB <sub>ab</sub>	3.3 <sub>(n=8)</sub>						
	NKB <sub>ab</sub>	4.6 <sub>(n=8)</sub>	3.0 <sub>(n=8)</sub>	1.7 <sub>(n=8)</sub>	2.7 <sub>(n=8)</sub>			
P <sub>tot</sub>	VKB <sub>ab</sub>	8.0 <sub>(n=8)</sub>		2.1 <sub>(n=8)</sub>	3.9 <sub>(n=8)</sub>	0.9 <sub>(n=8)</sub>	1.1 <sub>(n=8)</sub>	3.5 <sub>(n=8)</sub>
	NKB <sub>ab</sub>			1.2 <sub>(n=8)</sub>	1.0 <sub>(n=8)</sub>	0.9 <sub>(n=8)</sub>		5.4 <sub>(n=8)</sub>

## 4.2.5.2 Analyse von Aufstockversuchen

Um proportional systematische Messabweichungen zu identifizieren (siehe Abb. 3.12, Seite 22), können auf der untersuchten Probenmatrix bekannte Mengen  $V_{Ref}$  eines Referenzmaterials mit definierter Konzentration  $C_{Ref}$  aufgestockt werden (Abb. 4.22).



**Abb. 4.22:** Schematisch dargestelltes Vorgehen bei der Analyse von Aufstockversuchen zur Kontrolle proportional systematischer Messabweichungen. Für Betriebsmethoden mit im Photometer gespeicherter Kalibrierfunktion erfolgt die Umrechnung der Rohsignale in die Konzentrationen  $C_{Add,i}$  im Photometer.

In einem ersten Schritt werden aus den Rohsignalen der Aufstocklösungen über die Kalibrierfunktion (siehe Kap. 4.2.5.1 und Abb. 4.21) die Konzentrationen der Aufstocklösungen  $C_{Add}$  bestimmt. Untersucht man Betriebsmethoden, so ist die Kalibrierfunktion meist im Photometer gespeichert und es erfolgt nur noch ein Blindwertabgleich. Mit diesen Konzentrationen und den bekannten Sollkonzentrationsdifferenzen  $\Delta C_{Soll}$  lässt sich ableiten, ob signifikante proportionale systematische Abweichungen vorliegen. Die  $i$ -te Sollkonzentrationsdifferenz  $\Delta C_{Soll,i}$  ist bei konstantem Volumen der Probenmatrix (siehe Abb. 4.22) unabhängig von der Grundkonzentration der Probenmatrix (Gl. 4.32).

$$\Delta C_{Soll,i} = \frac{V_{Ref,i} \cdot C_{Ref}}{V_{ges}} \quad (4.32)$$

mit  $V_{Ref, i}$  = Aufgestocktes Volumen der i-ten Addition [ml]  
 $C_{Ref}$  = Bekannte genau definierte Konzentration des  
 zur Aufstockung verwendeten Referenzmaterials [ $mg L^{-1}$ ]  
 $V_{ges}$  = Gesamtvolumen von Probenmatrix, aufgestocktem Referenzmaterial  
 und Verdünnungswasser [ml]

Die Wiederfindungsfunktion (Abb. 4.22) entspricht dann Gl. 4.33 (Funk et al. 1985).

$$C_{Add, i} = C_{matrix} + b_{Add} \cdot \Delta C_{Soll, i} + \epsilon_i \quad (4.33)$$

mit dem zufälligen Messfehler:  $\epsilon_i \sim \mathcal{N}(0, \sigma^2)$

Aus den  $n$  Datenpaaren  $[C_{Soll, 1}, C_{Add, 1}]$ ,  $[C_{Soll, 2}, C_{Add, 2}] \dots [C_{Soll, n}, C_{Add, n}]$  können die Parameter  $C_{matrix}$  und  $b_{Add}$  mit den in Gl. 4.35 und 4.34 dargestellten Kleinste-Quadrate-Schätzungen bestimmt werden.

$$\hat{b}_{Add} = \frac{\sum_{i=1}^n (C_{Add, i} - \bar{C}_{Add})(C_{Soll, i} - \bar{C}_{Soll})}{\sum_{i=1}^n (C_{Soll, i} - \bar{C}_{Soll})^2} \quad (4.34)$$

$$\text{mit } \bar{C}_{Add} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n C_{Add, i} \quad \text{und} \quad \bar{C}_{Soll} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n C_{Soll, i}$$

$$\hat{C}_{matrix} = \bar{C}_{Add} - \hat{b} \cdot \bar{C}_{Soll} \quad (4.35)$$

Die Wiederfindungsrate der aufgestockten Referenzsubstanz  $WFR$  kann aus dem geschätzten Parameter  $\hat{b}_{Add}$  mit Gl. 4.36 berechnet werden.

$$WFR = \hat{b}_{Add} \cdot 100 \quad [\%] \quad (4.36)$$

Um das 95%-Vertrauensintervall der Wiederfindungsrate zu berechnen<sup>13</sup>, muss die Varianz des geschätzten Parameters  $\hat{b}_{Add}$  mit den üblichen Formeln der linearen Regression bestimmt werden (Gl. 4.37).

$$\text{var}(\hat{b}_{Add}) = \frac{\frac{1}{n-2} \sum_{i=1}^n (C_{Add, i} - \hat{b}_{Add} \cdot C_{Soll, i} - \hat{C}_{matrix})^2}{\sum_{i=1}^n (C_{Soll, i} - \bar{C}_{Soll})^2} \quad (4.37)$$

<sup>13</sup>Für die Berechnung der Varianz des ebenfalls geschätzten Achsenabschnittes  $\hat{C}_{matrix}$  siehe z.B. Hartung (1995) oder Stahel (1995)

Das 95%-Vertrauensintervall der Wiederfindungsrate  $WFR$  lässt sich mit dann nach Gl. 4.38 berechnen:

$$WFR \pm \underbrace{100 \cdot q_{0.975}^{\nu=n-2} \cdot \sqrt{\text{var}(\hat{b}_{Add})}}_{95\text{-Vertrauensintervall}} \quad (4.38)$$

Ist das Volumen der Probenmatrix nicht konstant, so muss  $\Delta C_{Soll, i}$  in Funktion der Grundkonzentration der Probenmatrix berechnet werden. Die Wiederfindungsfunktion wird dann zu einer nicht linearen Regressionsfunktion.

In Tab. 4.14 sind die Resultate der Aufstockversuche für verschiedene Betriebs- und Standardmethoden und die verschiedenen Messgrößen dargestellt (Messverfahren, Referenzmaterialien und weiterführende Literatur siehe Tab. C.1 und C.2, Anhang C.1). Alle Versuche mit Betriebsmethoden basieren auf Messungen mit der vorprogrammierten Werkskalibrierung. Bei Hach-Geräten wird für jede Testreihe ein Reagenzienblindwert ausgewertet, welche beim Dr.Lange Gerät Cadas 30 ebenfalls vorprogrammiert sind.

- ▶ **CSB<sub>tot</sub>**: Für den Messbereich des vorgeklärten Abwassers zeigt nur die Betriebsmethode DR 4000 eine signifikant von 100% abweichende Wiederfindungsrate (Tab. 4.14). Eine Vergleich der Sollkonzentrationen der in Tab. 4.13 analysierten Standardlösungen mit den über die Werkskalibrierung berechneten Konzentrationen zeigte, dass diese Überschätzung der Additionen um 6.6% mit der vorprogrammierten Kalibrierung erklärt werden konnte. Eine andere Fehlerquelle könnte der Blindwert sein.

Im tieferen Messbereich des nachgeklärten Abwassers resultieren für die aufgestockte Kaliumhydrogenphthalat-Lösung keine signifikanten Abweichungen von 100%. Es ist jedoch zu beachten, dass CSB-Analysen im nachgeklärten Abwasser für nicht abgebaute organische Substanzen zu systematischen Messabweichungen führen können (Janicke, 1983; Moser und Thornhauser, 1993; Moser, 1998; Schwister und Achterath, 1995). Die grossen 95%-Vertrauensintervalle bestätigen die schon in Tab. 4.10 diskutierte grosse zufällige Messunsicherheit für diese Analyse unter Betriebsbedingungen (siehe Seite 53).

- ▶ **(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>+NH<sub>3</sub>)-N**: Beim vorgeklärten Abwasser unterscheiden sich die Ergebnisse bezüglich Grösse der 95%-Vertrauensintervalle. Die im Gegensatz zu den anderen Methoden erhöhte zufällige Messunsicherheit bei der Hach-Methode DR 2000 bestätigt die Auswertung der Verfahrensvariationskoeffizienten (Tab. 4.13).

Für nachgeklärtes Abwassers resultiert bei der Hach-Methode DR 2000 eine signifikante Überschätzung um 7.7% (Tab. 4.14), welche mit der vorprogrammierten Kalibrierung erklärt werden konnte. Die signifikante Unterschätzung von 6.5% durch die Hach-Methode DR 4000 kann nicht mit der vorprogrammierten Werkskalibrierung erklärt werden.

- ▶ **NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N**: Bei den Nitratstickstoffanalysen zeigten die vorliegenden Versuche mit der Hach-Methode DR 2000 Unterschätzungen an. Im tiefen Messbereich des vorgeklärten Abwassers betragen sie 30%, im nachgeklärten Abwasser 7.8%.

**Tab. 4.1.14:** Wiederfindungsraten  $WFR$  [%] mit 95%-Vertrauensintervallen für verschiedene Betriebs- und Standardmethoden (siehe Tab. C.2 Anhang C.1) und unterschiedliche Probenmatrices (siehe Tab. C.2, Anhang C.1). Es wurden bei allen Versuchen die Probenmatrix ohne Referenzsubstanz und 7 Aufstocklösungen analysiert ( $n = 8$ ). Signifikante Abweichungen von 100% sind **fettgedruckt** dargestellt.

Matrix	Hach DR2000	Hach DR4000	Dr. Lange Cadas30	Ismatec FIA	Dionex IC		
CSB <sub>tot</sub>	VKB <sub>ab</sub>	97.7±7.1	106.6±3.2	101.5±1.6			
	NKB <sub>ab</sub>	125.0±35.6	91.1±11.7	106.1±11.1			
(NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> +NH <sub>3</sub> )-N	VKB <sub>ab</sub>	97.6±12.0	90.2±11.5	98.7±14.8	98.0±6.5	97.9±3.1	
	NKB <sub>ab</sub>	107.7±4.9	93.5±1.3	100.2±4.4			
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N	VKB <sub>ab</sub>	70.1±14.6		98.7±3.6	99.5±2.0	101.1±2.7	
	NKB <sub>ab</sub>	92.2±6.9	103.2±9.2	100.8±1.7	102.0±5.2	98.7±6.6	101.6±2.4
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> -N	NKB <sub>ab</sub>				102.9±6.6	95.6±6.4	94.3±10.3
	VKB <sub>ab</sub>				98.5±9.1		
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> -P	NKB <sub>ab</sub>	93.0±9.1	104.4±4.2	105.9±6.7	96.3±5.0		
	VKB <sub>ab</sub>		97.5±3.1		102.1±1.2	97.4±2.9	
P <sub>tot</sub>	NKB <sub>ab</sub>	78.0±26.0	96.0±15.1	103.5±7.2	98.9±3.0		
	VKB <sub>ab</sub>		98.9±2.1	101.7±2.7	99.9±3.9		
BB	NKB <sub>ab</sub>	108.5±9.9	99.0±14.2	99.3±3.0			
				99.7±3.2	97.0±11.5		

- ▶ **NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N:** Die Wiederfindungsraten der untersuchten Standardmethode deuten keine proportional systematischen Messabweichungen an.
- ▶ **N<sub>tot</sub>:** Die Aufstockversuche mit der NO<sub>3</sub>-Referenzlösung führten nur bei der Hach-Methode DR 4000 zu einer knapp signifikanten Überschätzung, welche mit der Werkkalibrierung erklärt werden konnte. Weitere Untersuchungen von der Analyse von totalem Stickstoff im Abwasser und Belebtschlamm, sollten die Wiederfindungsraten von organischen Referenzsubstanzen in Aufstockversuchen beinhalten (siehe Nydahl, 1978; Langner und Hendrix, 1982; Johnes und Heathwaite, 1992). Zusätzlich könnten mit Verdünnungsversuchen (siehe Kap. 4.2.5.3) Hinweise auf potentielle Abweichungen infolge eines nicht vollständigen Aufschlusses organischer Substanzen gefunden werden.
- ▶ **PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P:** Im Bereich des vorgeklärten Abwassers zeigt die FIA-Methode bei einem Versuch eine signifikante Überschätzung von 2.1% an, welche bei einer Wiederholung des Versuches nicht bestätigt wurde (Tab. 4.14).

Die Versuche mit nachgeklärtem Abwasser zeigten keine signifikant von 100% abweichenden Wiederfindungsraten. Durch die grossen 95%-Vertrauensintervalle der Wiederfindungsraten bei der Hach Methode DR 2000 wurde die von Moser (1998) erwähnte Störungsanfälligkeit der Molybdat-Vanadat-Methode bestätigt. Die beiden untersuchten Molybdänblau-Methoden (Hach DR 4000 und Dr. Lange Cadas 30) zeigten deutlich geringere 95%-Vertrauensintervalle der Wiederfindungsraten.

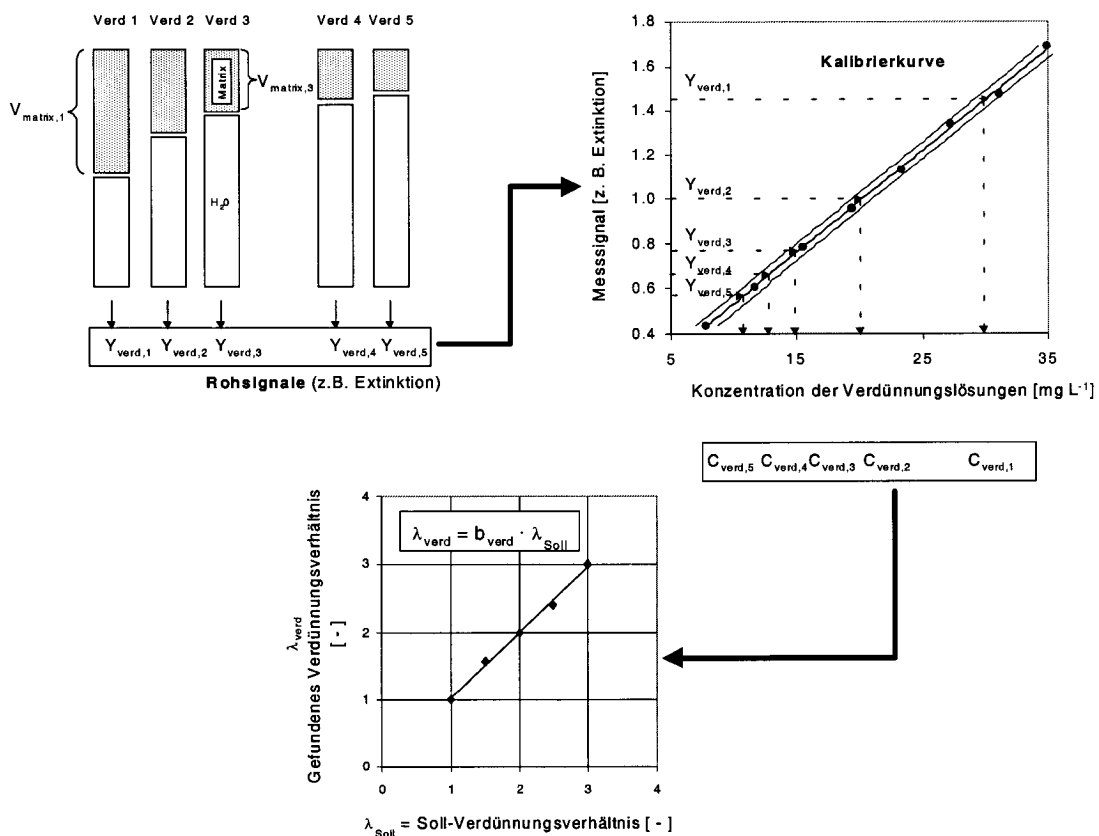
- ▶ **P<sub>tot</sub>:** Für totalen Phosphor zeigten die Versuche keine signifikant von 100% abweichenden Wiederfindungsraten.

Auch bei 10-fach verdünntem Belebtschlamm wurden die aufgestockten PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P Additionen wiedergefunden. Die von mehreren Autoren (Blomqvist et al., 1993; Drummond und Maher, 1993; Pai et al., 1995) erwähnten Interferenzen durch Silikate beim Molybdänblauverfahren können deshalb bei diesem Verdünnungsverhältnis vernachlässigt werden. Der Aufstockungsversuch mit der FIA-Methode zeigte gegenüber der Dr. Lange Betriebsmethode deutlich grössere 95%-Vertrauensintervalle der Wiederfindungsraten. Diese erhöhte zufällige Messunsicherheit konnte jedoch bei der Auswertung der Präzision unter Betriebsbedingungen nicht bestätigt werden (Tab. 4.10). Weitere Untersuchungen der totalen Phosphoranalyse sollten auch Aufstockexperimente mit organischen Referenzmaterialien beinhalten (Langner und Hendrix, 1982; Johnes und Heathwaite, 1992). In Kap. 4.2.5.3 wird zusätzlich gezeigt, dass bei der Dr. Lange Betriebsmethode auch aus Verdünnungsversuchen keine Hinweise auf proportional systematische Messabweichungen resultieren.

## 4.2.5.3 Analyse von Verdünnungsversuchen

Bei der Analyse von totalen Stoffkonzentrationen (z.B.  $P_{tot}$ ,  $N_{tot}$ ,  $CSB_{tot}$ ) in Abwasser- und Belebtschlammproben ist es schwierig Referenzmaterialien zu finden, welche die gleichen chemischen Eigenschaften aufweisen, wie die natürliche Probe. Deshalb können proportional systematische Messabweichungen auch mit Verdünnungsversuchen untersucht werden. Man prüft damit, ob die Messergebnisse von unterschiedlich starken Verdünnungen nur um einen Verdünnungsfaktor variieren. Abweichungen von diesem Sollzustand können z.B. durch einen unvollständigen Aufschluss oder eine erhöhte Störung durch Fremdstoffen oder Trübung verursacht werden.

Die Analyse der Verdünnungsversuche kann analog zu den Aufstockversuchen durchgeführt werden (Abb. 4.23), wobei die Grundprobe mit einem bekannten Reinstwasservolumen  $V_{H_2O}$  verdünnt wird.



**Abb. 4.23:** Schematisch dargestelltes Vorgehen bei der Analyse von Verdünnungsversuchen zur Kontrolle proportional systematischer Messabweichungen. Das Gesamtvolumen  $V_{ges}$  ist bei allen Verdünnungslösungen identisch. Für Betriebsmethoden mit im Photometer gespeicherter Kalibrierfunktion erfolgt die Umrechnung der Rohsignale in die Konzentrationen  $C_{verd,i}$  im Photometer.

Der Soll-Verdünnungsfaktor  $\lambda_{Soll,i}$  der  $i$ -ten Verdünnungslösung wird (Gl. 4.39):

$$\lambda_{Soll,i} = \frac{V_{matrix,1}}{V_{matrix,i}} \quad (4.39)$$

mit  $V_{matrix,1}$  = Volumen der Probenmatrix in der ersten Verdünnungslösung [ml]  
 $V_{matrix,i}$  = Volumen der Probenmatrix in der  $i$ -ten Verdünnungslösung [ml]



Mit den analysierten Konzentrationen der Verdünnungslösungen  $C_{verd, i}$  können die gefundenen Verdünnungsversfaktoren  $\lambda_{verd, i}$  berechnet werden (Gl. 4.40).

$$\lambda_{verd, i} = \frac{C_{verd, 1}}{C_{verd, i}} \quad (4.40)$$

mit  $C_{verd, 1}$  = Konzentration der ersten Verdünnungslösung [ $mg L^{-1}$ ]  
 $C_{verd, i}$  = Konzentration der i-ten Verdünnungslösung [ $mg L^{-1}$ ]

Zur Auswertung der Verdünnungsversuche wurde ein lineares Regressionsmodell ohne Achsenabschnitt genutzt (Gl. 4.41). Der mit einem Kleinste-Quadrate-Ansatz geschätzte Modellparameter  $b_{verd}$  ist in Gl. 4.42 dargestellt. Aus der Varianz des  $var\langle b_{verd} \rangle$  kann das 95%-Vertrauensintervall des geschätzten Parameters  $\hat{b}_{verd}$  berechnet werden (Gl. 4.44).

$$\lambda_{verd, i} = b_{verd} \cdot \lambda_{Soll, i} + \epsilon_i \quad (4.41)$$

mit dem zufälligen Messfehler:  $\epsilon_i \sim \mathcal{N}(0, \sigma^2)$

$$\hat{b}_{verd} = \frac{\sum_{i=1}^n \lambda_{verd, i} \cdot \lambda_{Soll, i}}{\sum_{i=1}^n \lambda_{Soll, i}^2} \quad (4.42)$$

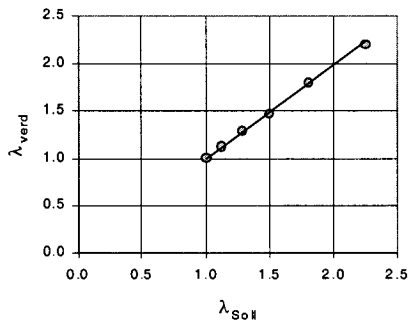
$$var\langle \hat{b}_{verd} \rangle = \frac{\sum_{i=1}^n (\lambda_{verd, i} - \hat{b}_{verd} \cdot \lambda_{Soll, i})^2}{(n-1) \cdot \sum_{i=1}^n \lambda_{Soll, i}^2} \quad (4.43)$$

$$\hat{b}_{verd} \pm \underbrace{q_{0,975}^{\nu=n-1} \cdot \sqrt{var\langle \hat{b}_{verd} \rangle}}_{95\% \text{-Vertrauensintervall}} \quad (4.44)$$

In Abb. 4.24 und 4.25 sind zwei Verdünnungsversuche für homogenisierten Belebtschlamm und die  $P_{tot}$ - und  $CSB_{tot}$ -Betriebsmethoden eines Dr.Lange Cadas 30 Photometers dargestellt, wobei keine signifikanten Messabweichungen auftraten.

95%-Vertrauensintervall  
 $\hat{\delta}_{\text{verd}} = 0.9916 \pm 0.0126$

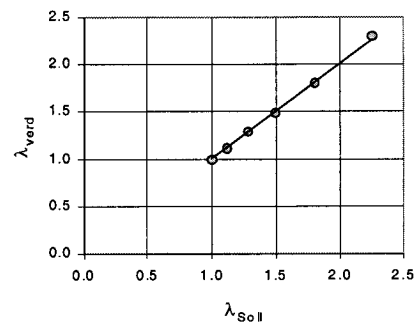
Lösung	V <sub>matrix</sub> [m l]	V <sub>gee</sub> [m l]	$\lambda_{\text{Sol},i}$	$\lambda_{\text{verd},i}$	C <sub>verd,i</sub> [mg P L <sup>-1</sup> ]
1	36	250	1.00	1.000	13.0
2	32	250	1.125	1.130	11.5
3	28	250	1.286	1.287	10.1
4	24	250	1.500	1.477	8.8
5	20	250	1.800	1.806	7.2
6	16	250	2.250	2.203	5.9



**Abb. 4.24:**  $P_{\text{tot}}$ -Verdünnungsversuch mit homogenisiertem Belebtschlamm der ARA Morgental. Dr. Lange Cadas 30, Test LCK 350, Arbeitsbereich 2-20 mgP/L, Werkkalibrierung

95%-Vertrauensintervall  
 $\hat{\delta}_{\text{verd}} = 1.0074 \pm 0.0122$

Lösung	V <sub>matrix</sub> [m l]	V <sub>gee</sub> [m l]	$\lambda_{\text{Sol},i}$	$\lambda_{\text{verd},i}$	C <sub>verd,i</sub> [mgCSB L <sup>-1</sup> ]
1	36	250	1.00	1.000	427.0
2	32	250	1.125	1.121	381
3	28	250	1.286	1.294	330
4	24	250	1.500	1.488	287
5	20	250	1.800	1.809	236.0
6	16	250	2.250	2.296	186



**Abb. 4.25:**  $CSB_{\text{tot}}$ -Verdünnungsversuch mit homogenisiertem Belebtschlamm der ARA Morgental. Dr. Lange Cadas 30, Test LCK 114, Arbeitsbereich 150-1000 mg-CSB/L, Werkkalibrierung.

## 4.2.6 Schlussfolgerungen

### Zufällige Messunsicherheit - Präzision

- Es wurden Methoden aufgezeigt, welche dem Personal von kommunalen Abwasserreinigungsanlagen erlauben, die Präzisionseigenschaften ihrer verwendeten Analytik sowohl unter definierten Standardbedingungen<sup>14</sup> als auch unter Betriebsbedingungen<sup>15</sup> zu quantifizieren. Diese Methoden können durch Ringversuche ergänzt werden, um die Präzisionseigenschaften einer Methode unter Vergleichs- und Wiederholbedingungen zu bestimmen ((ISO-Norm 5725-1:1997-11, Cheeseman und Wilson, 1978; Funk et al., 1992). Da Ringversuche einen beträchtlichen Planungs-, Durchführungs- und Auswertungsaufwand verursachen, sind die beschriebenen Methoden für die individuelle Analyse der Präzisionseigenschaften nützlich.
- Für fünf Messkampagnen auf verschiedenen Abwasserreinigungsanlagen wurden die Präzisionseigenschaften der P-, N-, CSB- und TSS-Analysen unter Betriebsbedingungen für unterschiedliche Probenmatrices ausgewertet (Rohabwasser, Ablauf Vor- und Nachklärung, Belebtschlamm). Ein Vergleich von Dr. Lange Betriebsmethoden (Cadas 30) mit Ismatec FIA-Analysen zeigte für diese Versuche sowohl für gelöste N- und P-Komponenten als auch für die Bestimmung von totalem Stickstoff und Phosphor vergleichbare Präzisionseigenschaften. Der Variationskoeffizient  $CV$  als Mass für die zufällige Messunsicherheit unter Betriebsbedingungen betrug bei den ausgewerteten 5 Messkampagnen je nach Messgrösse zwischen 1.5 und 7%. Für totalen Phosphor und Stickstoff resultierten höhere Werte zwischen 2.5 und 10%.

<sup>14</sup> Analyse von wässrigen Standardlösungen (=Referenzsubstanz + Reinstwasser)

<sup>15</sup> Auswertung von Doppelanalysen während Messkampagnen

- ▶ Die CSB-Analytik für vorgeklärtes Abwasser und Belebtschlamm führte unter Betriebsbedingungen zu Variationskoeffizienten zwischen 1.3 und 6.7%. Für nachgeklärtes Abwasser resultierte eine deutlich höhere zufällige Messunsicherheit ( $CV = 16 - 37\%$ ), welche auch durch detaillierte Zusatzversuche bestätigt werden konnte (siehe Seite 66). Da in einzelnen Kantonen der Schweiz eine Abwasserabgabe auf der CSB-Fracht im Ablauf der Nachklärung erhoben wird (z.B. Kanton Bern  $0.7 \text{ Fr kg}_{CSB}^{-1}$ ), kann diese erhöhte zufällige Messunsicherheit zu finanziellen Konsequenzen führen.
- ▶ Die Parallelversuche aus der Fremdüberwachung durch das Kontrolllabor der Gewässerschutzbehörde können genutzt werden, um die verschiedenen analysierten Anlagen bezüglich Präzision der Analytik miteinander zu vergleichen. Das untersuchte Fallbeispiel des Kantons Zürich zeigte, dass die Standardabweichungen der Differenzen zwischen Gewässerschutzlabor und kontrollierter ARA je nach Messgrösse bis um einen Faktor 4 bis 9 zwischen den verschiedenen Anlagen variieren.

### Systematische Messabweichungen - Richtigkeit

- ▶ Es wurde eine Methodik zur Analyse potentieller Fehlerursachen aufgezeigt, um systematische Messabweichungen zu vermeiden und ohne grossen Aufwand den Messprozess qualitativ zu beurteilen.
- ▶ Die Auswertung der Differenzen zu den Parallelanalysen der Fremdüberwachung kann als quantitative Methode zur Identifizierung systematischer Messabweichungen genutzt werden. Eine Auswertung der Daten von 1996 bis 2000 für das Fallbeispiel des Kantons Zürich zeigte, dass bei den Ammonium- und  $BSB_5$ -Analysen im Ablauf der Vorklärung bei 53 resp. 40% der untersuchten 33 Anlagen systematische Abweichungen zwischen der ARA und dem Gewässerschutzlabor auftraten. Im Ablauf der Nachklärung zeigen weniger Anlagen systematische Abweichungen von den Analysen der Gewässerschutzbehörde ( $P_{tot}=30.3\%$ ,  $NH_4^+=21.1\%$ ,  $NO_3^-=20\%$ ).
- ▶ Mit der auf Funk et al. (1985) basierenden Auswertung von Aufstockversuchen wurde eine Methode dargestellt, welche dem Anlagenpersonal erlaubt mit Referenzmaterialien definierter Qualität seine verwendete Analytik bezüglich proportional systematischer Messabweichungen zu überprüfen. Die Wiederfindungsraten von drei verschiedenen Betriebsmethoden (Hach DR 2000, Hach DR 4000, Dr. Lange Cadas 30) wurde mit FIA-Analysen und IC-Methoden für unterschiedliche Messgrössen und Matrices miteinander verglichen. Der Vergleich zeigte, dass in den durchgeführten Versuchen die Wiederfindungsraten der Dr.Lange Betriebsmethoden mit denjenigen der Standardmethoden vergleichbar waren. Dimmler (2000) zeigte bei einem Vergleich von 35 Abwasserreinigungsanlagen, dass die Dr. Lange Betriebsmethoden für Gesamtstickstoff nicht signifikant von genormten Standardmethoden unterschied. In weiteren Versuchen sollten für Belebtschlamm die Aufstockversuche für Gesamtstickstoff durchgeführt werden. Die Nitratanalytik der Testmethode 344 (Hach DR 2000) führte im Vergleich zu den anderen Methoden zu Unterschätzungen der aufgestockten Referenzsubstanzen um 30% im vorgeklärten und 7% im nachgeklärten Abwasser.
- ▶ Verdünnungsversuche stellen eine weitere Methode dar zur Beurteilung proportional systematischer Abweichungen. Es wurde eine Methode aufgezeigt für die statistische Analyse von solchen Versuchen. Ein Verdünnungsversuch mit Belebtschlamm und Phosphor- und CSB-Betriebsmethoden von Dr.Lange zeigte keine proportional systematischen Messabweichungen.

**Optimierung des Messaufwandes**

- ▶ Um den Aufwand für Kontrollmessungen zu optimieren, wurde eine Aufteilung in kontinuierliche Qualitätssicherungsmaßnahmen und Zusatzversuche vorgeschlagen. Eine kontinuierliche Kontrolle kann mit Hilfe von Qualitäts-Regelkarten sichergestellt werden (siehe Kap. 4.3).
- ▶ Die vorhandenen Parallelanalysen können genutzt werden, um mit den gezeigten Analysen den Handlungsbedarf für die einzelnen Anlagen abzuschätzen. Zusätzlich wurde eine Methodik aufgezeigt, welche erlaubt den erforderlichen Kontrollaufwand in Funktion der identifizierbaren systematischen Abweichungen abzuschätzen. Das Fallbeispiel des Kantons Zürich zeigte, dass bei 4 Analysetagen pro Jahr Doppelbestimmungen der Proben durchgeführt werden sollten, um systematische Unterschiede zwischen den Messungen im Bereich zwischen 10 und 20% des Kontrollwertes identifizieren zu können.

### 4.3 Kontrolle von On-line Messeinrichtungen

Die Mess- und Regeltechnik gewinnt in vielen europäischen Ländern an Bedeutung, da bei bestehenden Anlagen anstelle von Ausbauten auch Optimierungspotential durch verbesserte Regelkreise ausgenutzt werden kann (Jeppsson et al., 2002). Als zusätzlicher Ansporn für einen verbesserten Einsatz der Mess- und Regeltechnik wirkt in einzelnen europäischen Ländern (Belgien, Dänemark, Deutschland, einzelne Kantone in der Schweiz) die Einführung von Abwasserabgaben für die gemessene Ablaufqualität in Bezug auf organische Summenparameter und Nährstoffe. Diese neuen Optimierungsaufgaben lösen jedoch auch einen Bedarf an kontinuierlicher Überwachung dieser Messgeräte aus (Olsson und Newell, 1996). Das Vertrauen des Anlagenpersonals in die Zuverlässigkeit dieser Messgeräte ist infolge fehlender einfacher Kontrollmethoden oft nicht vorhanden. Dies hat zur Folge, dass sehr viele Investitionen in die Mess- und Regeltechnik bei weitem keinen optimalen Nutzen ergeben (Jeppsson et al., 2002).

#### 4.3.1 Zielsetzung

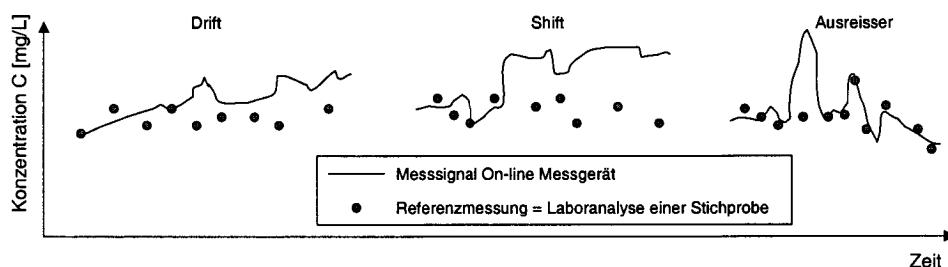
Im folgenden Text wird aus Gründen der Verständlichkeit der Begriff "On-line-Messgeräte" zur Diskussion des Kontrollkonzeptes verwendet. Das Konzept ist jedoch auch für In-line-Messgeräte anwendbar (siehe Tab. 4.15 und Kap. 4.3.2.4).

**On-line-Analytik** Automatische Bestimmung einer Messgröße durch eine Messeinrichtung, welche sich *ausserhalb* des Messobjektes befindet (z.B. automatische Probenaufbereitung mit automatischem Photometer zur Bestimmung von Ammoniumstickstoff im Ablauf des Nachklärbeckens)

**In-line-Analytik** Automatische Bestimmung einer Messgröße durch eine Messeinrichtung, welche sich *innerhalb* des Messobjektes befindet (z.B. ionenselektive  $\text{NH}_4^+$ -Elektrode zur Bestimmung von Ammoniumstickstoff in einem Belebungsbecken)

Bei der Kontrolle von On-line-Messeinrichtungen sollten die unten aufgeführten "Ausser-Kontroll-Situationen" identifiziert werden (Abb. 4.26):

- Eine kontinuierlich zunehmende systematische Messabweichung des Messsignals (Drift)
- Eine plötzliche systematische Verschiebung des Messsignals (Shift)
- Ausreisser



**Abb. 4.26:** Zu identifizierende "Ausser-Kontroll-Situationen" bei On-line-Messeinrichtungen.

Um die in Abb. 4.26 dargestellten ersten drei "Ausser-Kontroll-Situation" sowohl mit einer graphischen, wie auch statistischen Analyse zu identifizieren, können Qualitätsregelkarten (Funk et al., 1992; Montgomery, 1996; ISO/CD, 2000) als Analyseinstrument eingesetzt werden<sup>16</sup>. Die in der analytischen Qualitätssicherung üblichen Regeln zur Erkennung einer "Ausser-Kontroll-Situation" mit Shewhart Qualitätsregelkarten können jedoch nicht ohne Anpassung auf die Kontrolle von On-line-Messungen bei Kläranlagen angewandt werden. Da die Betreiber von On-line-Geräten meistens nicht sehr häufig Kontrollmessungen durchführen<sup>17</sup>, resultieren bei einer normalen Anwendung der Kriterien für eine "Ausser-Kontroll-Situation" sehr lange Zeiträume bis zur Identifikation. Sehr strenge Kriterien für "Ausser-Kontroll-Situationen" haben ein geringes Fehlalarmrisiko<sup>18</sup> zur Folge. Es kann jedoch bei Drifteffekten relativ lange dauern, bis diese identifiziert werden können. Deshalb muss bei der Wahl der Kriterien für eine "Ausser-Kontroll-Situation" abgewogen werden, ob ein frühzeitiges Anspringen der Kontrollkarte mit einem hohen Fehlalarmrisiko tragbar ist. In der Industrie sind die Kriterien meist so gewählt, dass die Wahrscheinlichkeit eines Fehlalarms sehr gering ist. Der Grund für dieses Vorgehen sind die Kosten, die durch einen Fehlalarm infolge des Anhaltens einer Produktionsserie oder Rückrufs von Produkten ausgelöst werden.

Bei der Kontrolle von On-line-Messgeräten auf Kläranlagen ist das Fehlalarmrisiko weniger wichtig im Vergleich zu einem schnellen Erkennen einer "Ausser-Kontroll-Situation". Ein Fehlalarm löst zwar auch eine zeitaufwendige Analyse des Messprozesses aus, aber die Folgen für den Betrieb infolge des Messgeräteausfalls sind nicht gravierend, da die Regelung der Anlage meist auch auf ein einfaches nicht auf On-line-Messwerten basierendes Regelkonzept umgeschaltet werden kann (z.B. Sauerstoffregelung über das Messsignal  $NH_4^+ - N$  wird auf das Messsignal  $O_2$  umgestellt). Im Gegensatz dazu kann eine infolge der nur wöchentlichen Vergleichsmessungen nicht genügend schnell erkannte "Ausser-Kontroll-Situation" ein Sicherheitsrisiko darstellen.

Ein schnelles Erkennen einer "Ausser-Kontroll-Situation" kann entweder durch eine hohe Frequenz der Kontrollmessungen oder durch weniger strenge Kriterien für eine signifikante "Ausser-Kontroll-Situation" erreicht werden. Da das Personal vieler Kläranlagen zeitlich stark ausgelastet ist, wird sich die erste Möglichkeit einer Erhöhung des Wochenrhythmus der Kontrollmessungen im Normalbetrieb nur mit der Begründung einer Problemsituation realisieren lassen. Bei der Anwendung von Kontrollkarten zur Überwachung von On-line-Messgeräten auf Kläranlagen sollte deshalb die Frequenz der Vergleichsmessungen durch die Ergebnisse der Kontrollkartenanalyse beeinflusst werden, um nach einer vermuteten "Ausser-Kontroll-Situation" diese durch zusätzlichen Messaufwand schnell identifizieren zu können.

Da die Abwassermatrix die Eigenschaften der Kalibration beeinflussen kann (z.B. membranlose Sauerstoffsonden, ionenselektive Elektroden oder Feststoffsonden in belüfteten Beckenteilen), muss auch die "Ausser-Kontroll-Situation" einer nicht zulässigen Kalibration des Messgerätes durch das Kontrollkonzept überprüft werden. Auch bei dieser Analyse will der Betreiber möglichst schnell eine fehlerhafte Kalibration identifizieren. Es muss aber andererseits durch das Kontrollkonzept das Risiko klein gehalten werden, dass aufgrund ungenügender Datengrundlage eine erneute Fehlkalibration erfolgt.

---

<sup>16</sup>Es wird angenommen, dass die Referenzmessungen nicht beeinträchtigt sind durch systematische Messabweichungen.

<sup>17</sup>Baumann (2001) zeigte, dass in Deutschland 67% von 142 befragten Anlagen eine Kontrollanalyse pro Woche durchführen.

<sup>18</sup>Ein Fehlalarm entspricht einem Anzeigen einer "Ausser-Kontroll-Situation" durch die Qualitätsregelkarte, obwohl der Messprozess nur zufällige Messabweichungen aufweist.

### 4.3.2 Kontrollkonzept

Das vorgestellte Kontrollkonzept (Thomann et al., 2002) zur Identifikation der auf Seite 74 dargestellten "Ausser-Kontroll-Situationen" besteht aus mehreren einzelnen Kontrollblöcken, die abhängig von den Analyseergebnissen durchlaufen werden (Abb. 4.27).

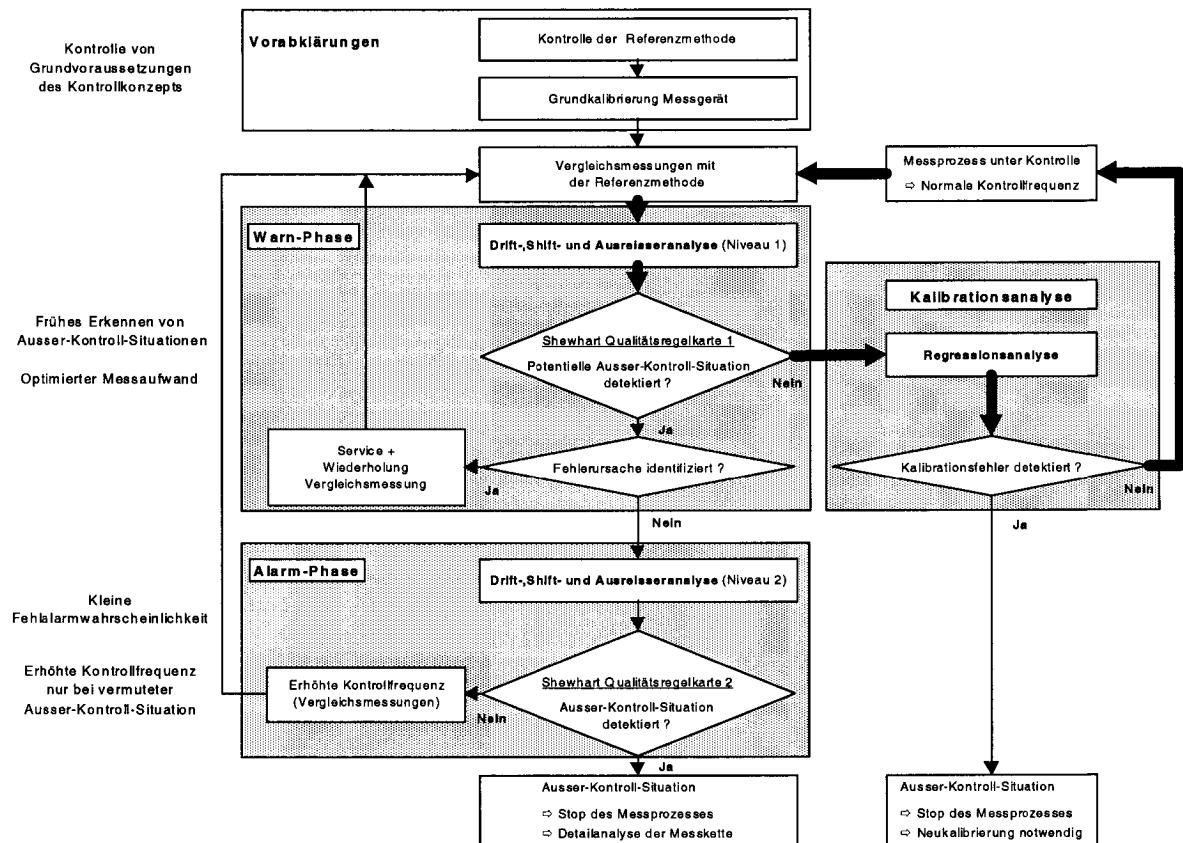


Abb. 4.27: Kontrollkonzept von On-line-Messgeräten. Der Ablauf in der Routineanalyse bei einem kontrollierten, nicht durch systematische Messabweichungen beeinflussten Messprozess ist durch den breiten schwarzen Pfeil gekennzeichnet.

#### 4.3.2.1 Vorabklärungen

Mit den Vorabklärungen muss die verwendete Referenzmethode zur Kontrolle des On-line-Messgerätes auf systematische Messabweichungen geprüft werden. Zusätzlich sollte mit einer Grundkalibrierung sichergestellt werden, dass die On-line-Messeinrichtung unter definierten Standardbedingungen Messwerte ohne systematische Messabweichungen liefert. Diese Vorabklärungen werden vor der eigentlichen Kontrollphase durchgeführt. Es kann jedoch aufgrund veränderter Randbedingungen (z.B. Abwasserzusammensetzung, Veränderung der analytischen Testmethode, Änderung der Messkette des On-line-Analyzers) notwendig sein, nach der Einführung des Kontrollkonzeptes eine erneute Analyse der Grundlagen durchzuführen.

#### Analyse der Referenzmessmethode

Verschiedene Autoren schlugen vor, Prozessmessgeräte mit Labormethoden zu vergleichen (Baumann, 1998; Thonhauser, 1998; Häck et al., 1999; ATV, 2000; ISO, 2000). Da das gezeigte neue Kontrollkonzept für diese Parallelanalysen auf Betriebslabormethoden beruht, müssen diese bezüglich systematischer Messabweichungen untersucht werden.

Nach einer theoretischen Fehleranalyse der in Tab. 4.7 (Seite 46) gezeigten potentiellen Fehlerursachen, sollte mit einer Referenzstammlösung folgende Kontrollexperimente durchgeführt werden:

- 1.) Analyse der Kalibrationsgerade mit wässrigen Standardlösungen (Kap. 4.2.5.1, Seite 60)
- 2.) Analyse potentieller Störungen durch die Abwassermatrix mit Hilfe von Aufstockversuchen (Kap. 4.2.5.2, Seite 64)
- 3.) Vergleich der Präzision der untersuchten Betriebsmethode (=verwendete Referenzmethode) mit einer alternativen wenn möglich genormten Messmethode mit vermuteter höherer Präzision (siehe Beispiel in Kap. 4.3.2.4)
- 4.) Analyse potentieller systematischer Messabweichungen zwischen der untersuchten Betriebsmethode (=verwendete Referenzmethode) und einer alternativen wenn möglich genormten Messmethode (siehe Beispiel in Kap. 4.3.2.4)

Das vorgestellte Kontrollkonzept ist nicht nur für On-line-Analyser von Stickstoff- und Phosphorverbindungen anwendbar, sondern u.a. auch für Echolote, Probenahmegeräte, Sauerstoff- und Fesstoffsonden. In Tab. 4.15 wurde deshalb einige Anwendungsmöglichkeiten mit möglichen Referenzmethoden zur Kontrolle aufgelistet. Bei der Wahl der Referenzmethode sollte darauf geachtet werden, dass wenn möglich ein zur untersuchten Messeinrichtung verschiedenes Messverfahren benutzt wird, um potentielle Störungen infolge des Messverfahrens identifizieren zu können (Baumann, 1998; Thonhauser, 1998).

**Tab. 4.15:** Einzelne Anwendungsmöglichkeiten des vorgestellten Kontrollkonzeptes auf kommunalen Abwasserreinigungsanlagen

	On-line/ In-line Messeinrichtungen		Kontrollmethoden	
$\text{NH}_4^+\text{-N}$	Gassensitive $\text{NH}_3$ -Elektrode	(ATV 2000; Thonhauser 1998; VSA 2002; WTW 1996)	Indophenolblau-Methode	(APHA 1995; Moser 1998)
	Indophenolblau-Methode (photometrisch)	(ATV 2000; Thonhauser 1998)	FIA-Methode <sup>19</sup>	(CEN 1997)
	Ionenselektive $\text{NH}_4^+$ -Elektrode	(Rieger et al. 2001; Thonhauser 1998; VSA 2002; WTW 1996)		
$\text{NO}_2^-\text{-N}$	Sulafanilamid-Naphtylamin-Methode (photometrisch)	(ATV 2000; Thonhauser 1998; VSA 2002)	Sulafanilamid-Naphtylamin-Methode	(APHA 1995; ISO 1996)
$\text{NO}_x\text{-N}^{20}$	UV-Absorption (photometrisch)	(ATV 2000; Thonhauser 1998; VSA 2002)	Reduktor und Sulafanilamid-Naphtylamin-Methode für $\text{NO}_2^-\text{-N}$	(APHA 1995; ISO 1996)

Fortsetzung auf nächster Seite

<sup>19</sup>Keine Betriebsmethode

<sup>20</sup> $\text{NO}_x\text{-N}=(\text{NO}_2^-+\text{NO}_3^-)\text{-N}$



	On-line/ In-line Messeinrichtungen		Kontrollmethoden	
NO <sub>x</sub> -N	Reduktor und Sulafanilamid-Naphtylamin-Methode für NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> -N	(ATV 2000; Thonhauser 1998; VSA 2002)	Dimethylphenol-Methode	(Moser 1998)
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N	Ionenselektive Elektrode	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (APHA 1995, Rieger et al. 2001; WTW 2000)		
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> -P	Molybdänblau-Methode (photometrisch)	(ATV 2000; Thonhauser 1998; VSA 2002)	Molybdänblau-Methode	(APHA 1995; CEN 1996)
	Vanadat-Molybdat-Methode (photometrisch)	(ATV 2000; Thonhauser 1998; VSA 2002)	Vanadat-Molybdat-Methode	(APHA 1995; CEN 1996)
O <sub>2</sub>	Membranbedeckte Elektrode	O <sub>2</sub> - (Hitchman 1978; Schneider und Siefert 1991; VSA 2001)	Sättigungsmethode	(EN 25814 1992; Schneider und Siefert 1991; VSA 2001)
	Membranlose O <sub>2</sub> -Elektrode	(Züllig 1979; VSA 2001)	Membranbedeckte Labor-O <sub>2</sub> -Elektrode	(WTW 1997; VSA 2001)
CSB	UV-VIS-Sonde (200-750nm)	(Winkler et al. 2002; VSA 2002)	CSB-Küvettenests mit Dichromatmethode	(siehe Tab. C.1 Anhang C.1)
	SAK <sub>254</sub> -Sonde	(Brookmann 1997, Matsché und Ruider 1982; VSA 2002)		
TSS	Feststoffsonde (z.B. Streulichtverfahren)	(ATV 1995; Schneider und Siefert 1991; VSA 2002)	Gravimetrische TSS-Analyse	(APHA 1995)
	Niveaumessung (z.B. Echolot, Radar, Druckmessdose)	(VSA 2001)	Stechpegel	(ISO 1979)

### Grundkalibrierung der untersuchten Messeinrichtung

Die Kalibrierung unter Standardbedingungen ist mit internationalen Normen festgelegt (ISO 1990; ISO/CD 2000). Bei In-line-Sonden kann es aufgrund nicht zu vernachlässigender Matrixeffekte notwendig sein, die Kalibrierung mit einem Standardadditionsexperiment durchzuführen (Funk et al. 1985, WTW 2000). Als Referenzmaterial zur Herstellung von Standard- oder Standardadditionslösungen werden Lösungen mit definierter Qualität verwendet. Dieses Vorgehen garantiert die Reproduzierbarkeit der Analyseergebnisse. Vor dem eigentlichen Kalibrierexperiment, muss bei On-line-Messgeräten die messkettenspezifische Ansprechzeit quantifiziert werden ( $T_{90}$ -Zeit). Sie entspricht der Zeit, die zwischen einem Konzentrationssprung am Eingang des Gerätes und der Ausgabeänderung vergeht, welche 90% des Konzentrationssprunges entspricht (ATV 2000; ISO/CD 2000). Der Geräteeingang entspricht dabei der Probenahmestelle vor der Probenaufbereitung. Der aus der Kalibrationsanalyse berechnete dimensionslose Verfahrens-

variationskoeffizient  $V_{x0}$  (siehe Gl. 4.29, Seite 61) lässt einen Vergleich der Präzision verschiedener Messgeräte zu<sup>21</sup>. Ein Verfahrensvariationskoeffizient  $V_{x0} \leq 3\%$  wird im ATV-Merkblatt M269 (2000) als Nachweis einer ausreichenden Präzision für On-line-Messgeräte zur Bestimmung von Stickstoff- und Phosphorverbindungen im Abwasser betrachtet.

Die Quantifizierung der Richtigkeit erfolgt immer über eine Vergleichsmessung (ISO, 1997), wobei sie sich sowohl auf Standardlösungen, wie auch auf Abwasserproben beziehen kann (ISO/CD, 2000). Durch eine Analyse von Aufstockungsexperimenten können Störeinflüsse durch die Abwassermatrix detektiert werden (Kap. 4.2.5.2).

Die Anwendung der in Kap. 4.2.5.1 dargestellte Analyse linearer Kalibrierfunktionen kann bei On-line/In-line-Messeinrichtungen in folgenden Fällen zu Problemen führen:

- 1.) Wenn kein Referenzmaterial vorhanden ist (z.B. Feststoffsonde)
- 2.) Wenn die definierten Kalibrierbedingungen nicht für die gesamte Messeinrichtung gelten (Bsp.: Eine Analyse von Standard- oder Aufstocklösungen mit zusätzlicher Berücksichtigung der Probenaufbereitung scheitert meist an der zu grossen Fördermenge für die Probenaufbereitung.)

Im Fall eines fehlenden Referenzmaterials wird man die Konzentration der für die Kalibrierung verwendeten Lösungen über eine Labormessmethode bestimmen. Dabei ist zu beachten, dass die Prognoseintervalle für einen geschätzten Konzentrationswert auch die Messunsicherheit der Labormethode beinhalten und keineswegs nur auf Messfehler der On-line-Messeinrichtung zurückzuführen sind. Ansätze zur Analyse der Regressionsfunktion mit getrennter Berücksichtigung der Unsicherheit der erklärenden Variablen  $x$  und der Zielgrösse  $Y$  beschreiben z.B. Mandel (1991) und Hartung et al. (1995).

Wird mit der Kalibrationsanalyse nur die eigentliche Analyse ohne Probenaufbereitung erfasst, so muss die Analyse der systematischen Messabweichungen durch Vergleichsmessungen mit einer Labormessmethode an natürlichen Abwasserproben erfolgen. Dieses Vorgehen hat im Gegensatz zu einem Aufstockversuch mit einer Referenzlösung den Nachteil, dass die Labormessmethode ebenfalls detailliert bezüglich systematischer Messabweichungen untersucht werden muss (siehe Kap. 4.2.5.2 und 4.2.5.3).

#### 4.3.2.2 Drift-, Shift- und Ausreisseranalyse

Die Differenz  $d$  zwischen dem Messwert eines On-line-Gerätes  $x_{mess}$  und einer Referenzmessmethode  $x_{Ref}$  dient als Kontrollvariable (Gl. 4.45):

$$d = x_{Ref} - x_{mess} \quad (4.45)$$

Aufgrund des Nachweises vernachlässigbarer systematischer Messabweichungen des On-line-Analyzers und der Referenzmethode in der Vorabklärungsphase (Kap. 4.3.2.1) kann angenommen werden, dass die Differenzen  $d$  aus einer normalverteilten<sup>22</sup> Grundgesamtheit mit Erwartungswert  $\mu_d = 0$  und Varianz  $\sigma^2$  stammen. Die empirische Standardab-

<sup>21</sup>Es ist zu beachten, dass die Angabe eines Verfahrensvariationskoeffizienten  $V_{x0}$  nur für Kalibrierexperimente unter Standardbedingungen gilt, um die Reproduzierbarkeit dieses Präzisionsmasses zu gewährleisten.

<sup>22</sup>Diese Annahme kann bei vorliegenden Parallelanalysen mit einem *normplot* oder einem  $\chi^2$ -Test überprüft werden (Stahel 1995).

weichung  $\hat{\sigma}_d$  (Gl. 4.46) kann mit mindestens  $n=10-20$  Parallelanalysen aus einem Datensatz  $[d_1, d_2, \dots, d_n]$  geschätzt werden (Cheeseman und Wilson 1978, DIN 1998).

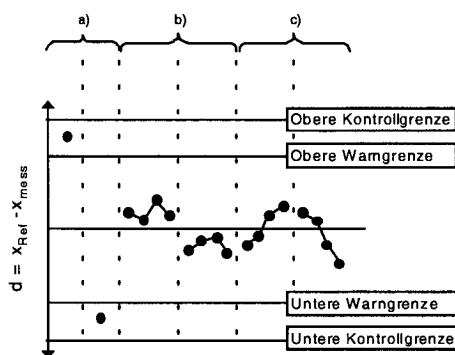
$$\hat{\sigma}_d = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (d_i - \bar{d})^2}{n-1}} \quad (4.46)$$

Die verwendeten Shewhart-Qualitätsregelkarten basieren auf der Annahme, dass die Varianz der Differenzen im betrachteten Bereich konstant ist. Diese Annahme der Varianzhomogenität kann durch einen F-Test geprüft werden (ISO 1990; Montgomery 1996). Die Varianzhomogenität sollte eigentlich erfüllt sein, da sie eine Grundvoraussetzung für die Anwendung der Kalibriermodelle der einzelnen Messgrößen darstellt. Mit der empirischen Standardabweichung  $\hat{\sigma}_d$  können die oberen und unteren Warn- resp. Kontrollgrenzen der Shewhart-Qualitätsregelkarten berechnet werden (siehe Abb. 4.28).

$$\begin{aligned} \text{Untere Warngrenze: LWL} &= -2 \cdot \hat{\sigma}_d & \text{Untere Kontrollgrenze: LCL} &= -3 \cdot \hat{\sigma}_d \\ \text{Obere Warngrenze: UWL} &= +2 \cdot \hat{\sigma}_d & \text{Obere Kontrollgrenze: UCL} &= +3 \cdot \hat{\sigma}_d \end{aligned}$$

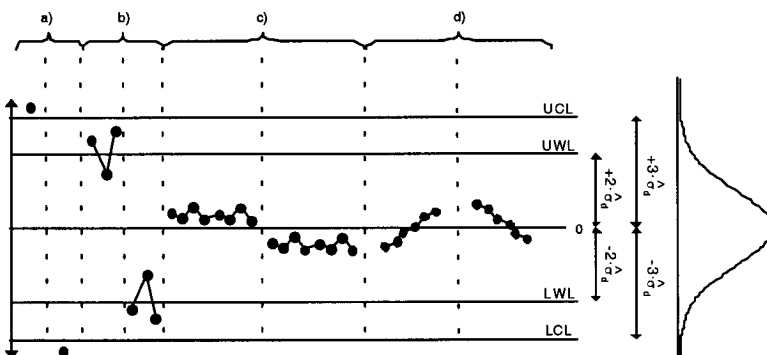
#### Warn-Phase

- 1 Punkt ausserhalb der Warngrenzen
- 4 aufeinanderfolgende Punkte auf einer Seite der Zentrallinie
- 4 ständig steigende/ fallende Punkte



#### Alarm-Phase

- 1 Punkt ausserhalb der Kontrollgrenzen
- 2 von 3 aufeinanderfolgenden Punkten ausserhalb der Warngrenzen aber innerhalb der Kontrollgrenzen
- 8 aufeinanderfolgende Punkte auf einer Seite der Zentrallinie
- 6 ständig steigende/ fallende Punkte



**Abb. 4.28:** Kriterien für eine auftretende Ausser-Kontroll-Situation in den Shewhart-Qualitätsregelkarten der Warn- und Alarmphase.

Die Drift-, Shift- und Ausreisseranalyse ist unterteilt in eine Warnphase und eine Alarmphase, welche unterschiedlich strenge Kriterien besitzen (Abb. 4.27 und 4.28). Durch diese Zweiteilung der Analyse wird es möglich, Ausser-Kontroll-Situationen früh mit einem Minimum an Zusatzmessungen und einer geringen Fehlalarmwahrscheinlichkeit zu detektieren.

In der **Warnphase** (Abb. 4.28) werden Ausser-Kontroll-Situationen früh erkannt und als Konsequenz eine Serviceaktion (z.B. Reinigung) und eine Wiederholung der Vergleichsmessung ausgelöst. Die frühe Erkennung der Ausser-Kontroll-Situationen durch die Kombination verschiedener Kriterien (Abb. 4.28) hat jedoch eine erhöhte Fehlalarmwahrscheinlichkeit zur Folge (Champ und Woodall, 1997; Montgomery 1996). Wenn keine

<sup>23</sup>Bei einem Messprozess, welcher weder durch Drift, Shift oder extreme Ausreisser beeinträchtigt wird, tritt aufgrund einer stochastischen Simulation im Mittel nach jeder 98-ten Parallelanalyse eine Ausser-Kontroll-Situation (=Fehlalarm) auf.

systematische Abweichung vorliegt, tritt im Mittel nach jeder achten Messung ein Fehlalarm auf. Dies ist jedoch nicht gravierend, da ein Fehlalarm in der Warnphase nur eine Serviceaktion und eine Wiederholung der Messung auslöst (siehe Abb. 4.27).

Die **Alarmphase** in Abb. 4.27 wird durchlaufen, wenn die Warnsituation nach der Serviceaktion und wiederholter Vergleichsmessung weiterbesteht. Jetzt muss mit einer geringen Fehlalarmwahrscheinlichkeit<sup>23</sup> entschieden werden, ob die Warnung aus der Warnphase tatsächlich auf eine Ausser-Kontroll-Situation zurückzuführen ist. Die geringe Fehlalarmwahrscheinlichkeit ist notwendig, da eine detektierte Ausser-Kontroll-Situation zu einem Abschalten des Messprozesses, damit verbundener Regelkreise und einer zeitaufwendigen Detailanalyse der Messkette führt. Das Ziel der schnellen Identifikation einer Ausser-Kontroll-Situation wird durch eine erhöhte Kontrollfrequenz erreicht, so lange eine Warn-Situation besteht.

#### 4.3.2.3 Kalibrationsanalyse

Mit dem gezeigten zweistufigen Shewhart-Qualitätsregelkarten-Konzept werden Drift-, Shift- und Ausreissereffekte analysiert. Es besteht jedoch trotz dieser Analyse die Möglichkeit das eine falsche Kalibrationskurve auftritt und keine Ausser-Kontroll-Situation auslöst (Situation 1 und 2 in Abb. 4.29).

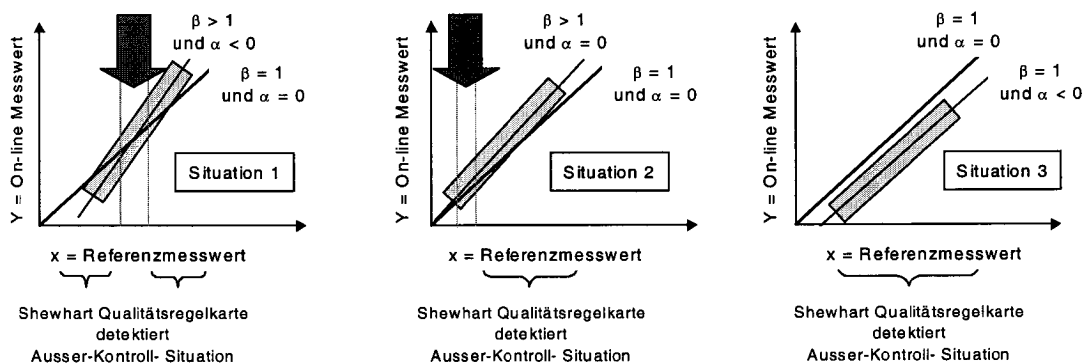


Abb. 4.29: Ausser-Kontroll-Situationen infolge falscher Kalibrierung.

Um diese Fälle zu detektieren, sollte nach der Ablehnung einer Ausser-Kontroll-Situation in der Warnphase die On-line-Messwerte und die Referenzwerte mit einer Regressionsanalyse untersucht werden. Dazu wird das in Gl. 4.47 dargestellte lineare<sup>24</sup> Regressionsmodell angewandt. Wenn keine fehlerhafte Kalibrierung vorliegt, sollten die Datenpaare zufällig um eine Gerade mit Steigung  $\beta = 1$  und Achsenabschnitt  $\alpha = 0$  schwanken.

$$Y_i = \alpha + \beta \cdot x_i + \epsilon_i \quad (4.47)$$

wobei  $x_i$  = i-ter Referenzmesswert  
 $Y_i$  = On-line-Messwert für den i-ten Referenzmesswert  
 $\epsilon_i$  = Zufälliger Messfehler

Die oben dargestellten Grundvoraussetzungen für eine Kalibrierung ohne systematische Messabweichungen kann mit Hilfe von t-Tests für die Regressionskoeffizienten (Draper und Smith 1981; Stahel 1995) überprüft werden (Tab. 4.16). Die Varianzen der geschätzten Regressionsparameter  $\hat{\beta}$  und  $\hat{\alpha}$  werden nach den üblichen Auswertungen von linearen Regressionsmodellen berechnet (siehe z. B. Stahel 1995).

<sup>24</sup>Die meisten Geräte liefern lineare oder in einem Arbeitsbereich linearisierte Messsignale. Auf dieser Annahme basiert auch die Norm ISO/CD 15839 (2000).

**Tab. 4.16:** t-Tests zur Analyse der geschätzten Parameter  $\hat{\beta}$  und  $\hat{\alpha}$  linearer Kalibrationskurven

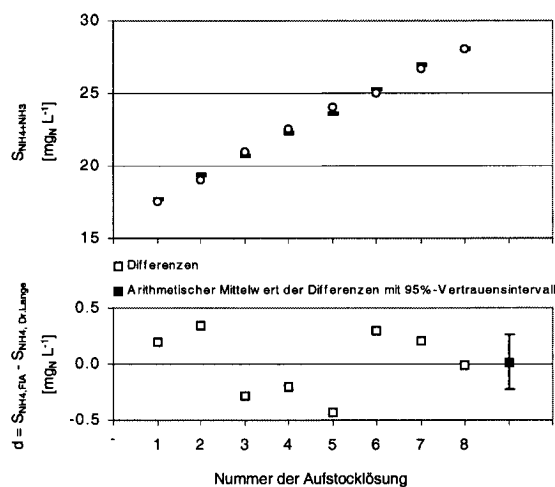
Nullhypothese $H_0$	Alternativhypothese $H_A$	Verwerfungsbereich <sup>25</sup> der Nullhypothese $H_0$
$\beta = 1$	$\beta \neq 1$	$1 - q_{0.975}^{\nu=n-2} \cdot \sqrt{\text{var}(\hat{\beta})} > \hat{\beta} > 1 + q_{0.975}^{\nu=n-2} \cdot \sqrt{\text{var}(\hat{\beta})}$
$\alpha = 0$	$\alpha \neq 0$	$-q_{0.975}^{\nu=n-2} \cdot \sqrt{\text{var}(\hat{\alpha})} > \hat{\alpha} > q_{0.975}^{\nu=n-2} \cdot \sqrt{\text{var}(\hat{\alpha})}$

#### 4.3.2.4 Anwendungsbeispiel "Ionenselektive $\text{NH}_4^+$ -Inline-Sonde"

Auf der Abwasserreinigungsanlage Morgental (CH-Aarbon) wurde eine ionenselektive  $\text{NH}_4^+$ -Inline-Sonde (Nadler Chemische Analysetechnik, CH-Zuzwil, siehe Rieger et al. 2001) im Ablauf der Vorklärung während 4 Monaten mit Parallelanalysen überwacht. Die  $(\text{NH}_4^+ + \text{NH}_3)$ -N-Konzentrationen der  $0.45 \mu\text{m}$ -membranfiltrierten Referenzproben des vorgeklärten Abwassers wurden mit einer Indophenolblau-Methode (Küvettestest LCK 303, Dr.Lange AG, CH-Hegnau) und einem Spectrophotometer Cadas 30s analysiert (Dr.Lange AG, CH-Hegnau). Die  $\text{NH}_4^+$ -Konzentrationen wurde durch zusätzliche Messung des pH-Wertes und der Temperatur ermittelt.

#### Vorabklärungen

Die Indophenolblau-Küvettestestmethode wurde parallel zu einer FIA-Methode (CEN 1997, ASIA Ismatec AG, CH-Glattbrugg) mit wässrigen Standardlösungen und  $\text{NH}_4^+$ -Aufstocklösungen untersucht. Als Referenzmaterial wurde eine Merck  $\text{NH}_4^+$ -Stammlösung (1.19812.0500) verwendet mit einer Konzentration von  $1001 \pm 2 \text{mgNH}_4^+ \text{L}^{-1}$ . Alle Standardlösungen wurden mit Nanopur Reinstwasser hergestellt. Sowohl mit der Indophenolblau-Methode als auch mit der FIA-Methode wurden die gleichen 8 Standardlösungen und 8 Additionslösungen mit den in Kap. 4.2.5.1 und 4.2.5.2 beschriebenen Methoden zur Auswertung linearer Kalibrierfunktionen und Aufstockversuche ausgewertet (Tab. 4.17). Als zusätzliche Kontrolle systematischer Messabweichungen wurden die Konzentrationen der mit beiden Methoden parallel analysierten 8 Aufstocklösungen (Abb. 4.30) mit einem t-Test für gepaarte Stichproben ausgewertet (Stahel 1995). Die Differenzen der beiden Konzentrationsbestimmungen wichen auf dem 5%-Signifikanz-



**Abb. 4.30:** Vergleich der parallel analysierten Aufstocklösungen mit einer Indophenolblau-Methode und einer FIA-Methode.

<sup>25</sup>Auf dem 5%-Signifikanzniveau

niveau nicht signifikant von Null ab. Die vernachlässigbaren systematischen Messabweichungen der verwendeten Indophenol-Betriebsmethode wurden auch durch die Wiederfindungsrate von 97.5% für die  $\text{NH}_4^+$ -Aufstockungsversuche bestätigt (Tab. 4.17). Die kleinen Verfahrensvariationskoeffizienten in Tab. 4.17 verdeutlichen die zufriedenstellenden Präzisionseigenschaften unter Standardbedingungen.

**Tab. 4.17:** Auswertung von Experimenten zur Kontrolle der zufälligen und systematischen Messabweichungen der verwendeten Referenzmethode

		Dr.Lange LCK 303	FIA (ASIA Ismatec)
Analyse 8 Standardlösungen (Methodik siehe Kap. 4.2.5.1)	$V_{x0}$ [ % ]	1.49	0.95
Analyse 8 $\text{NH}_4^+$ -Aufstocklösungen (Methodik siehe Kap. 4.2.5.2)	WFR mit 95%- Vertrauensintervall [ % ]	$97.5 \pm 7.5$	$98.6 \pm 4.3$

Basierend auf der ISO-Norm ISO/CD 15839 (2000) wurde die  $\text{NH}_4^+$ -Inline-Sonde unter Laborbedingungen ebenfalls mit Standardlösungen und Aufstocklösungen untersucht (Tab. 4.18). Die Ansprechzeit ( $T_{90}$  siehe ATV 2000) der ionenselektiven Elektrode betrug weniger als 5 Sekunden. Der Verfahrensvariationskoeffizient  $V_{x0}=1.8\%$  ist kleiner als die geforderten 3% (ATV 2000). Mit dem in der ISO-Norm 8466-1 (1990) gezeigten F-Test wurde die Linearität der Kalibrierung für den in Tab. 4.18 dargestellten Arbeitsbereich nachgewiesen. Die Wiederfindungsrate von 98.7% für die  $\text{NH}_4^+$ -Aufstockungsversuche deutet auf vernachlässigbare Störungen durch die Abwassermatrix hin.

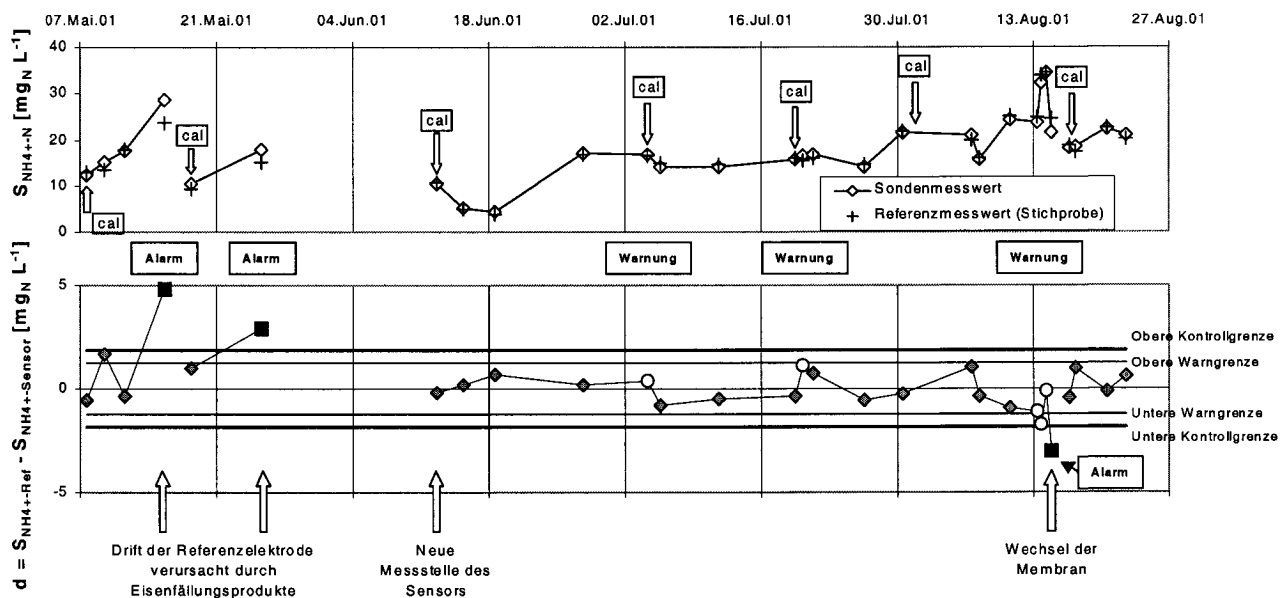
**Tab. 4.18:** Auswertung von Experimenten zur Kontrolle der zufälligen und systematischen Messabweichungen der verwendeten  $\text{NH}_4^+$ -Inline-Sonde

		Analyse 10 Standardlösungen	Analyse 8 Aufstocklösungen
Einheit			
Ansprechzeit $T_{90}$	[ sec ]	< 5	
Linearität (getesteter Bereich)	[ $\text{mgN L}^{-1}$ ]	4.66 - 32.61	
$V_{x0}$	[ % ]	1.8	
WFR mit 95%-Vertrauensintervall	[ % ]		$98.7 \pm 2.0$

Die Standardabweichung der Differenzen  $\hat{\sigma}_d=0.62 \text{ mgN L}^{-1}$  wurde mit 14 Parallelmessungen in der Mitte des Messbereiches ermittelt ( $\bar{S}_{\text{NH}_4, \text{Sensor}}=19.1 \text{ mgN L}^{-1}$ ). Um die auf Seite 80 erwähnte Varianzhomogenität zu prüfen, wurden auch auf einem hohen Konzentrationsniveau ( $\bar{S}_{\text{NH}_4, \text{Sensor}}=44.3 \text{ mgN L}^{-1}$ ) fünf Vergleichsmessungen zur Schätzung von  $\hat{\sigma}_d=1.01 \text{ mgN L}^{-1}$  durchgeführt. Der F-Test für den Vergleich der Varianzen (Montgomery 1996) zeigte keine signifikanten Unterschiede auf dem 5%-Signifikanzniveau. Deshalb wurde zur Berechnung der Warn- und Kontrollgrenzen (siehe Seite 80) die Standardabweichung  $\hat{\sigma}_d=0.62 \text{ mgN L}^{-1}$  verwendet.

### Drift-, Shift- und Ausreisseranalyse

Der Ablauf der zweistufigen Drift-, Shift- und Ausreisseranalyse für die viermonatige Untersuchungsphase auf der ARA Morgental ist in Abb. 4.31 dargestellt.



**Abb. 4.31:** Anwendung des zweistufigen Kontrollkonzeptes auf eine ionenselektive  $NH_4^+$ -In-line-Sonde (Thomann et al. 2002).

In der ersten Phase der Untersuchungen traten zwei schnell detektierte Ausser-Kontroll-Situationen auf, welche auf eine Verkrustung der Referenzelektrode mit Eisenfällungsprodukten zurückzuführen waren. Nach einem Versetzen der Sensormessstelle in die Ablaufrinne der Vorklärung und einem Wechsel der Referenzelektrode war der Messprozess wieder unter Kontrolle. Zweimal trat dann eine Warn-Situation auf, welche aber nach Sondenreinigung und wiederholter Vergleichsmessung am nächsten Tag nicht bestätigt wurde. Die Warn-Situation am 13. August führte nach mehrfachen innerhalb von zwei Tagen wiederholten Vergleichsmessungen zur Detektion einer Ausser-Kontroll-Situation. Nach dem Wechsel der Membran war der Messprozess wieder unter Kontrolle. Das Beispiel zeigt auf, wie die zweistufige Analyse eine Steuerung der Kontrollhäufigkeit zulässt und so zu einer schnellen Identifizierung von Ausser-Kontroll-Situationen beiträgt.

Aus  $\hat{\sigma}_d$  und der Standardabweichung der Laboranalysen  $\hat{\sigma}_{Ref}$  kann durch Anwendung des Fehlerfortpflanzungsgesetzes von Gauss auf Gleichung 4.45 die Standardunsicherheit des untersuchten Messgerätes  $u_{mess}$  unter Betriebsbedingungen quantifiziert werden (Gl. 4.48, siehe auch Seite 26).

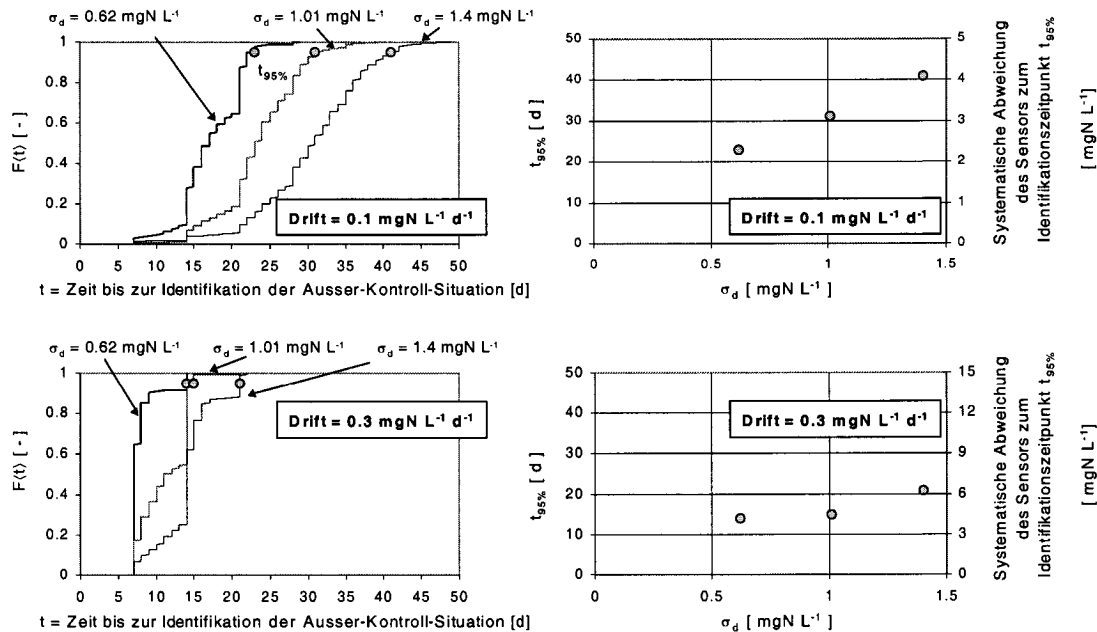
$$u_{mess} = \sqrt{\hat{\sigma}_d^2 - \hat{\sigma}_{Ref}^2} \quad \text{mit} \quad \hat{\sigma}_d^2 - \hat{\sigma}_{Ref}^2 > 0 \quad (4.48)$$

Für die verwendete Indophenolblaumethode wurde die Standardabweichung der Laboranalysen  $\hat{\sigma}_{Ref} = 0.34 \text{ mg}_N L^{-1}$  ( $\bar{S}_{(NH_4+NH_3)-N} = 25.6 \text{ mg}_N L^{-1}$ ) mit einer 10-fachen Bestimmung<sup>26</sup> einer vorgeklärten Abwasserstichprobe ermittelt. Mit den auf Seite 83 beschriebenen Standardabweichungen der Differenzen von  $\hat{\sigma}_d = 0.62\text{-}1.01 \text{ mg}_N L^{-1}$  resultiert aus Gl. 4.48 eine Standardunsicherheit für den Sensor<sup>27</sup> von  $u_{mess} = 0.52\text{-}0.95 \text{ mg}_N L^{-1}$ .

<sup>26</sup> Jeweils gesamter Messprozess durchlaufen mit Membranfiltration

<sup>27</sup> Für  $NH_4^+$ -Konzentrationen zwischen 19.1 und 44.3  $mg_N L^{-1}$

Zur Beurteilung der Sicherheit von Regelkreisen stellt sich die Frage, wie lange es dauert, bis eine bestimmte Ausser-Kontroll-Situation mit 95% Wahrscheinlichkeit detektiert wird. Diese Zeitspanne ist abhängig von der Fehlerursache (z.B. Drift), der zufälligen Unsicherheit der Kontrollanalysen und dem Grundkontrollrhythmus (z.B. 1 Analyse pro Woche). Mit einer stochastischen Simulation können die Auswirkungen dieser Einflussfaktoren auf die Identifikationszeitpunkte einer Ausser-Kontroll-Situation beurteilt werden. Für das Fallbeispiel wurden mit stochastischer Simulation jeweils 1000 Serien



**Abb. 4.32:** Zusammenhang zwischen Standardabweichung der Differenzen  $\sigma_d$ , Drift und Identifikationszeitpunkt der Ausser-Kontroll-Situation mit dem Kontrollkonzept. Grundkontrollrhythmus 1 Analyse pro Woche, Wiederholung der Messung bei Warnsituation am nächsten Tag, Simulationssoftware MATLAB/SIMULINK (Anhang C.4).

von Differenzen erzeugt, welche durch eine angenommene Drift und festgelegte zufällige Messabweichungen beeinträchtigt waren. Diese Serien wurden mit dem gezeigten Konzept ausgewertet, um die Identifikationszeitpunkte der Ausser-Kontroll-Situation zu bestimmen. Aus der empirischen kumulativen Verteilungsfunktionen konnte die Identifikationszeit  $t_{95\%}$  abgeleitet werden, bei welcher 95% der simulierten Serien eine Ausser-Kontroll-Situation anzeigten (Abb. 4.32 linke Seite). Durch den Vergleich dieser  $t_{95\%}$ -Werte für unterschiedliche Driftszenarien und Standardabweichungen der Differenzen können die Identifizierungsmöglichkeiten des Konzeptes analysiert werden. Für die angenommenen Driftszenarien<sup>28</sup> ist ersichtlich, dass je nach Grösse von  $\sigma_d$  mit nur einer Kontrollanalyse pro Woche grosse systematische Abweichungen entstehen können bis die untersuchten Drifteffekte mit 95% Wahrscheinlichkeit identifiziert werden. Anhand von solchen Simulationsergebnissen, können das Anlagenpersonal, die Messtechnikfirma und die mit dem Entwurf der Regelung beauftragte Ingenieurunternehmung Kontrollprogramme für die Messgeräte entwerfen und bezüglich Messaufwand optimieren. Neben den Anforderungen des Regelkonzeptes ist die Charakterisierung des Sensorverhaltens (z.B. Drifteigenschaften) zur Festlegung potentieller Ausser-Kontroll-Situationen von grosser Bedeutung. Für die Drift von Sauerstoffsonden zeigten z.B. Schneider und Siefert (1991) umfangreiche Untersuchungen.

<sup>28</sup>Das Driftverhalten der im Beispiel gezeigten ionenselektive  $\text{NH}_4^+$ -Inline-Sonde wurde noch nicht detailliert untersucht.



### 4.3.3 Schlussfolgerungen

- ▶ Das gezeigte Kontrollkonzept erlaubt eine Kontrolle von Drift-, Shift und Ausreissersituationen. Durch den zweistufigen Shewhart-Kontrollkarten-Ansatz kann das Ziel der schnellen Identifizierung erreicht werden. Bei einem Messprozess ohne Verletzung der Kontrollkriterien ist der Kontrollaufwand klein. Dieser wird nur erhöht, wenn infolge der Auswertung eine Ausser-Kontroll-Situation vermutet wird.
- ▶ Da das Kontrollkonzept die statistische und graphische Analyse der Daten zulässt, ist es ein effizientes und aussagekräftiges Hilfsmittel zur Datenanalyse. Die graphische Auswertung des Messprozesses erleichtert eine Diskussion zwischen den am Messprozess beteiligten Personen.
- ▶ Es wurde aufgezeigt, dass sich der gezeigte Ansatz auf verschiedene On-line und In-line-Messgeräte anwenden lässt, wenn eine Referenzmethode mit vernachlässigbaren systematischen Messabweichungen existiert. In Vorversuchen sollte diese zentrale Grundvoraussetzung experimentell überprüft werden.
- ▶ Durch die Anwendung des Kontrollansatzes kann die Standardunsicherheit des untersuchten Messgerätes quantifiziert werden. Diese Grösse stellt eine wichtige Grundlage für Simulationsstudien und Regelungskonzepte dar. Die Quantifizierung der Messunsicherheit kann einen wertvollen Beitrag zur erhöhten Akzeptanz von komplexen Kontrollkonzepten liefern.
- ▶ Mit Hilfe der stochastischen Simulation lassen sich die Möglichkeiten von verschiedenen Messprogrammen (Grundkontrollrhythmus, Mehrfachbestimmungen) zur Identifizierung bestimmter Ausser-Kontroll-Situationen beurteilen. Diese Analyse der Fähigkeiten des Kontrollkonzeptes kann vor allem für den Entwurf von sicheren Regelkonzepten von grosser Bedeutung sein.

## 4.4 Kontrolle der Durchflussmessung

### 4.4.1 Zielsetzung der Kontrolle von Durchflussmessungen

Für dieses Teilkapitel der Kontrolle von Durchflussmesseinrichtungen auf Abwasserreinigungsanlagen ergeben sich folgende Zielsetzungen:

- Systematische Messabweichungen sollen erkannt werden, um eine Neukalibrierung der Durchflussmessung durch die Messtechnikfirma oder ein spezialisiertes Ingenieurbüro auszulösen.
- Systematische Messabweichungen sollten quantitativ beurteilt werden können.
- Es soll aufgezeigt werden, wie die zufällige Messunsicherheit von Kontrollmethoden beurteilt werden kann.

### 4.4.2 Fehleranalyse von Durchflussmesseinrichtungen

Um Durchflussmesseinrichtungen mit einer theoretischen Fehleranalyse (Seite 23) auf systematische und grobe Messabweichungen zu untersuchen, werden in Tab. 4.19 einzelne mögliche Fehlerursachen aufgezeigt. Die Berücksichtigung der erwähnten Literaturstellen sollte eine detaillierte Anpassung und Erweiterung der gezeigten Liste für das untersuchte Messprinzip erlauben.

**Tab. 4.19:** Einzelne potentielle Fehlerursachen bei Durchflussmesseinrichtungen auf kommunalen Abwasserreinigungsanlagen.

Fehlergruppe	Fehlerursache	Beschreibung (Literatur)
1) Einbaurandbedingungen	Einbauvorschriften bei MID	Vor und nach dem Einbau von magnetisch induktiven Durchflussmessgeräten (MID) sind Beruhigungsstrecken erforderlich. Marchewka (1992) oder VSA (1999) zeigen eine umfangreiche Dokumentation zulässiger und unzulässiger Randbedingungen für den Einbau. Dabei sollen v.a. Lufteinschlüsse, Strömungspulsationen und starke Vibrationen vermieden werden.
	Einbauvorschriften bei Venturikanälen	Die Gültigkeit der zur jeweiligen Bauform des Venturikanals gehörenden Q-h-Beziehung setzt das Einhalten von Einbaurandbedingungen voraus. Kaufmann und Volkart (2001) zeigen detaillierte Kriterien zu deren Beurteilung auf. Von zentraler Bedeutung ist die Ausbildung der Beruhigungsstrecke im Oberwasser und kein Rückstau von der Unterwasserseite her. Idealerweise sollte im Oberwasser Normalabfluss herrschen, was bei einem langen geraden Kanalstück (Länge $\approx 7 \cdot 10 \cdot$ Kanalbreite) näherungsweise erreicht wird. In diesem Bereich sollten Querschnittsveränderungen, seitliche Zuflüsse, Sohlstufen, Einbauten, seitliche Absätze etc. vermieden werden, um die Geschwindigkeitsverteilung über den Querschnitt möglichst zu vergleichmässigen. Weitere Angaben zu Venturikanälen zeigen DIN 19559 (1983), ISO (1983), Endress+Hauser (1992), Bollrich (1996), Zipper (1998) und VSA (1999).

*Fortsetzung auf nächster Seite*

Fehlergruppe	Fehlerursache	Beschreibung (Literatur)
1) Einbaurandbedingungen	Einbauvorschriften bei Messwehren.	Auf Abwasserreinigungsanlagen kommen meist scharfkantige Rechteckwehre z.T. auch Dreieck- und Trapezwehre (Cipolettiwehre) zum Einsatz. Die auf Seite 87 beim Venturikanal erwähnten Bedingungen im Oberwasser gelten auch für Messwehre. Angaben zu Geometrie, Einbau, Messbereich und Q-h-Beziehung zeigen ISO (1983), Bollrich (1996), VSA (1999) und Kaufmann und Volkart (2001)
	Einbauvorschriften bei Ultraschall-Messprinzipien	VSA (1999), Kaufmann und Volkart(2001) zeigen Messprinzipien und potentielle Fehlerursachen. Mögliche Messabweichungen durch falsche Abbildung des Geschwindigkeitsprofils, zu hohen Feststoffanteil, Luftblasen etc.
2) Niveaumessung	Nullhöhe	Die Nullhöhe sollte periodisch kontrolliert werden.
	Position der Niveaumessung	<b>Wehre:</b> Damit die Strömungsgeschwindigkeit in der Q-Berechnung vernachlässigbar ist, sollte neben baulichen Randbedingungen (z.B. Gefälle) ein Minimalabstand der Niveaumessung von $3-4 \cdot h_{max}$ vor der Wehrkante eingehalten werden (ISO 1983, Bollrich 1996, Kaufmann und Volkart, 2001). <b>Venturikanäle:</b> Position der Niveaumessung ist abhängig von Bauart (Herstellerangabe).
	Störungseinflüsse Echolot	Die Schallgeschwindigkeit ist abhängig von der Dichte der Luft und damit von der Temperatur und der Luftfeuchtigkeit (VSA 2001), was die Berücksichtigung von Korrekturfaktoren bedingt. Probleme bei ungenügend berücksichtigten Temperaturunterschieden über die Messstrecke.
		Schaum, Spinnennetze etc. stören Schallwellen. Schalleistung nimmt mit Entfernung ab. Kann bei grossen Laufzeiten zu erheblichen Messabweichungen führen.
Störungen beim Lufteinperlverfahren	Einbau und mögliche Fehlerursachen zeigt VSA (2001): z.B. Teilverlegung der Luftaustrittsöffnung verfälscht Messung im strömenden Medium, bei hohen Fließgeschwindigkeiten wirkt zusätzlich zum statischen ein dynamischer Druckanteil, bei sehr kleinen Durchflüssen verfälscht Oberflächenspannung der Blasen die Messwerte.	
3) Q-h-Beziehung	Linearisierung	Die nichtlineare Beziehung wird zur Berechnung des Durchflusses häufig linearisiert. Die Anzahl berücksichtigter Stützpunkte beeinflusst die Grösse der infolge einer Linearisierung generierten systematischen Abweichungen.
	Messbereich	Messungen sehr kleiner Durchflüsse können durch Oberflächenspannungs- und Reibungskräfte stark verfälscht werden. (Messbereiche: Kaufmann und Volkart, 2001).
4) Unterhalt	Ablagerungen	Sedimente und Biofilm verfälschen in Q-h-Beziehung berücksichtigte Niveaumessung und Querschnittsfläche. Ablagerungen in MID's führen zu falschem Fließquerschnitt.
5) Messwertübertragung	Störeinflüsse	Fremdsignaleinstreuung durch starke magnetische oder elektrische Felder (z.B. grosse Elektromotoren, elektrische Leitung mit hoher Strombelastung), siehe VSA (2003).
6) Messwertumwandlung	Integration	Mögliche systematische Abweichungen durch Integrationsalgorithmus, Ausreisser etc.

### 4.4.3 Kontrollversuch

Zur experimentellen Kontrolle einer Durchflussmesseinrichtung sollte eine Messmethode eingesetzt werden, welche die zu kontrollierende Messung nicht stört und möglichst unbeeinträchtigt ist von systematischen Messabweichungen. In der Literatur werden meist Messwehre oder magnetisch induktive Durchflussmessgeräte vorgeschlagen. Der fachgerechte Einbau dieser Messungen ist jedoch nicht immer möglich. Auch die Kontrolle durch Füllung eines leeren Beckens resp. Absenkung eines Beckens ist nicht immer durchführbar. Aus diesem Grund wird hier eine Tracermethode vorgestellt. Anhand eines Fallbeispiels sollen folgende Fragen geklärt werden:

- Wie gross ist die Standardunsicherheit<sup>29</sup> eines mit der gezeigten Tracermethode berechneten Durchflusses?
- Lässt sich die Methode mit einem Rechteckwehr und mehreren unabhängigen Niveaumessungen validieren?
- Tritt eine Dichteströmung auf?

### Leitfähigkeitsmethode

Zwischen der gemessenen Leitfähigkeit und der NaCl-Konzentration  $C_{NaCl}$  im Abwasser besteht ein linearer Zusammenhang<sup>30</sup>, welcher in Abb. 4.33 durch ein Aufstockexperiment mit einer NaCl-Lösung auf kommunales Abwasser verdeutlicht wird. Diese lineare Beziehung zwischen der Leitfähigkeit und der Salzkonzentration im Abwasser kann für eine experimentelle Bestimmung des Durchflusses mit Hilfe eines Tracerversuches ausgenutzt werden, wobei als Tracer eine Natriumchloridlösung verwendet wird. Der auf der ISO-Norm 555-1973 basierende Tracerversuch ist in Abb. 4.33 schematisch dargestellt.

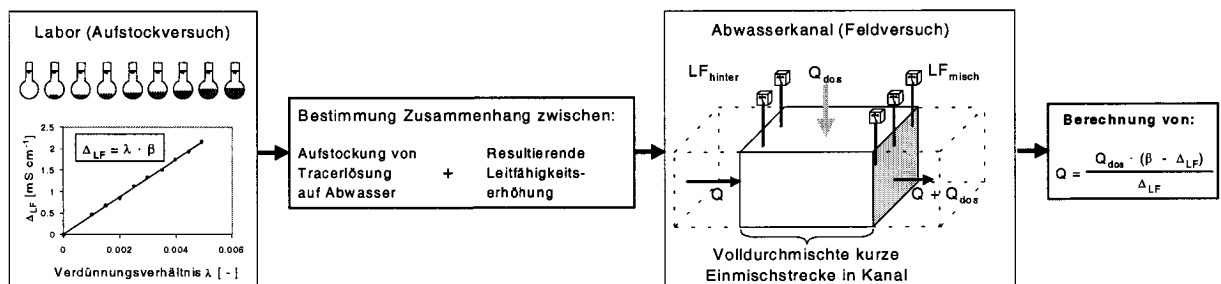


Abb. 4.33: Tracerversuch mit der Leitfähigkeitsmethode und einer NaCl-Tracerlösung.

Der Versuch besteht aus dem eigentlichen Tracerversuch im Feld und einem Aufstockversuch im Labor. Mit dem Aufstockversuch im Labor wird der Zusammenhang zwischen der Dosierung einer bekannten Menge der verwendeten NaCl-Lösung auf das Abwasser und der damit verbundenen Erhöhung der Leitfähigkeit bestimmt. Beim eigentlichen Tracerversuch im Abwasserkanal (Feldversuch) kann dann der gesuchte Durchfluss aus der Messung der Leitfähigkeitsdifferenz vor und nach der Einmischstelle, der im Aufstockversuch gefundenen Beziehung und der Dosiermenge berechnet werden.

<sup>29</sup>Siehe Seite 25ff.

<sup>30</sup>Die Beziehung ist nur bis zu einer von der Sonde abhängigen Sättigungskonzentration linear. Für den Bereich der gemessenen Leitfähigkeiten im kommunalen Abwasser von  $0.3 \text{ mS cm}^{-1}$  bis  $5 \text{ mS cm}^{-1}$  ist die Linearität dieser Beziehung jedoch gültig.

### Aufstockversuch (NaCl-Tracerlösung auf Abwassermatrix)

Für den Aufstockversuch im Labor werden in mehreren Aufstockungslösungen bekannte Volumina der verwendeten Tracerlösung in äquidistanten Schritten auf die während des Versuches beprobte Abwassermatrix aufgestockt (Abb. 4.34). Das Verdünnungsverhältnis  $\lambda_i$  für die  $i$ -te Aufstockungslösung im Laborversuch ist in Gl. 7.4 definiert.

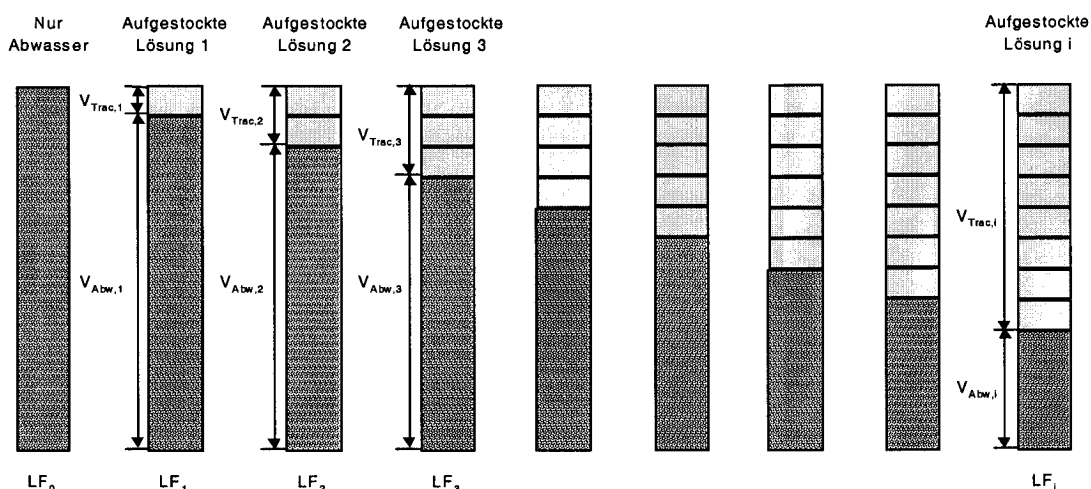


Abb. 4.34: Aufstockversuch mit einer NaCl-Tracerlösung auf die Abwassermatrix.

$$\lambda_i = \frac{V_{Trac, i}}{V_{Abw, i} + V_{Trac, i}} \quad [-] \quad (4.49)$$

wobei  $V_{Trac, i}$  = Volumen der  $i$ -ten Aufstockung mit Tracerlösung [ml]  
 $V_{Abw, i}$  = Abwasservolumen in der  $i$ -ten Aufstockungslösung [ml]

Aus der Bestimmung der Leitfähigkeit der einzelnen Aufstockungslösungen  $LF_i$  und der Leitfähigkeit der Abwassermatrix  $LF_0$  kann dann nach Gl. 4.50 für jedes Verdünnungsverhältnis  $\lambda_i$  die zugehörige Erhöhung der Leitfähigkeit  $\Delta_{LF, i}$  berechnet werden.

$$\Delta_{LF, i} = LF_i - LF_0 \quad [mS \text{ cm}^{-1}] \quad (4.50)$$

Die Beziehung zwischen der Erhöhung der Leitfähigkeit  $\Delta_{LF, i}$  und dem Verdünnungsverhältnis  $\lambda_i$  wird durch das lineare Regressionsmodell in Gl. 4.51 beschrieben. Der unbekannte Parameter  $\beta$  lässt sich aufgrund der  $n$  Datenpaare  $[\Delta_{LF, i}, \lambda_i]$  mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate schätzen (Gl. 4.52).

$$\Delta_{LF, i} = \beta \cdot \lambda_i + \epsilon_i \quad [mS \text{ cm}^{-1}] \quad (4.51)$$

$$\epsilon_i \sim \mathcal{N}(0, \sigma^2)$$

$$\hat{\beta} = \frac{\sum_{i=1}^n \lambda_i \cdot \Delta_{LF, i}}{\sum_{i=1}^n \lambda_i^2} \quad [mS \text{ cm}^{-1}] \quad (4.52)$$

Die Varianz von  $\hat{\beta}$  [ $mS^2 cm^{-2}$ ] kann mit Gl. 4.53 berechnet werden (Reichert 1997).

$$var\langle\hat{\beta}\rangle = \frac{\chi^2}{(n-1) \cdot \sum_{i=1}^n \lambda_i^2} = \frac{\sum_{i=1}^n (\Delta_{LF,i} - \hat{\beta} \cdot \lambda_i)^2}{(n-1) \cdot \sum_{i=1}^n \lambda_i^2} \quad (4.53)$$

### Feldversuch

Beim Steady-State-Tracerexperiment mit einer NaCl-Lösung wird durch das konstante Zudosieren einer bekannten Tracermenge  $Q_{dos}$  in eine kleine volldurchmischte Einmischstrecke die Hintergrundleitfähigkeit des Abwassers um den Betrag  $\Delta_{LF}$  erhöht (Abb. 4.35). Unter Annahme eines stationären Zustandes und Vernachlässigung von Reaktionen kann analog zum Aufstockversuch für die Erhöhung der Leitfähigkeit  $\Delta_{LF}$  die in Gl. 4.55 dargestellte Beziehung formuliert werden.

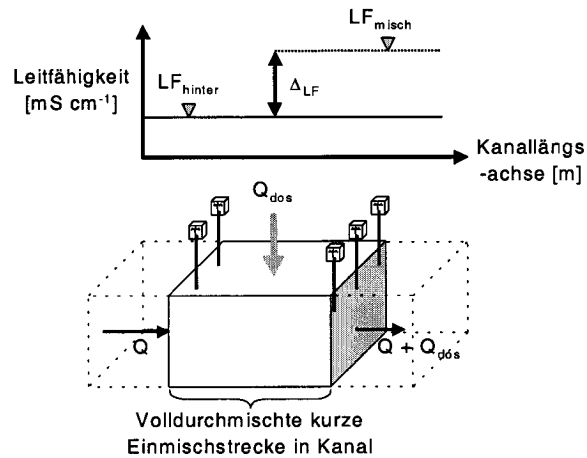


Abb. 4.35: Steady-State-Tracerexperiment mit einer NaCl-Lösung.

$$\Delta_{LF} = LF_{misch} - LF_{hinter} \quad [mS cm^{-1}] \quad (4.54)$$

$$= \frac{Q_{dos}}{Q_{dos} + Q} \cdot \hat{\beta} \quad [mS cm^{-1}] \quad (4.55)$$

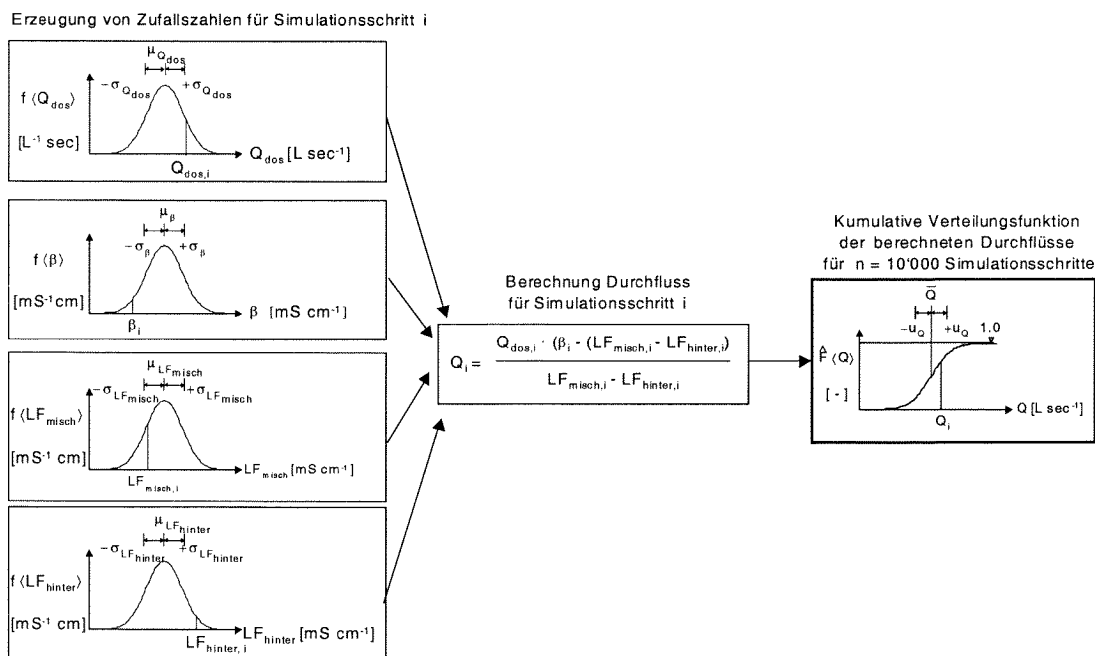
wobei  $LF_{misch}$  = Leitfähigkeit nach der Einmischstelle [ $mS cm^{-1}$ ]  
 $LF_{hinter}$  = Leitfähigkeit vor der Dosierung [ $mS cm^{-1}$ ]  
 $Q_{dos}$  = Gemessene konstante Dosierung von Tracerlösung [ $L sec^{-1}$ ]  
 $Q$  = Gesuchter Durchfluss [ $L sec^{-1}$ ]  
 $\hat{\beta}$  = Parameter aus Aufstockversuch [ $mS cm^{-1}$ ]

Nach Umformung von Gl. 4.55 wird der gesuchte Durchfluss  $Q$  (Gl. 4.56):

$$Q = \frac{Q_{dos} \cdot (\hat{\beta} - \Delta_{LF})}{\Delta_{LF}} \quad [L sec^{-1}] \quad (4.56)$$

**Standardunsicherheit des berechneten Durchflusses (Monte-Carlo-Simulation)**

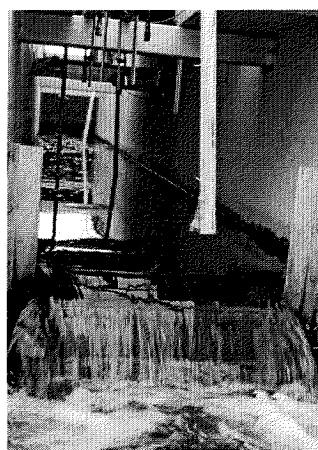
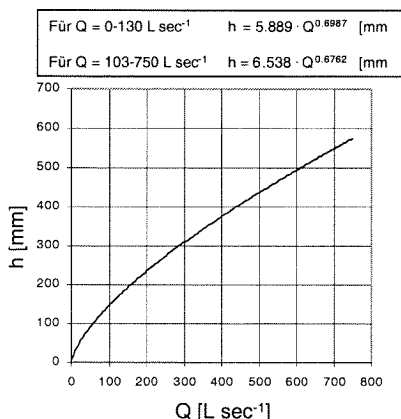
Die Gleichung 4.56 zur Berechnung des Durchflusses mit einem stationären Tracerversuch und der Leitfähigkeitsmethode ist nicht linear. Deshalb wird anstelle der auf Seite 26 gezeigten linearen Fehlerfortpflanzungsrechnung eine Monte-Carlo-Simulation zur Berechnung der Standardunsicherheit des Durchflusses verwendet. Basierend auf den experimentell bestimmten Varianzen der einzelnen Terme in Gl. 4.56 werden normalverteilte Zufallszahlen erzeugt (Abb. 4.36). Mit stochastischer Simulation kann der arithmetische Mittelwert  $\bar{Q}$  und die Standardunsicherheit  $u_Q$  berechnet werden.



**Abb. 4.36:** Monte-Carlo-Simulation zur Ermittlung der Standardunsicherheit  $u_Q$  des berechneten Durchflusses mit einem Steady-State-Tracerverfahren (n=10'000).

**Fallbeispiel Durchflussmessung ARA Morgental**

Die berechneten Durchflüsse eines Tracerversuches wurden auf der ARA Morgental mit Messwerten eines Rechteckwehres als Kontrollmethode verglichen (7./8.März 2000).



**Abb. 4.37:** h-Q-Beziehung Rechteckweh Auslauf ARA Morgental

**Abb. 4.38:** Rechteckwehr und Dosierstelle der NaCl-Tracerlösung

Im Ablauf der ARA Morgental ist ein Rechteckwehr als permanente Durchflussmeseinrichtung mit einem Referenzecholot (Typ HT-D, Zülig AG CH-Rheineck) als Niveaumessung vorhanden. Um potentielle systematische Messabweichungen der Niveaumessung und der geräteinternen Q-h-Beziehung zu detektieren, wurden ein zusätzliches Echolot und eine Radarniveaumessung installiert (Abb. 4.39). Vor Versuchsbeginn wurde durch

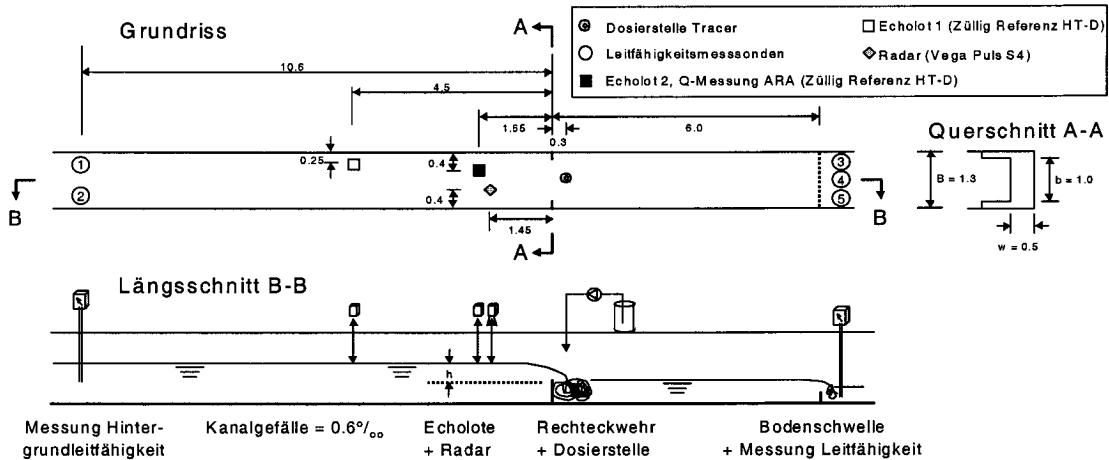


Abb. 4.39: Versuchsanordnung eines stationären Tracerexperimentes, des Rechteckwehres und der Niveaumessungen im Ablaufkanal der ARA Morgental. Masse in [m].

schliessen eines Schiebers das Wasserniveau auf Null abgesenkt und sämtliche Nullhöhen der Echolote und der Radarniveaumessung kontrolliert. Als Tracer wurde handelsübliches Auftausalz (Natriumchlorid) der Schweizer Rheinsalinen mit heissem Trinkwasser gelöst. Die Dosierung der Tracerlösung erfolgte direkt in den Überfallstrahl (Abb. 4.38 und 4.39).

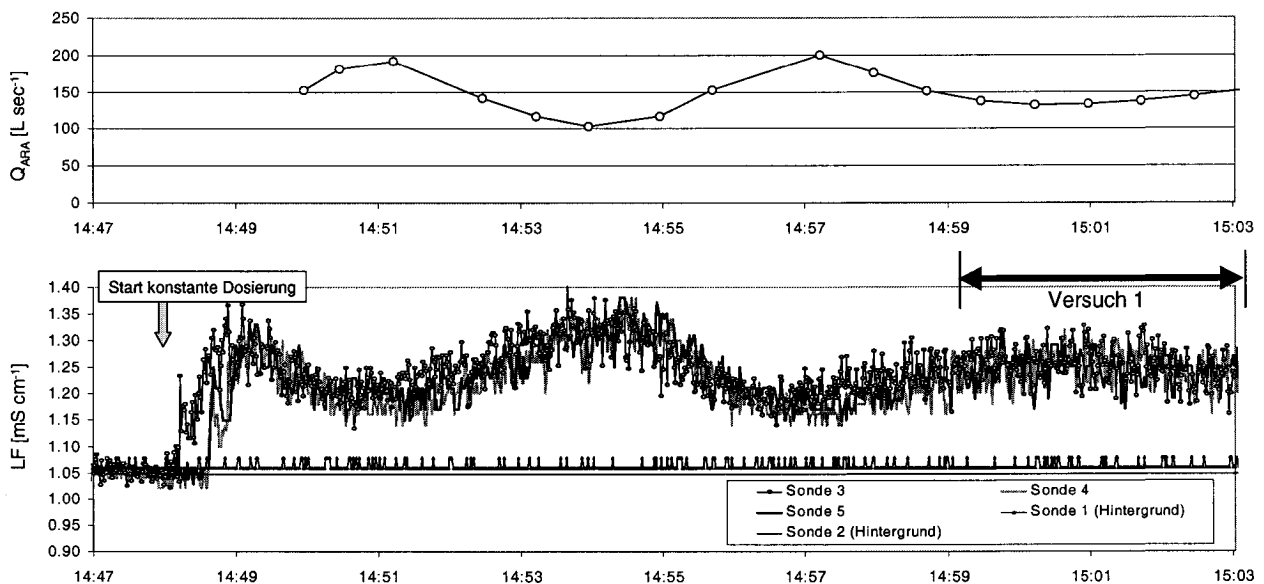


Abb. 4.40: Leitfähigkeitsmessungen nach der Einmischstelle und im Hintergrund (=Ablauf der Nachklärung) im Vergleich mit den Momentandurchflussmessungen der ARA (visuell abgelesen vor Ort, erst ab 14h 50 verfügbar), Versuch 1.



Um eine möglichst konstante Dosierung zu gewährleisten, wurde eine Konstruktion mit einem Zwischenspeicher verwendet, der eine konstante Druckhöhe hinter der Dosierpumpe gewährleistete (siehe Anhang C.2). Nach der Einmischung der Tracerlösung erfolgte die Messung der Leitfähigkeit mit drei über den Querschnitt verteilten Leitfähigkeitssonden. Vor der Messung wurde durch den Einbau einer Bodenschwelle noch einmal zusätzliche Turbulenz zur Verhinderung von Dichteströmungen erzeugt (Abb. 4.39).

Aus Abb. 4.40 ist ersichtlich, dass die Leitfähigkeitsmessungen der drei Sonden während des Versuches durch keine Dichteströmungen beeinträchtigt wurden ( $\approx$  stationäre Durchflussbedingungen). Bei Beginn der Dosierung zeigten die drei verschiedenen Leitfähigkeitssonden jedoch signifikante Unterschiede, welche auf ein inhomogenes Geschwindigkeitsprofil in der Einmischstrecke hindeutet (Abb. 4.40). Für zukünftige Versuche sollten in der Einmischstrecke noch zusätzliche Tauchpumpen zur Erzeugung zusätzlicher Turbulenz installiert werden.

Die Q-h-Beziehung eines Rechteckwehres kann nach der ISO-Norm 1438/1-1980(E) mit Gl. 4.57 beschrieben werden (siehe z.B. ISO, 1983 oder Bollrich, 1996).

$$Q = C \cdot \frac{2}{3} \sqrt{2g} \cdot b \cdot h^{3/2} \quad [m^3 \text{ sec}^{-1}] \quad (4.57)$$

$$C = \left[ 0.578 + 0.037 \left( \frac{b}{B} \right)^2 + \frac{0.003615 - 0.003 \left( \frac{b}{B} \right)^2}{h + 0.0016} \right] \cdot \left[ 1 + 0.5 \left( \frac{b}{B} \right)^4 \left( \frac{h}{h+w} \right)^2 \right] \quad (4.58)$$

$C$  = Überfallbeiwert [-]

$g$  = Erdbeschleunigung = 9.81 [ $m \text{ sec}^{-2}$ ]

$b$  = Breite der Einschnürung über Wehrkante, siehe Abb. 4.39 [ $m$ ]

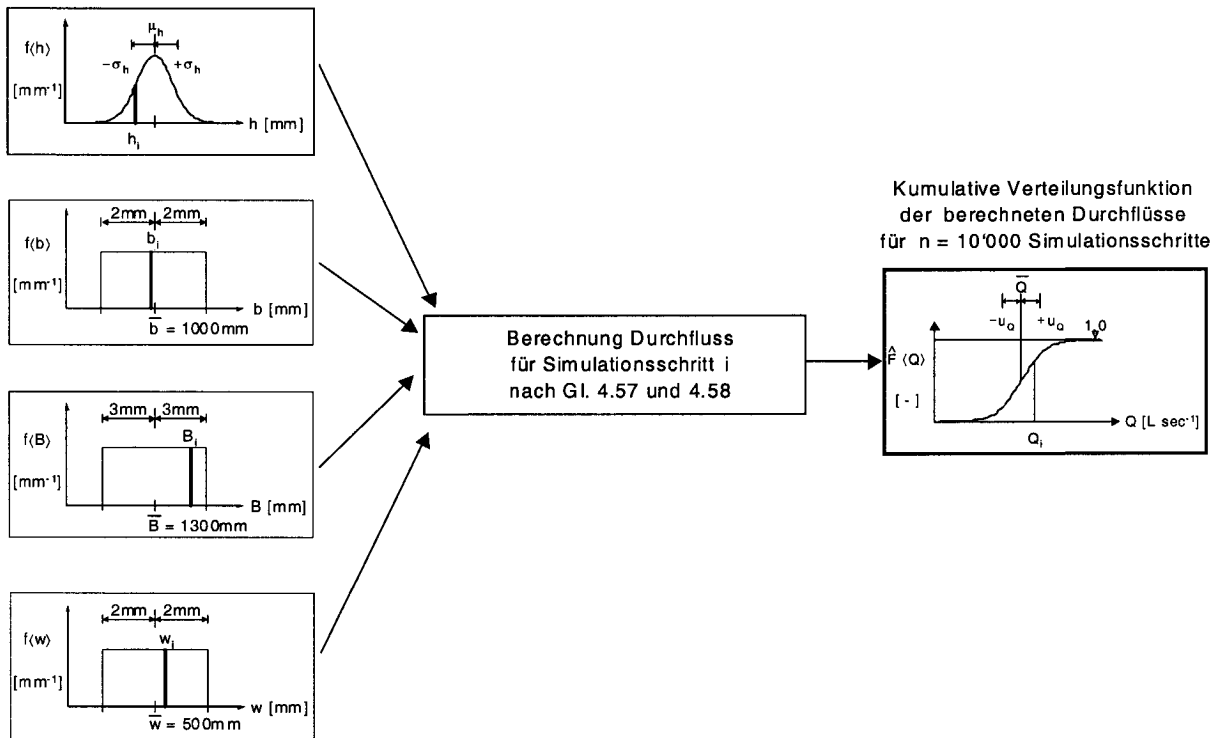
$h$  = Niveau des Wasserspiegels über Kote der Überfallkante [ $m$ ]

$B$  = Breite des Oberwasserkanals [ $m$ ]

$w$  = Abstand Überfallkante vom Kanalboden [ $m$ ]

Die für die Gültigkeit der Q-h-Beziehung in Gl. 4.57 notwendigen Randbedingungen (ISO-Norm 1438/1-1980(E)) sind beim Rechteckwehr der ARA Morgental eingehalten. Es wurde ebenfalls eine Monte-Carlo-Simulationen (Abb. 4.41) durchgeführt, um die Standardunsicherheit  $u_Q$  eines Durchflusses zu ermitteln, welcher mit der Q-h-Beziehung aus Gl. 4.57 berechnet wurde. Die Unsicherheit des mittleren Wasserniveaus  $\bar{h}$  kann aus den Daten berechnet werden. Um die Unsicherheit der in der Q-h-Beziehung des Rechteckwehres berücksichtigten Abmessungen zu beschreiben, wurden Toleranzbänder und uniforme Verteilungen angenommen (siehe auch Seite 25).

Erzeugung von Zufallszahlen  
für Simulationsschritt  $i$

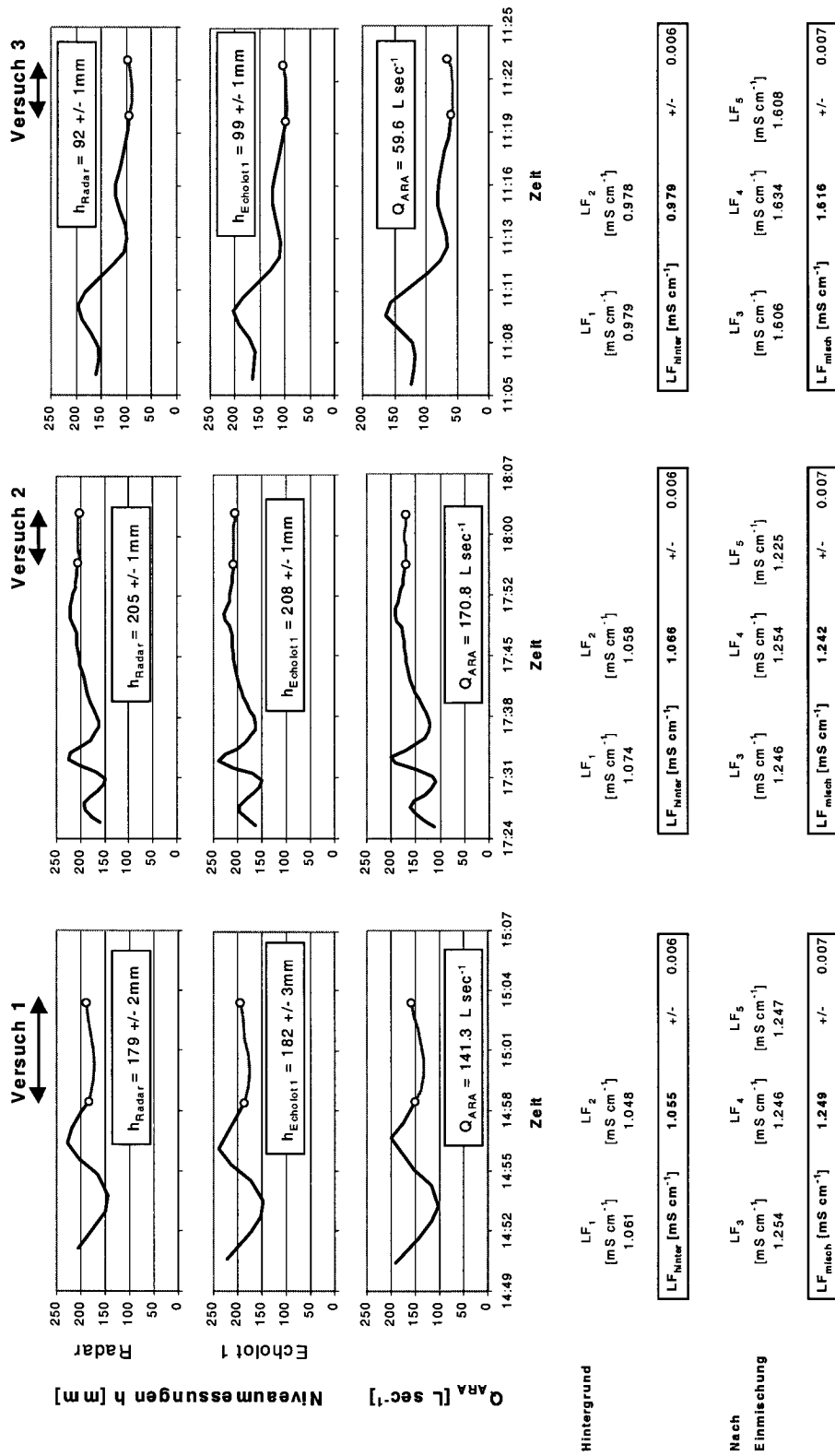


**Abb. 4.41:** Monte-Carlo-Simulation zur Ermittlung der Standardunsicherheit  $u_Q$  des berechneten Durchflusses mit dem Rechteckwehr der ARA Morgental.

In Abb. 4.42 sind die Daten zur Berechnung der Durchflüsse während der drei verschiedenen Tracerversuche dargestellt. Sämtliche Leitfähigkeits- und Höhenmessungen entsprechen Mittelwerten über die betrachtete Versuchsdauer. Auch die für die Monte-Carlo-Simulationen als Inputgrößen verwendeten Standardunsicherheiten beziehen sich auf die Mittelwerte über die Versuchsdauer. Die Versuchsdauer der einzelnen Versuche mit nahezu stationären Bedingungen erstreckte sich über 3-5 Minuten, was der 10-16 fachen hydraulischen Aufenthaltszeit der Einmischstrecke entsprach.

Beim Echolot der ARA (siehe Abb. 4.39) war der Durchfluss und das Rohsignal der Niveaumessung nicht gleichzeitig verfügbar. Da der gemessene Durchfluss der ARA kontrolliert werden sollte, wurden die Durchflussmesswerte abgelesen. Dies hatte jedoch zur Folge, dass für dieses Echolot keine Fehlerfortpflanzung über die  $Q$ - $h$ -Beziehung berechnet werden konnte (Tab. 4.20).

Für alle drei Versuche wurde eine neu gemischte Tracerlösung (Anhang C.2) verwendet und im Labor mit Aufstockversuchen analysiert. Diese Variation der Versuchsbedingungen wurde durchgeführt, um die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse überprüfen. Die aus den Aufstockversuchen geschätzten Faktoren  $\beta$  sind nur von der Tracerlösung nicht aber von der Abwassermatrix abhängig. Dies wurde in einem Laborversuch mit Rohabwasser auf der ARA Opfikon experimentell nachgewiesen (Thomann, 2001).



**Abb. 4.42:** Daten zur Berechnung der Durchflüsse für die drei Tracerversuche (7./8.März 2002, Ablauf Nachklärung ARA Morgental). Alle Werte entsprechen arithmetischen Mittelwerten über die betrachtete Versuchsdauer. Die Standardunsicherheiten der Leitfähigkeitsmessungen nach der Einmischung und im Hintergrund resultieren aus Varianzanalysen über alle drei Versuche.

In Tab. 4.20 sind die mit den Monte-Carlo-Simulationen berechneten Durchflüsse mit ihren Standardunsicherheiten  $u_Q$  dargestellt. Für die beiden Tracerversuche auf dem Trockenwetterniveau betragen die Standardunsicherheiten zwischen 5.9% und 6.5% des geschätzten Durchflusses. Die kleinere Standardunsicherheit von 2.2% des geschätzten Durchflusses auf dem Minimumniveau zeigt, dass die Differenz  $\Delta LF$  den Haupteinflussfaktor der Unsicherheit des Tracerversuches darstellt.

Die Standardunsicherheiten für die mit dem Rechteckwehr und den verschiedenen Niveaumessungen berechneten Durchflüsse sind kleiner und betragen zwischen 0.8% und 2.5% des geschätzten Durchflusses auf dem Trockenwetterniveau resp. 1.6% auf dem Minimumniveau. Bei den Ergebnissen des Rechteckwehres ist zu beachten, dass infolge der unterschiedlichen Positionen und Niveaumessungen eine zusätzliche Variabilität der berechneten Durchflüsse entsteht (siehe Tab. 4.20).

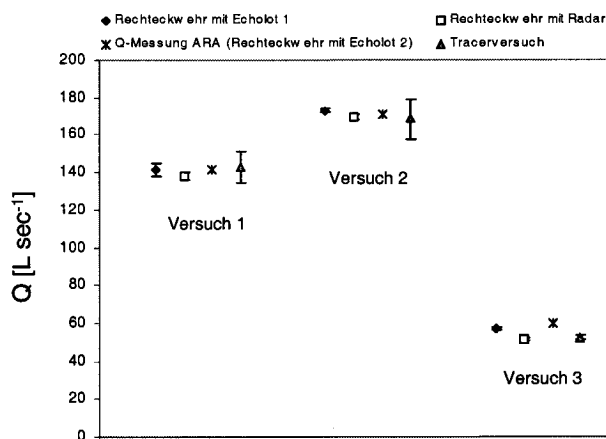


Abb. 4.43: Vergleich der Durchflüsse von stationären Tracerversuchen mit einem Rechteckwehr

Tab. 4.20: Vergleich der Durchflüsse eines NaCl-Tracerversuches mit denjenigen eines Rechteckwehres (mit zusätzlicher Angabe  $\pm$ Standardunsicherheit, siehe Seite 25 ff.)

	Trockenwetter-Niveau					Minimum-Niveau	
	Versuch 1		Versuch 2		$\bar{k}$	Versuch 3	
	Q [L sec <sup>-1</sup> ]	k [-]	Q [L sec <sup>-1</sup> ]	k [-]		Q [L sec <sup>-1</sup> ]	k [-]
Rechteckwehr +Echolot 1	141.6±3.5	0.99±0.06	173.1±1.3	1.03±0.07	1.01±0.05	57.1±0.9	1.09±0.03
Rechteckwehr +Radar	138.1±2.3	0.97±0.06	169.3±1.3	1.01±0.07	0.99±0.04	51.2±0.8	0.98±0.03
Q-Messung ARA	141.3	0.99	170.9	1.02	1.01	59.6	1.14
NaCl-Tracer- versuch	143.1±8.5		168.3±10.9			52.4±1.2	

Um die Resultate der Durchflussmessungen zu vergleichen, wurden die Quotienten  $k$  (Gl. 4.59) zwischen dem Tracerversuch und dem mit dem Rechteckwehr ermittelten Durchfluss berechnet (Tab. 4.20). Die Standardunsicherheit dieser Einzelquotienten  $k$  wurde aus den Standardunsicherheiten der beiden Durchflüsse mit Gl. 3.27 ermittelt (siehe Seite 26).

$$k = \frac{Q_{Wehr}}{Q_{Tracer}} \tag{4.59}$$

Um die Unsicherheit des Quotienten zu dämpfen, wurde für das Trockenwetterniveau die arithmetischen Mittelwerte  $\bar{k}$  der beiden Versuche berechnet.

$$\bar{k} = \frac{1}{2}(k_{\text{Versuch 1}} + k_{\text{Versuch 2}}) \quad (4.60)$$

$$u_{\bar{k}} = \sqrt{\frac{u_{k_{\text{Versuch 1}}}^2 + u_{k_{\text{Versuch 2}}}^2}{4}} \quad (4.61)$$

Die zwischen  $0.99 \pm 0.04$  und  $1.01 \pm 0.05$  variierenden mittleren Quotienten  $\bar{k}$  zeigen, dass zwischen dem mit dem Rechteckwehr und dem Tracerversuch berechneten Durchfluss auf dem Trockenwetterniveau keine signifikanten Unterschiede bestehen. Aufgrund der relativ grossen zufälligen Messunsicherheit des Tracerversuches können nur Abweichungen identifiziert werden, welche  $\pm 8-10\%$  des gemessenen Durchflusses betragen. Verbesserte Identifizierungsmöglichkeiten systematischer Abweichungen werden durch zusätzliche Wiederholungen des Tracereexperimentes erreicht. Eine Alternative stellt die Vergrösserung der Leitfähigkeitsdifferenz  $\Delta LF$  durch eine Erhöhung der dosierten Tracermenge dar. Dabei müssen Dichteströmungen durch genügend grosse Turbulenz verhindert werden. Auf dem Minimum-Niveau resultieren aus den verschiedenen Niveaumessungen stark unterschiedliche Durchflüsse. Mit der Radarniveaumessung kann das Resultat des Tracerversuches reproduziert werden. Die mit den Echoloten berechneten Durchflüsse weichen signifikant vom Tracerversuch ab (9-14%). Die Ursache dieser Abweichungen ist nicht bekannt und sollte weiter untersucht werden.

#### 4.4.4 Schlussfolgerungen

- ▶ Die theoretische Fehleranalyse zeigt, dass bei Durchflussmessungen relativ viele potentielle Fehlerursachen infolge verletzter Randbedingungen der Messprinzipien möglich sind. Eine Kontrolle der Durchflussmeseinrichtung sollte immer diesen Schritt der Analyse von Randbedingungen und Annahmen beinhalten.
- ▶ Die Ergebnisse des Tracerversuches waren auf der ARA Morgental mit einem Rechteckwehr und verschiedenen Niveaumessungen auf dem Trockenwetterniveau validier- und reproduzierbar. Auch mit redundanten Phosphorbilanzen über die biologische Stufe und die Gesamtanlage wurden die Ergebnisse des Tracerversuches bestätigt (siehe Kap. 6). Auf dem Minimumniveau konnten die Tracerversuchsergebnisse nur mit der Radarniveaumessung validiert werden.
- ▶ Bei der Versuchsplanung ist die erhöhte zufällige Unsicherheit der Tracerversuche zu berücksichtigen. Durch mehrfache Wiederholung wird diese jedoch verringert. Aus den gezeigten Versuchsergebnissen und stochastischen Simulationen kann der Versuchsentwurf an die gewünschte zufällige Messunsicherheit angepasst werden.
- ▶ Durch die Dosierung der Tracerlösung in den Überfall und der zusätzlichen Bodenschwelle vor der Leitfähigkeitsmessung nach der Einmischung konnten Dichteströmungseffekte unter stationären Bedingungen vermieden werden.
- ▶ Es wurde aufgezeigt, wie mit Monte-Carlo-Simulationen die Unsicherheit von Durchflusskontrollversuchen quantifiziert werden kann. Für Kontrollversuche mit Beckenfüllung resp. Entleerung können die Unsicherheitsberechnungen unter Berücksichtigung der Beckenform in der Durchflussberechnung analog zur im Anhang C.2 gezeigten Methodik durchgeführt werden.

# Kapitel 5

## Unsicherheit von Zulauffrachten

Mit den in Kap. 4 gezeigten Kontrollversuchen wurden einzelne Fehlerursachen bei Routinedaten analysiert und systematische Messabweichungen quantifiziert. Es stellt sich die Frage, wie sich die Unsicherheit dieser einzelnen Fehlerursachen auf die Bestimmung von Dimensionierungsfrachten auswirkt. Folgende Aspekte sollen untersucht werden:

- Wie können zufällige und systematische Messabweichungen bei der Quantifizierung der Unsicherheit von Dimensionierungsfrachten der biologischen Stufe berücksichtigt werden?
- Wie gross sind die 95%-Vertrauensintervalle von Dimensionierungszulauffrachten<sup>1</sup> für  $P_{Gesamt}$ ,  $NH_4^+$ -N und  $BSB_5$  in einem Fallbeispiel?
- Unterscheiden sich die drei Fehlerquellen "Durchflussmessung, Probenahme und Analytik" in ihrem Einfluss auf die Unsicherheit der Dimensionierungsfrachten?

### 5.1 Beschreibung der Unsicherheit von Stofffrachten

Die Ermittlung von Dimensionierungsfrachten erfolgt mit Hilfe von Frachtzeitreihen, welche meistens auf Tagesdurchflüssen und Konzentrationsanalysen von volumenproportionalen 24h-Sammelproben basieren. Um die Unsicherheit eines 85%-Quantils einer Dimensionierungsfracht zu bestimmen, wird angenommen, dass die Fracht durch die systematischen Fehlereinflüsse der Durchflussmessung, Analytik und Probenahme beeinträchtigt wird. Diese Fehlereinflüsse werden in einem vereinfachten Ansatz mit proportional auf die Fracht wirkenden Faktoren  $k$  beschrieben (Gl. 5.1).

$$\text{Fracht}_{mess} = k_Q \cdot k_{Analytik} \cdot k_{PNG} \cdot \text{Fracht}_{effektiv} + \underbrace{\epsilon}_{\text{Zufällige Messabweichung}} \quad (5.1)$$

Da auch systematische Messabweichungen nur geschätzt werden können und deshalb eine Unsicherheit aufweisen (siehe Seite 25), werden sie im Sinne der in Kap. 3.2.4 gezeigten Methodik (ISO 1995, Coleman und Steele 1998) als Zufallsvariable modelliert. Liegen Messwerte zur Beschreibung von systematischen Abweichungen vor, kann aus ihnen die Verteilungsform dieser Zufallsvariablen abgeleitet werden. Sind keine Messungen verfügbar, muss man basierend auf Literaturangaben die auf Seite 25 beschriebene nichtstatische Ermittlung der Unsicherheit durchführen. Der stochastische Simulationsansatz, welcher auf der Arbeit von Voigtländer (1999) basiert, ist in Abb. 5.1 schematisch dargestellt. Er erlaubt eine Kombination von zufälligen und systematischen Messabweichungen bei der Quantifizierung der Unsicherheit von Dimensionierungsfrachten.

<sup>1</sup>Zur Beurteilung der organischen Belastung wird im gezeigten Fallbeispiel  $BSB_5$  als Dimensionierungsgrösse untersucht. Im Gegensatz zum chemischen Sauerstoffbedarf (CSB) wird er bei allen untersuchten Anlagen im Ablauf der Vorklärbeckens analysiert.

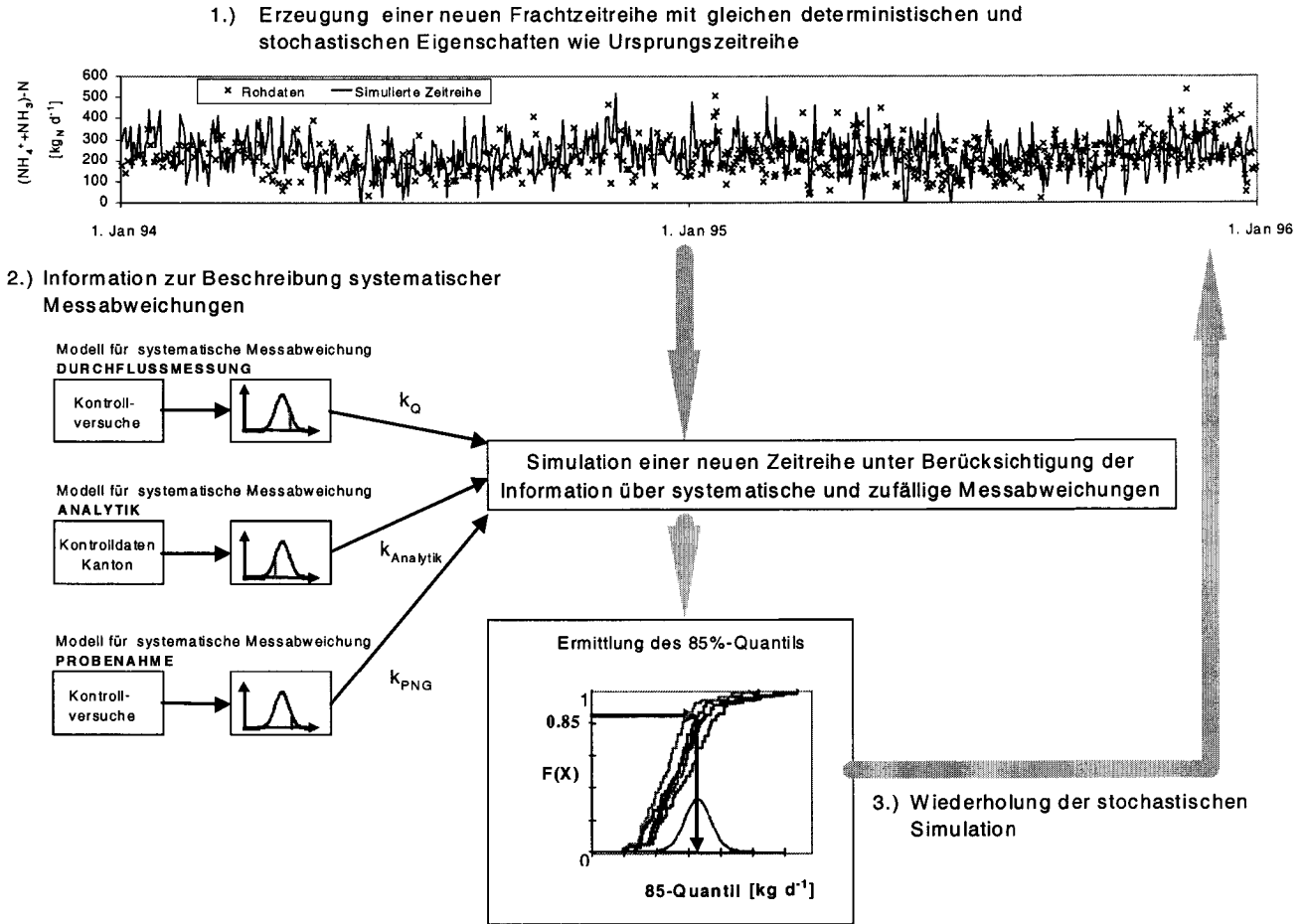


Abb. 5.1: Stochastische Simulation zur Ermittlung der Unsicherheit von Dimensionierungsgrößen infolge zufälliger und systematischer Messabweichungen.

In einem ersten Schritt wird eine neue "Frachtzeitreihe" erzeugt, welche die gleichen deterministischen und stochastischen Eigenschaften aufweist wie die Ursprungszeitreihe. Der mit einer Zeitreihenanalyse festgelegte deterministische Teil besteht aus einem Trend-, Jahrgang- und Wochengangmodell. Der stochastische Teil entspricht einem AR(1)-Modell (siehe Seite 102).

Bei der Berücksichtigung der Unsicherheit infolge systematischer Messabweichungen nach dem Konzept der kombinierten Messunsicherheit (siehe Abb. 3.14) gibt es zwei verschiedene Fälle:

- a) Es sind keine Informationen über die systematischen Messabweichungen im vorliegenden Datensatz verfügbar. In diesem Fall beschreiben die Modellverteilungen des zweiten Schrittes in Abb. 5.1 die Variabilität der unbekannt systematischen Messabweichungen. Im Fallbeispiel in Kap. 5.2 bilden Kontrollversuche auf verschiedenen Anlagen die Grundlage zur Beschreibung dieser Verteilungen.
- b) Es liegen für den betrachteten Datensatz Kontrollversuche (siehe Kap. 4) zur Beschreibung der systematischen Messabweichungen vor. In diesem selteneren Fall beschreiben die Modellverteilungen des zweiten Schrittes in Abb. 5.1 die Restunsicherheit der experimentell geschätzten Korrekturfaktoren für die systematischen Messabweichungen.

Pro Simulationsdurchlauf wird für jede der drei systematischen Fehlerursachen Durchflussmessung, Analytik und Probenahme aus der Modellverteilung eine Zufallszahl erzeugt und mit der erzeugten Zeitreihe aus dem ersten Schritt multipliziert (siehe Gl. 5.1 und Abb. 5.1). Dadurch entsteht im Fall a) eine systematisch verfälschte Frachtzeitreihe, im Fall b) eine bezüglich systematischer Abweichungen korrigierte Zeitreihe mit Berücksichtigung der Unsicherheit dieser Korrektur. Von dieser "Frachtzeitreihe" wird dann das 85%-Quantil ermittelt. Die Simulationsschritte in Abb. 5.1 werden 10'000-fach wiederholt und bezüglich des 85%-Quantils ausgewertet. Dadurch wird eine Verteilung der Dimensionierungsfracht unter Berücksichtigung zufälliger und systematischer Messabweichungen gewonnen.

### Beschreibung der deterministischen und stochastischen Eigenschaften der Ursprungszeitreihen

Den Ursprungszeitreihen wird ein additives Komponentenmodell angepasst (Schlittgen und Streitberg, 1995; Chatfield, 1996). Dieses Modell besteht aus Komponenten zur Beschreibung von Trend, Jahres- und Wochenganglinie und einem stochastischen Anteil (Gl. 5.2).

$$\underbrace{x_t}_{\text{Messwert zum Zeitpunkt } t} = \underbrace{m_t + s_t + w_t}_{\text{Deterministischer Anteil}} + \underbrace{y_t}_{\text{Stochastischer Anteil}}$$

Trend
Jahresgang
Wochengang

(5.2)

Sind mehrere Datenjahre verfügbar, kann die Anpassung eines linearen Trendmodelles (Gl. 5.3) durch eine Minimierung der Fehlerquadrate in Gl. 5.4 erfolgen.

$$m_t = a_1 + b_1 \cdot t \quad (5.3)$$

$$\sum_t (m_t - x_t)^2 = \min \quad (5.4)$$

Die Zeitreihen der Zulauffrachten weisen häufig ausgeprägte saisonale Ganglinien auf (siehe Abb. 5.1 und 5.3), welche auf die nicht konstante Abwasserproduktion im Einzugsgebiet zurückzuführen sind (z.B. infolge Ferien). Für organische Abwasserinhaltsstoffe führen auch die temperaturbedingt schwankenden Abbauprozesse im Kanalnetz zu einer saisonalen Variation. Die Beschreibung der saisonaler Ganglinien kann nach Schlittgen und Streitberg (1995) mit der Anpassung eines harmonischen Wellenmodells erfolgen, wobei die berücksichtigten Frequenzen aus dem mit einer Fourier-Transformation berechneten Periodogramm oder aus der Autokorrelationsfunktion abgeleitet werden können. Da die saisonalen Schwankungen im Zulauf von Kläranlagen im Jahresverlauf variieren, wird mit einem Least-Squares-Ansatz ein Modell mit der Frequenz  $f = 1/365d$  (Gl. 5.5) an die trendbereinigte Zeitreihe angepasst.

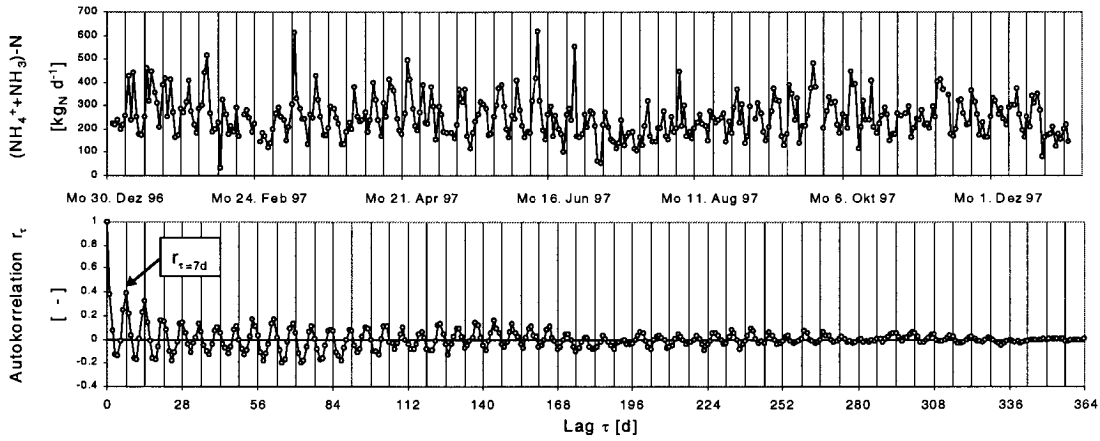
$$s_t = c_1 \cdot \sin\left(\frac{2\pi \cdot t}{365d}\right) + c_2 \cdot \cos\left(\frac{2\pi \cdot t}{365d}\right) \quad (5.5)$$

$$\sum_t (s_t - (x_t - m_t))^2 = \min \quad (5.6)$$

Auch zyklische Schwankungen im Wochenrhythmus sind in den Zulaufzeitreihen kommunaler Abwasserreinigungsanlagen erkennbar (siehe Autokorrelationsfunktion in Abb.



5.2, Berthouex et al. 1976). Den trend- und jahresgangbereinigten Zeitreihen wird zur Beschreibung der Wochenganglinie  $w_t$  mit einem Least-Squares-Ansatz (Gl. 5.8) ein harmonisches Wellenmodell mit der Frequenz  $f = 1/7d$  angepasst (Gl. 5.7).



**Abb. 5.2:** Beispiel einer Zeitreihe der Ammoniumfracht  $[\text{kgN d}^{-1}]$  mit Autokorrelationsfunktion  $r_\tau$  im Ablauf der Vorklärung ARA Morgental (CH-Aarbron). Die zyklische Variation im Wochenrhythmus ist in der Autokorrelationsfunktion  $r_\tau$  ersichtlich.

$$w_t = d_1 \cdot \sin\left(\frac{2\pi \cdot t}{7d}\right) + d_2 \cdot \cos\left(\frac{2\pi \cdot t}{7d}\right) \quad (5.7)$$

$$\sum_t (w_t - (x_t - m_t - s_t))^2 = \min \quad (5.8)$$

Bei täglich vorliegenden Messwerten kann der stochastische Anteil des Komponentenmodelles in Gl. 5.2 durch ein sogenanntes autoregressives Modell (AR-Modell) beschrieben werden<sup>2</sup>. Dabei wird berücksichtigt, dass der Wert  $y_t$  zum Zeitpunkt  $t$  von einem früheren Wert  $y_{t-\tau}$  abhängt. Der Faktor  $\tau$  wird als Lag bezeichnet. Bei Abwasserreinigungsanlagen sind aufgrund der Speicherwirkung solche Modelle recht häufig anwendbar. Verschiedene Autoren zeigten, dass AR(1)-Modelle (Lag  $\tau = 1$  Tag) zur Beschreibung der stochastischen Struktur von Kläranlagendaten angewandt werden können (Berthouex et al. 1976, 1978; Olsson und Newell, 1999). Die mit einem AR(1)-Modell beschriebene stochastische Komponente  $y_t$  hat folgende Form:

$$y_t = e_1 \cdot y_{t-1} + u_t \quad (5.9)$$

Der Parameter  $e_1$  kann mit der Autokorrelation  $r_1$  des Lags  $\tau = 1$  Tag (Gl. 5.11) aus der bezüglich Trend, Jahres- und Wochengang bereinigten Zeitreihe  $z_t$  geschätzt werden (Schlittgen und Streitberg, 1995; Stoyan et al. 1997):

$$z_t = x_t - m_t - s_t - w_t \quad (5.10)$$

$$r_1 = \frac{\sum_t (z_t - \bar{z})(z_{t+1} - \bar{z})}{\sum_t (z_t - \bar{z})^2} \quad (5.11)$$

$$e_1 = r_1 \quad (5.12)$$

<sup>2</sup>Bei nicht kontinuierlich vorliegenden täglichen Messwerten kann die Autokorrelation mit Lag  $\tau = 1d$  nicht aus den Daten geschätzt werden.

Das Restglied  $u_t$  wird als unabhängige, normalverteilte Zufallsvariable mit Erwartungswert  $\mu = 0$  und Varianz  $\sigma_u^2$  modelliert. Die Schätzung für die unbekannte Varianz  $\hat{\sigma}_u^2$  kann bei einem AR(1)-Modell mit Hilfe der Varianz  $\hat{\sigma}^2$  der bereinigten Zeitreihe  $z_t$  (Gl. 5.10) und dem geschätzten Parameter  $\hat{e}_1$  berechnet werden (Stoyan et al., 1997).

$$\hat{\sigma}^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{t=1}^n (z_t - \bar{z})^2 \quad (5.13)$$

$$\hat{\sigma}_u^2 = \hat{\sigma}^2 \cdot (1 - \hat{e}_1^2) \quad (5.14)$$

## 5.2 Fallbeispiel

Die experimentelle Grundlage des gezeigten Fallbeispiels wurde in der Diplomarbeit von Anja Voigtländer (1999) anhand der Daten von mehreren kommunalen Abwasserreinigungsanlagen im Kanton Zürich erarbeitet (Tab. 5.1). Die vorhandenen Routinedaten bei diesen Anlagen lagen nicht täglich vor, weshalb keine Anpassung von autoregressiven Zeitreihenmodellen mit Lag  $\tau = 1$  möglich war. Im hier gezeigten Fallbeispiel wurden deshalb die Routinedaten der ARA Morgental (CH-Aarbon) verwendet, welche über gewisse Perioden täglich vorlagen. Da die Durchflussmessenrichtungen, Laboranalysen und Probenahmekonzepte in den Kantonen St. Gallen und Zürich vergleichbar sind, können die im Kanton Zürich erhobenen Daten zur Beschreibung der Unsicherheit systematischer Messabweichungen auch auf die ARA Morgental übertragen werden.

	Datenquellen
<b>BSB<sub>5</sub>-, P<sub>tot</sub>-, (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>+NH<sub>3</sub>)-N-Frachtzeitreihen</b>	ARA Morgental, Datenjahre 1994-2000 (CH-Aarbon)
Beschreibung der systematischen Messabweichungen <b>Durchflussmessung</b>	NaCl-Tracerversuche auf sieben kommunalen Anlagen im Kanton Zürich <sup>3</sup> (Voigtländer, 1999)
Beschreibung der systematischen Messabweichungen der <b>Analytik</b> von vorgeklärten 24h-Sammelproben	Kontrolldaten von 33 kommunalen Anlagen im Kanton Zürich (Quelle: AWEL Kanton Zürich, Datenjahre 1996-2000)
Beschreibung der systematischen Messabweichungen der <b>Probenahme</b> von vorgeklärten 24h-Sammelproben mit partikulären Inhaltsstoffen	Kontrollversuche auf sieben kommunalen Anlagen (Voigtländer, 1999). Kontrollmethode, siehe Seite 41

**Tab. 5.1:** Datengrundlage für die Berechnung der kombinierten Unsicherheit von Dimensionierungsfrachten der biologischen Stufe bei einem Fallbeispiel.

Aus der Zeitreihenanalyse der Zulauffrachten resultieren die in Tab. 5.2 dargestellten Parameter, auf welchen die in Abb. 5.3 dargestellten Zeitreihensimulationen basieren. Ein Vergleich mit den Rohdaten zeigt für Ammonium bis auf die Starkregenperiode im Sommer 1999 eine gute Anpassung des Zeitreihenmodelles. Bei den Phosphor- und

<sup>3</sup>Aus Gründen des Datenschutzes wurden sämtliche im Kanton Zürich erhobenen und zur Verfügung gestellten Daten anonymisiert. Die Rohdaten sind in der Diplomarbeit von Voigtländer (1999) dargestellt. Informationen zu den einzelnen Anlagen sind beim AWEL Kanton Zürich verfügbar.

BSB<sub>5</sub>-Frachten ist der stochastische Anteil dominanter als bei der Ammoniumfracht. Diese erhöhte zufällige Unsicherheit wird auf den stärkeren Einfluss der Regenerenisse zurückgeführt. Das Ausspülen der im Kanalnetz abgelagerten partikulären Stoffe führt zu "Schockereignissen", die mit dem gewählten Zeitreihenmodell nicht optimal abgebildet werden können und zu einem dominanteren stochastischen Anteil führen.

**Tab. 5.2:** Geschätzte Parameter der Trend- und Zeitreihenmodelle für das Fallbeispiel der Zulauffrachten zur biologischen Stufe ARA Morgental (Datengrundlage siehe Tab. 5.1 und Abb. 5.3, Modellparameter siehe Seite 101 ff.).

	Deterministisch						Stochastisch	
	Trend		Jahresgang		Wochengang		AR(1)-Modell	
	a <sub>1</sub>	b <sub>1</sub>	c <sub>1</sub>	c <sub>2</sub>	d <sub>1</sub>	d <sub>2</sub>	e <sub>1</sub>	σ <sub>u</sub>
	[kg d <sup>-1</sup> ]	[kg d <sup>-2</sup> ]	[kg d <sup>-1</sup> ]	[kg d <sup>-1</sup> ]	[kg d <sup>-1</sup> ]	[kg d <sup>-1</sup> ]	[ - ]	[kg d <sup>-1</sup> ]
(NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> +NH <sub>3</sub> )-N	225.1	0.008	5.2	27.4	-8.8	-42.2	0.39	72.4
P <sub>tot</sub>	24.2	0.004	1.7	1.3	-0.19	-3.3	0.36	12.2
BSB <sub>5</sub>	1201	-0.007	52.3	164.0	-340.9	-232.6	0.35	633.0

#### Unsicherheit infolge systematischer Abweichungen der Durchflussmessung

Mit Hilfe des in Kap. 4.4.2 dargestellten NaCl-Tracerversuches, wurden auf sieben verschiedenen Anlagen im Kanton Zürich Kontrollversuche durchgeführt (Rohdaten und Auswertungen, siehe Voigtländer, 1999). Zur Beurteilung der gesamte Trockenwettertagsganglinie wurde bei den einzelnen Anlagen mehrere Teilversuche über die verschiedenen Niveaus gefahren. In einer Parameterschätzung mit AQUASIM (Reichert, 1994) wurden aus den parallel ausgewerteten Teilversuchen und den Durchflussmessungen der ARA der Faktor  $k_Q$  (Gl. 5.15) zur Beschreibung der systematischen Abweichung zwischen den beiden Durchflussmessmethoden geschätzt.

$$k_Q = \frac{Q_{24h, ARA}}{Q_{24h, Tracer}} \quad (5.15)$$

$k_Q$  = Faktor zur Beschreibung der systematischen Abweichung zwischen der Durchflussmessung der ARA und einem Tracerversuch [ - ]

$Q_{24h, ARA}$  = Über 24h summierter Trockenwetterdurchfluss [m<sup>3</sup> d<sup>-1</sup>]

$Q_{24h, Tracer}$  = Aus Tracerversuch berechneter über 24h summierter Trockenwetterdurchfluss [m<sup>3</sup> d<sup>-1</sup>]

In der Arbeit von Voigtländer (1999) wurde aufgezeigt, dass trotz der nichtlinearen Q-h-Beziehungen bei Durchflussmessungen mit Staukörpern (z.B. Venturikanäle, Messwehre) die Abweichung der Messmethoden mit einer linearen Beziehung abgebildet werden kann. Der durch die Linearisierung entstehende Modellfehler ist vernachlässigbar.

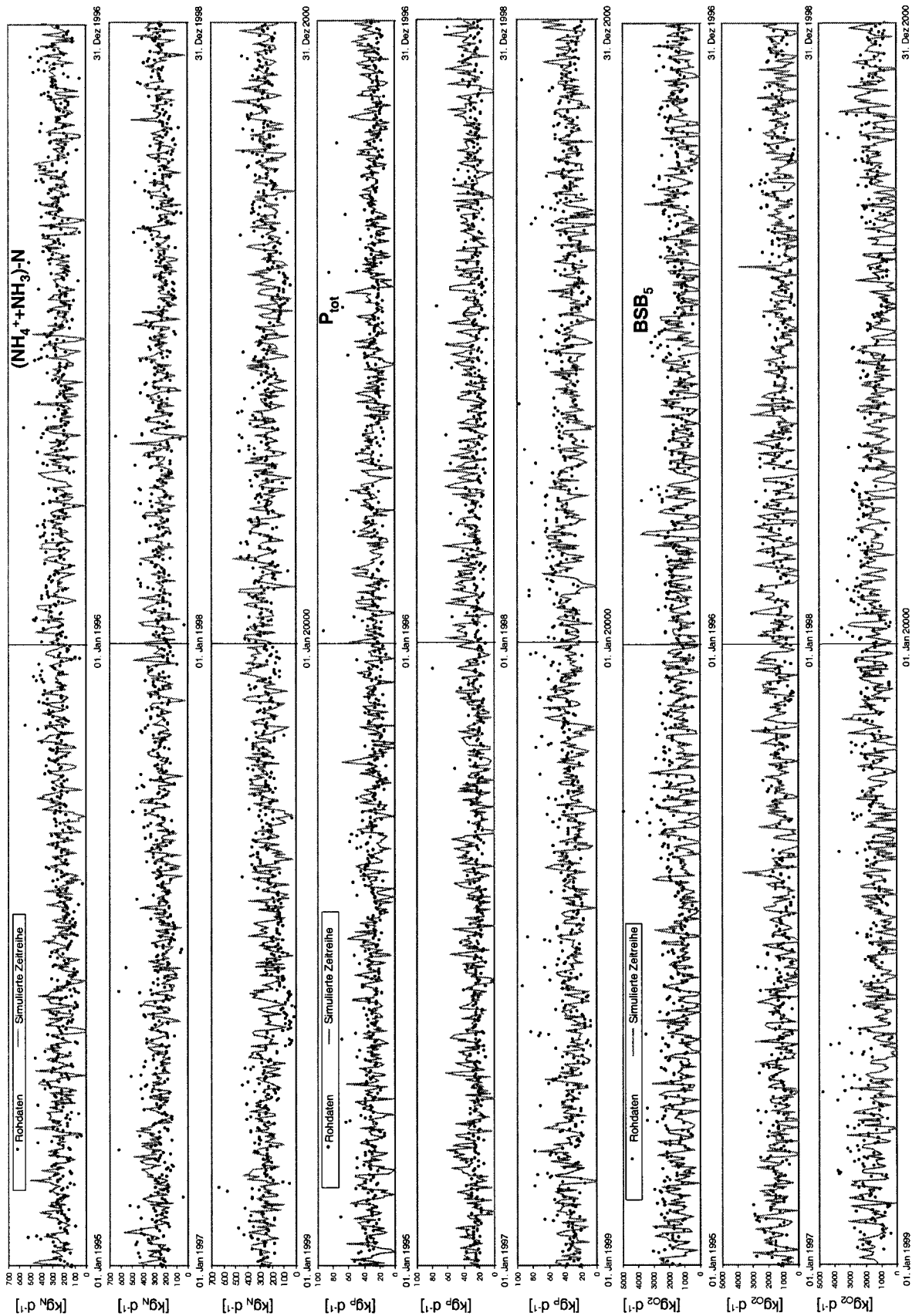
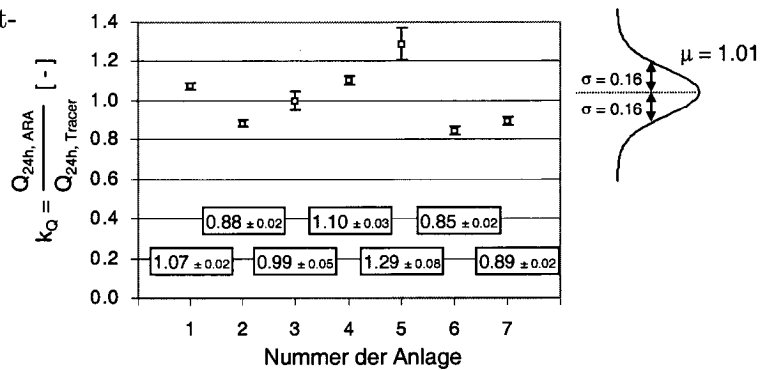


Abb. 5.3: Zeitreihenmodelle für die  $\text{BSB}_5$ -,  $\text{P}_{\text{tot}}$ - und  $(\text{NH}_4^+ + \text{NH}_3)\text{-N}$ -Zulauffrachten zur Biologie ARA Morgental.

Aufgrund der Validierung der Tracerversuche mit einem Rechteckwehr und mehreren verschiedenen Niveaumessungen auf der ARA Morgental (siehe Seite 92 ff.) wurde angenommen, dass die systematischen Messabweichungen bei den Durchflussbestimmungen mit Hilfe der Tracerversuche vernachlässigbar sind. Die in Abb. 5.4 dargestellten Faktoren  $k_Q$  für die sieben verschiedenen Anlagen im Kanton Zürich bestätigen die Kontrollmessungen von Durchflussmessenrichtungen im Bundesland Hessen (siehe Abb. 1.1, Seite 2). Betrachtet man den Faktor  $k_Q$  als normalverteilte Zufallsvariable, so liegen bei den Kontrollversuchen im Kanton Zürich ein Drittel der Anlagen ausserhalb des  $k_Q$ -Bereiches von 0.85 - 1.17. Nach den Resultaten von Port (1994) liegen bei den Untersuchungen im Bundesland Hessen ein Drittel der Anlagen ausserhalb des  $k_Q$ -Bereiches 0.73 - 1.1.



**Abb. 5.4:** Faktoren ( $\pm$ Standardabweichung) zur Beschreibung der systematischen Messabweichungen von sieben mit Tracerversuchen analysierten Durchflussmessenrichtungen auf kommunalen Abwasserreinigungsanlagen im Kanton Zürich (Rohdaten und Versuchsauswertung siehe Voigtländer 1999).

### Unsicherheit infolge systematischer Messabweichung der Analytik

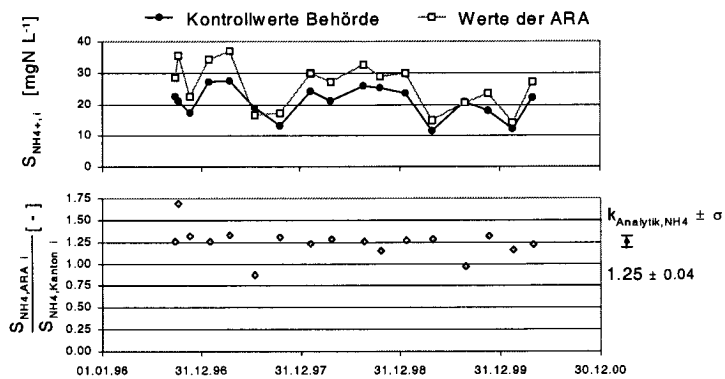
Zur Beschreibung der systematischen Messabweichungen der  $BSB_5^-$ ,  $P_{tot}$ - und  $NH_4^+$ -Analytik wurden die in Kap. 4.2 gezeigten Kontrollanalysen des Kantons Zürich verwendet. Da der Kanton Zürich über ein zertifiziertes Gewässerschutzlabor verfügt, wird angenommen, dass die Kontrollmessungen nicht durch systematische Messabweichungen beeinträchtigt werden<sup>4</sup>. Der Faktor  $k_{Analytik}$  zur Beschreibung der systematischen Messabweichungen der Analytik einer Messgrösse wird bei den einzelnen Anlagen aufgrund von  $i = 1, 2, \dots, n$  Parallelanalysen bestimmt (Gl. 5.16 und Abb. 5.5).

$$k_{Analytik} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{C_{ARA, i}}{C_{Kanton, i}} \quad (5.16)$$

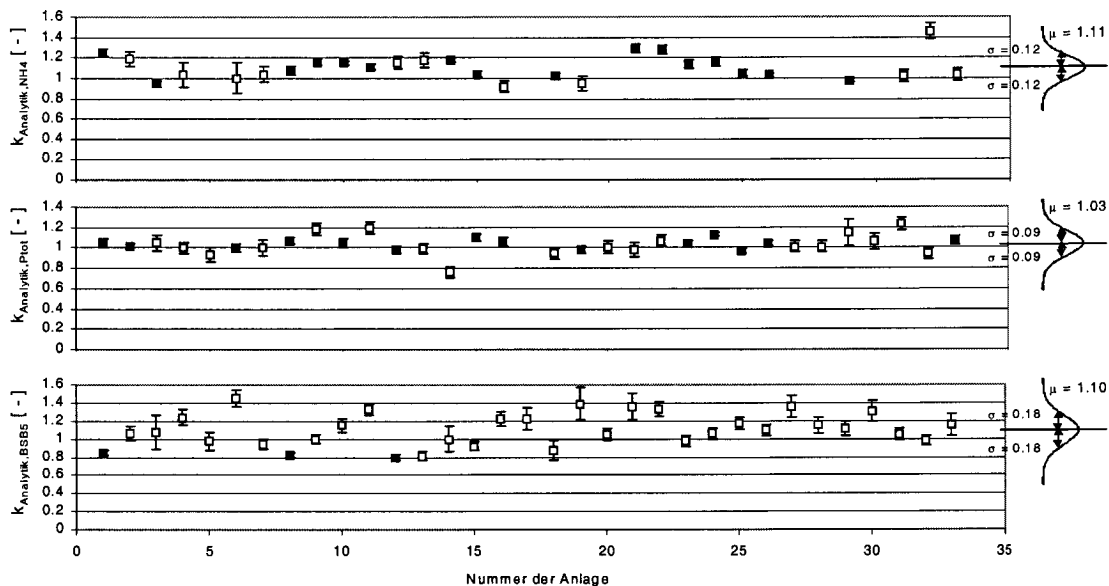
- $k_{Analytik}$  = Faktor für die systematische Abweichung zwischen der Analytik einer Messgrösse der ARA und dem Kontrolllabor [-]
- $C_{ARA, i}$  = Konzentrationsanalyse der ARA am Messtag  $i$  für die 24h-Sammelprobe [ $mg L^{-1}$ ]
- $C_{Kanton, i}$  = Konzentrationsanalyse des Kontrolllabors für die 24h-Sammelprobe am Messtag  $i$  [ $mg L^{-1}$ ]

<sup>4</sup>Für  $BSB_5$  und Ammoniumstickstoff könnten auch Abweichungen aufgrund von Abbauprozessen in der Kontrollprobe entstehen. Da die Zulaufproben jedoch bei  $4^\circ C$  gelagert werden und meist auch sauerstoff- und nitratlimitiert sind, werden Abbauprozesse hier vernachlässigt.

In Abb. 5.5 ist ein Beispiel für das Vorgehen bei der Ermittlung der Faktoren  $k_{Analytik}$  dargestellt. Die Einzelresultate der 33 untersuchten Anlagen im Kanton Zürich zeigt Abb. 5.6. Die Standardabweichungen der als normalverteilt angenommenen Faktoren unterscheiden sich zwischen den drei Messgrößen. Für die BSB<sub>5</sub>-Analytik ist die Streuung der auftretenden systematischen Abweichungen grösser als bei Phosphor und Ammonium. Ein Drittel der Anlagen liegt bei der BSB<sub>5</sub>-Analytik ausserhalb des  $k_{Analytik}$ -Bereiches von 0.92 - 1.28. Bei den BSB<sub>5</sub>- und  $(\text{NH}_4^+ + \text{NH}_3)$ -N-Konzentrationen messen die untersuchten ARA tendentiell höhere Werte als das Gewässerschutzlabor. Diese Abweichungen können wie auf Seite 56 und 106 diskutiert nur teilweise mit biologischen Abbauprozessen in der untersuchten Kontrollprobe erklärt werden. Ein Grund für die erhöhten BSB<sub>5</sub>-Werte könnte eine unzureichende Hemmung nitrifizierender Mikroorganismen bei der BSB<sub>5</sub>-Analytik darstellen. Eine mangelhafte Filtration stellt eine mögliche Erklärung für die erhöhten  $(\text{NH}_4^+ + \text{NH}_3)$ -N-Konzentrationen dar.



**Abb. 5.5:** Beispiel  $(\text{NH}_4^+ + \text{NH}_3)$ -N-Analytik: Faktor  $k_{Analytik}$  zur Beschreibung der Unsicherheit systematischer Messabweichungen zwischen der Routineanalytik einer ARA und den Kontrollmessungen der Gewässerschutzbehörde.



**Abb. 5.6:** Faktoren ( $\pm$ Standardabweichung) zur Beschreibung der Unsicherheit systematischer Messabweichungen zwischen der Routineanalytik von 33 ARA und den Kontrollmessungen der Gewässerschutzbehörde. Anlagen mit  $\pm\sigma_{k_{Analytik}} \leq \pm 0.04$  sind mit ■ gekennzeichnet (Datengrundlage: AWEL Kanton Zürich). Da das AWEL des Kantons Zürich über ein zertifiziertes Labor verfügt, werden systematische Messfehler bei den Kontrollwerten vernachlässigt.

**Unsicherheit infolge systematischer Messabweichungen der Probenahme im Ablauf des Vorklärbeckens**

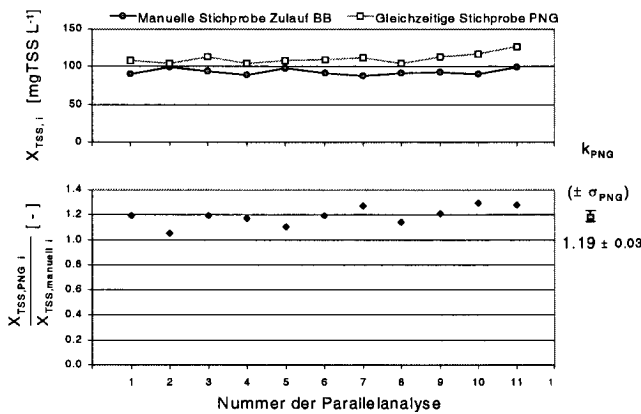
Die Probenahmegeräte im Ablauf der Vorklärbecken wurden bei sieben Anlagen mit dem auf Seite 41 beschriebenen Kontrollversuch analysiert. Da vor allem die repräsentative Probenahme partikulärer Stoffe zu systematischen Abweichungen führen kann, wurden die Proben der Parallelversuche auf TSS analysiert. Der Faktor  $k_{PNG}$  zur Beschreibung dieser systematischen Abweichungen ist in Gl. 5.17 dargestellt (siehe auch Abb. 5.7).

$$k_{PNG} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{X_{TSS\ PNG, i}}{X_{TSS\ manuell, i}} \tag{5.17}$$

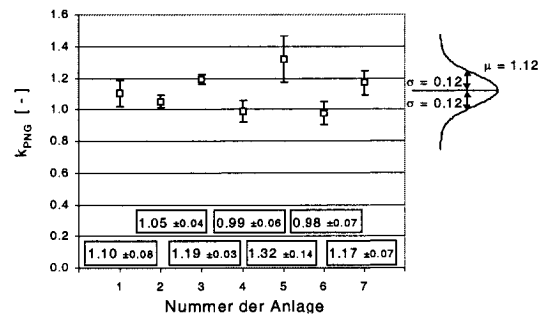
$k_{PNG}$  = Faktor für die systematische Abweichung zwischen einer angesogenen Probe und einer gleichzeitig manuell geschöpften Stichprobe im Zulaufkanal zum Belebungsbecken [ - ]

$X_{TSS\ PNG, i}$  = TSS-Konzentration PNG-Probe für die  $i$ -te Parallelanalyse [mgTSS L<sup>-1</sup>]

$X_{TSS\ manuell, i}$  = TSS-Konzentration der manuellen Stichprobe für die  $i$ -te Parallelanalyse [mgTSS L<sup>-1</sup>]



**Abb. 5.7:** Beispiel Kontrollversuch Probenahme: Faktor  $k_{PNG}$  zur Beschreibung der Unsicherheit systematischer Abweichungen zwischen manuell geschöpften Stichproben aus dem Zulauf zum Belebungsbecken und den gleichzeitig angesogenen Stichproben des Probenahmegerätes (siehe Seite 41).



**Abb. 5.8:** Faktoren  $k_{PNG}$  ( $\pm$ Standardabweichung) zur Beschreibung der systematischen Messabweichungen von sieben Probenahmegeräten im Ablauf der Vorklärung (Rohdaten siehe Voigtländer 1999).

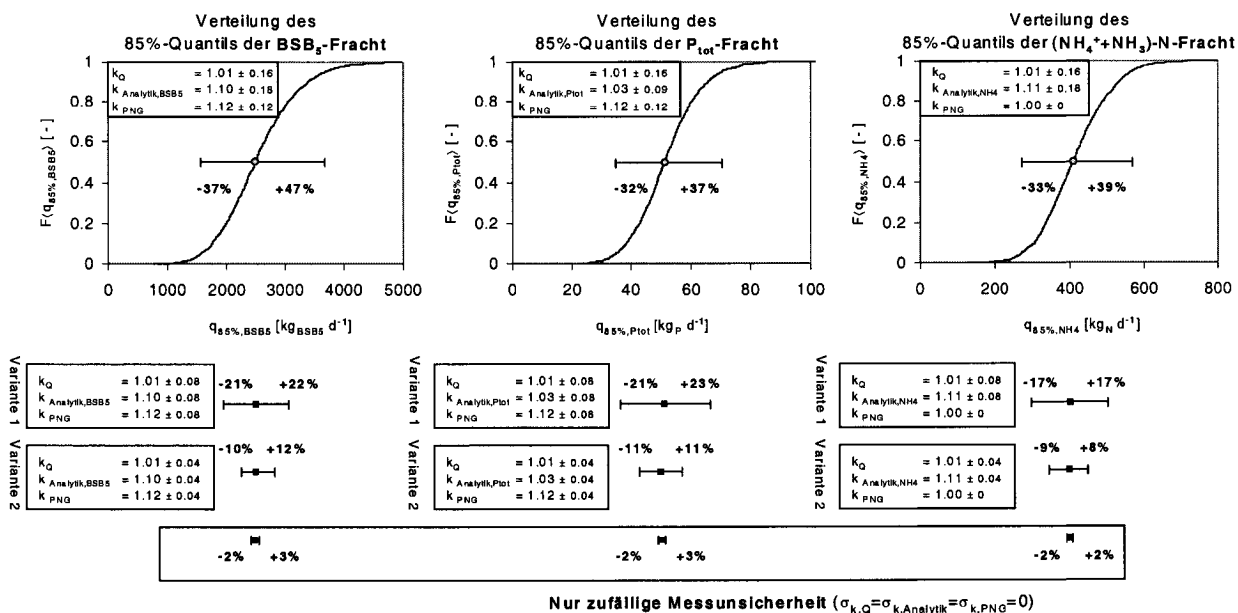
Nimmt man an, dass die manuell aus der Ablaufrinne der Vorklärung gezogenen Stichproben den Zulauf zur Biologie repräsentativ abbilden<sup>5</sup>, so zeigen die Ergebnisse eine tendentielle Überschätzung der Zulaufkonzentrationen an (Abb. 5.8). Unter der Annahme von normalverteilten Faktoren  $k_{PNG}$  weist bei den Kontrollversuchen im Kanton Zürich ein Drittel der Anlagen ein  $k_{PNG}$ -Wert  $\geq 1.17$  auf. Eine mögliche Ursache für die Überschätzung stellt die oft fehlende Turbulenz an der Probenahmestelle dar.

<sup>5</sup>In Kap. 4.1 liessen sich die Ergebnisse der Kontrollmethode mit einer Phosphorbilanz über die Vorklärung validieren (siehe Seite 42).

**Gesamtunsicherheit von 85%-Quantilen**

Die stochastischen Simulationen zur Berechnung der kombinierten Unsicherheit der 85%-Quantile (siehe Abb. 5.1) wurden mit dem im Anhang C.4 beschriebenen Softwarepaket MATLAB/SIMULINK durchgeführt. Als Grundlage dienten die in Tab. 5.2 dargestellten Zeitreihenmodelle und die Verteilungen für die systematischen Messabweichungen der Durchflussmessung (Abb. 5.4), Analytik (Abb. 5.6) und Probenahme (Abb. 5.8).

Der Probennahmefaktor  $k_{PNG}$  beschreibt nur systematische Abweichungen bei der Erfassung partikulärer Stoffe. Er wurde deshalb nur bei den Messgrößen  $BSB_5$  und  $P_{tot}$  berücksichtigt. Da die  $BSB_5$ - und Phosphorfracht aus einer partikulären und gelösten Fraktion bestehen, sollte der Probennahmefehler eigentlich nur auf die partikuläre Fraktion wirken. Aufgrund des fehlenden Datenmaterials zur Beschreibung dieses Effektes und seiner Unsicherheit wurde er in erster Näherung vernachlässigt. Alle untersuchten Probenahmegeräte erzeugen volumenproportionale Sammelproben. Deshalb wurde kein Probennahmefehler infolge zeitproportionaler Probenahme berücksichtigt. Auch Abbau-effekte bei der Probenahme wurden nicht in das Modell einbezogen.



**Abb. 5.9:** 95%-Vertrauensintervalle von Dimensionierungsfrachten für  $BSB_5$ ,  $P_{tot}$  und  $(NH_4^+ + NH_3)$ -N im Ablauf der Vorklä rung (%-Angaben beziehen sich den Median der Dimensionierungsfracht). Zusätzlich sind die den einzelnen Simulationsvarianten zugrundeliegenden Faktoren  $k \pm \sigma_k$  angegeben.

Die in Abb. 5.9 gezeigten kumulativen Verteilungsfunktionen entsprechen den Verteilungen der Dimensionierungsfrachten für das Fallbeispiel, wenn keinerlei Information über die systematischen Abweichungen vorhanden ist. Es resultieren breite 95%-Vertrauensintervalle, welche je nach Messgröße zwischen -35% bis +45% des Medians variieren.

Durch Kontrollversuche kann die Unsicherheit eingeschränkt werden. Zur Abschätzung der zulässigen Restunsicherheit von Kontrollversuchen (siehe Fall b auf Seite 100), wurden in Abb. 5.9 die 95%-Vertrauensintervalle für zwei Varianten mit unterschiedlich grossen Standardabweichungen auf den Korrekturfaktoren berechnet (Variante 1:  $\sigma_k = \pm 0.08$ , Variante 2:  $\sigma_k = \pm 0.04$ ). Um eine Breite des 95%-Vertrauensintervalles zu erhalten, welche  $\pm 10$ -15% des Medians nicht übersteigt, müssten im Fallbeispiel die Standardabweichungen der Korrekturfaktoren kleiner als  $\pm 4\%$  sein (Variante 2). Die Abbildungen 5.4, 5.6 und 5.8 zeigen, dass diese Unsicherheit der experimentell ermittelten Korrektur-



faktoren bei einzelnen Anlagen erreicht wurde. Mit gezielter Versuchsplanung (siehe Kap. 4) kann die Unsicherheit der Kontrollversuche auch bei den anderen Anlagen reduziert werden.

Der Anteil der zufälligen Messunsicherheit an der Gesamtunsicherheit der Dimensionierungsfrachten ist im Fallbeispiel wesentlich kleiner als der systematische Anteil. Ohne Berücksichtigung von systematischen Abweichungen und deren Unsicherheit resultieren sehr schmale 95%-Vertrauensintervalle von  $\pm 2-3\%$  des Medians (Abb. 5.9). Dies ist beim Fallbeispiel auf die vorhandenen siebenjährigen Datenreihen und die zum Teil täglich vorliegenden Messungen zurückzuführen. Um mit dem beträchtlichen Analyseaufwand kleinere Unsicherheiten der Dimensionierungsfrachten zu erzielen, sollte den Versuchen zur Analyse systematischer Abweichungen grössere Bedeutung beigemessen werden.

### 5.3 Schlussfolgerungen

- ▶ Es wurde aufgezeigt, wie mit dem in Kap. 3.4.2 gezeigten Ansatz der kombinierten Messunsicherheit zufällige und systematische Messabweichungen in die Berechnung der Unsicherheit von Dimensionierungsfrachten im Zulauf zur biologischen Stufe einbezogen werden können. Der Ansatz lässt sich auch zur Quantifizierung der Unsicherheit anderer Stoffflüsse und beliebiger statistischer Kenngrößen anwenden (z.B. Wochenmittel, Jahresmittel).
- ▶ Ein auf Kontrollexperimenten bei mehreren Anlagen basierendes Fallbeispiel zeigte, dass ohne Information über systematische Messabweichungen die 95%-Vertrauensintervalle von Zulaufdimensionierungsfrachten eine Breite von  $\pm 30-40\%$  des geschätzten 85%-Quantils aufweisen. Eine Reduktion dieser Unsicherheit kann durch gut geplante Zusatzversuche zur Quantifizierung systematischer Messabweichungen erreicht werden (siehe Kap. 4). Damit die Breite des 95%-Vertrauensintervalles  $\pm 10-15\%$  der Dimensionierungsfrachten nicht übersteigt, dürften die Standardabweichungen von experimentell ermittelten Korrekturfaktoren nur  $\pm 4\%$  des geschätzten Faktors betragen. Das Fallbeispiel zeigte, dass dies bei einzelnen Anlagen möglich war.
- ▶ Die Unsicherheit infolge systematischer Abweichungen der Durchflussmessung, Probenahme und Analytik tragen alle einen wesentlichen Anteil zur resultierenden Unsicherheit von Dimensionierungsfrachten bei. Aufgrund der sieben untersuchten Anlagen wird für die Durchflussmessungen die Hypothese abgeleitet, dass ein Drittel der Anlagen Abweichungen von mehr als  $\pm 15\%$  vom Kontrollwert aufweist. Die Ergebnisse werden durch eine deutsche Studie über systematische Messabweichungen von Durchflussmessungen bei 18 Anlagen bestätigt (siehe Abb. 1.1, Port 1994).
- ▶ Da die Gesamtunsicherheit von Dimensionierungsdaten wesentlich durch die Unsicherheit systematischer Messabweichungen beeinflusst sein können, sollte diese durch Kontrollexperimente quantifiziert werden. Insbesondere bei Risikoanalysen und probabilistischen Dimensionierungsansätzen sollten die systematischen Messabweichungen mitberücksichtigt werden.

# Kapitel 6

## Kontrolle von ARA-Routinedaten

Wie in Kap. 5 gezeigt, kommt der Identifizierung systematischer Messabweichungen in Routinedatensätzen von kommunalen Abwasserreinigungsanlagen grosse Bedeutung zu. Nur mit einer kontinuierlichen Kontrolle kann der Wert dieser meist sehr umfangreichen Messreihen erhalten werden. In diesem Kapitel wird eine Methode zur Identifizierung und Lokalisierung systematischer Messabweichungen in Routinedatensätzen dargestellt. Basierend auf dem Konzept der kombinierten Messunsicherheit (ISO, 1995) werden dabei Massenbilanzen mit einem stochastischen Simulationsansatz verknüpft, um neben der Unsicherheit von Messgrössen auch diejenige von Modellannahmen zu berücksichtigen. An einem Fallbeispiel einer kommunalen denitrifizierenden Abwasserreinigungsanlage wird die Methode angewandt und mit einer zusätzlichen Messkampagne validiert.

### 6.1 Zielsetzung

Bei der Kontrolle von Stoffflüssen auf kommunalen Abwasserreinigungsanlagen entsteht das Problem, das diese vom jeweiligen Verfahrensschema der Anlage, der Betriebsstrategie (Sicherheit, Planung) und von den geforderten Reinigungszielen abhängig ist. Die in dieser Arbeit beschriebene Methode basiert auf einer für die Schweiz typischen kommunalen Abwasserreinigungsanlage für eine Ausbaugrösse von mehr als 10'000 Einwohnerwerten (Abb. 6.1). Eine weit verbreitete Verfahrensführung besteht aus einer me-

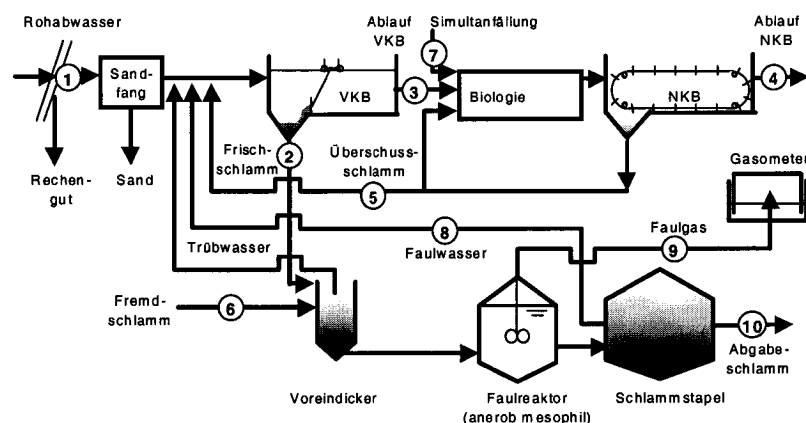


Abb. 6.1: Verfahrensschema und Stoffflüsse der betrachteten Modellkläranlage

chanischen Vorreinigung mit Vorklärung, Belebungsbecken mit chemischer Phosphorelimination, Nachklärung und anaerob mesophiler Faulung. Die Konsequenzen für das Kontrollkonzept infolge einzelner möglicher Alternativen zum gewählten Anlagenschema werden in Kap. 6.2.10 erläutert.

Die Routineanalysen auf Abwasserreinigungsanlagen werden mit dem primären Ziel durchgeführt, die Betriebszustände und die Reinigungsleistung der Anlage zu erfassen. Deshalb liegt in Routinemessprogrammen kommunaler Abwasserreinigungsanlagen häufig keine redundante Informationsgrundlage für die Kontrolle systematischer Messabweichungen vor. Als Alternative zu zusätzlichen Messungen bietet sich die Berücksichtigung von Modellannahmen und Erfahrungswerten zur Formulierung überbestimmter Massenbilanzen an. Es sollen folgende Fragestellungen beantwortet werden:

- Wie können an den in Abb. 6.1 dargestellten Messstellen mit quantitativen statistischen Methoden und redundanten Massenbilanzen systematische Messabweichungen identifiziert werden?
- Es soll aufgezeigt werden, wie sich die Unsicherheit von Modellwissen und Erfahrungswerten im Identifizierungsansatz berücksichtigen lassen.
- Wie lassen sich bei signifikant von Null abweichenden Widersprüchen in den Massenbilanzen die dafür verantwortlichen Fehlerursachen lokalisieren?
- Es soll analysiert werden, welche Messgrößen und Annahmen die Identifizierungsmöglichkeiten systematischer Messabweichungen dominant beeinflussen.

## 6.2 Identifizierung systematischer Messabweichungen mit Massenbilanzen

Für die Plausibilitätsanalyse von Kläranlagendatensätzen wurden redundante Massenbilanzen von mehreren Autoren als Entscheidungskriterium vorgeschlagen (Gujer, 1989; Schweighofer, 1994; Barker und Dold, 1995; Svardal et al., 1998; Nowak et al., 1999; Nowak, 2000). Mit einer redundanten Phosphorbilanz über die biologische Stufe und einer TSS-Bilanz über die Nachklärung wird häufig der abgezogene Überschussschlamm kontrolliert. Bei Stickstoff- und CSB-Bilanzen über die biologische Stufe entsteht das Problem, dass hier meist keine überbestimmten Datensätze verfügbar sind. In Routinemessprogrammen auf grosstechnischen Anlagen wird die Sauerstoffzehrung und die denitrifizierte Stickstofffracht selten direkt gemessen. Als Möglichkeit zur Kontrolle von Daten mit diesen Bilanzen kann Modellwissen in die Auswertung einbezogen werden (Schweighofer, 1994; Svardal et al., 1998). Es stellt sich die Frage, wie die Unsicherheit von Messwerten und Annahmen in diesen Massenbilanzansätzen berücksichtigt wird.

Als Methode zur Kombination von Massenbilanzen mit statistischen Methoden nutzte Meijer et al. (2001) bei der Analyse von Phosphorbilanzen einen Least-Square-Ansatz mit linearen Nebenbedingungen (Höpcke, 1980), welcher im Gebiet der Abwassertechnik auch schon von anderen Autoren zur Identifizierung von groben Messfehlern in redundanten Datensätzen vorgeschlagen wurde (Van der Heijden et al., 1994a; Olsson und Newell, 1999). Bei der Anwendung des Least-Square-Ansatzes auf systematisch falsche Daten wird der Widerspruch auf mehrere Messgrößen resp. bei einem gewichteten Least-Square-Ansatz auf die Messgrößen mit der grössten Messunsicherheit verteilt. Da der Ansatz auf der Annahme von normalverteilten zufälligen Messabweichungen basiert, kann mit einem Modelltest (Van der Heijden et al. 1994a und 1994b) geprüft werden, ob diese Voraussetzung durch grobe oder systematische Messabweichungen verletzt wird.

Ein alternativer Ansatz zur Identifizierung systematischer Messabweichungen erfolgt über die Analyse der stochastischen Eigenschaften von Widersprüchen in Massenbilanzen (Coleman und Steele, 1998). Dieser Ansatz wird in seiner Anwendung auf Kläranlagendaten hier näher untersucht, da er nicht von der Verteilung der einzelnen Inputgrößen

abhängig ist, direkt systematische Messabweichungen in den einzelnen Massenbilanzen aufzeigt und sich mit der Monte-Carlo-Simulation (Rubinstein, 1981) verbinden lässt. Wie in Kap. 5 dargestellt, lässt sich so die Zeitreihencharakteristik der Rohdaten und die Unsicherheit von zusätzlichen Einflussfaktoren kombinieren (z.B. Modellwissen oder Erfahrungswerte).

Anhand der Massenbilanz für einen Stoff C (Gl. 6.1) über das Teilsystem eines idealen volldurchmischten Rührkessels (Abb. 6.2) mit konstantem Volumen wird das Vorgehen verdeutlicht.

$$\frac{V \cdot dC}{dt} = Q \cdot (C_{zu} - C) + r_C \cdot V \quad (6.1)$$

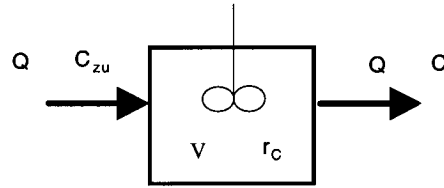


Abb. 6.2: Teilsystem eines idealen volldurchmischten Rührkessels und einem Stoff C.

Infolge der angenommenen vollständigen Durchmischung entspricht die Ablaufkonzentration der Konzentration im Reaktor. Der Akkumulationsterm auf der linken Seite von Gleichung 6.1 kann vernachlässigt werden, wenn die Bilanzierungsdauer wesentlich grösser ist als die Aufenthaltszeit im System. Ist der Stoff C einem Erhaltungssatz unterworfen (z.B. Phosphor, Stickstoff, CSB oder Eisen), so kann auch der Reaktionsterm vernachlässigt werden. Die Bilanzgleichung besteht dann nur noch aus Transporttermen (Gl. 6.2):

$$0 = \underbrace{Q \cdot C_{zu}}_{\text{Inputfracht}} - \underbrace{Q \cdot C}_{\text{Outputfracht}} \quad (6.2)$$

In der Realität ist die Differenz zwischen In- und Outputfracht nie Null. Infolge zufälliger und systematischer Messabweichungen resultiert ein Widerspruch in der Bilanz (Gl. 6.3).

$$W = \text{Inputfracht} - \text{Outputfracht} \quad (6.3)$$

Für die Identifizierung eines signifikant von 0 abweichenden Widerspruchs, müssen dessen stochastische Eigenschaften bekannt sein. Um diese zu charakterisieren, werden die einzelnen Terme in Gl. 6.3 als unabhängige Zufallsvariablen  $X_{zu}$  und  $X_{ab}$  betrachtet. Ist deren Verteilung durch die Erwartungswerte  $\mu_{zu}$  und  $\mu_{ab}$  sowie die Varianzen  $\sigma_{zu}^2$  und  $\sigma_{ab}^2$  bekannt, so kann der Erwartungswert  $\mu_W$  nach Gl. 6.4 bestimmt werden.

$$\mu_W = \mu_{zu} - \mu_{ab} \quad (6.4)$$

Als Schätzer für die Erwartungswerte werden bei normalverteilten Zufallsvariablen  $X_{zu}$  und  $X_{ab}$  die arithmetischen Mittelwerte  $\bar{x}_{zu}$  und  $\bar{x}_{ab}$  berechnet (Gl. 6.5 und 6.6), woraus der Widerspruch  $W$  resultiert (Gl. 6.7).

$$\bar{x}_{zu} = \frac{1}{n_{zu}} \sum_{i=1}^{n_{zu}} x_{zu, i} \quad (6.5)$$

$$\bar{x}_{ab} = \frac{1}{n_{ab}} \sum_{i=1}^{n_{ab}} x_{ab, i} \quad (6.6)$$

$$W = \bar{x}_{zu} - \bar{x}_{ab} \quad (6.7)$$

Mit Hilfe des Gausschen Fehlerfortpflanzungsgesetzes resultiert die Varianz des Widerspruchs  $\sigma_W^2$  (Gl. 6.8). Die Berechnung der Varianzen von arithmetischen Mittelwerten wird auf Seite 19 gezeigt.

$$\sigma_W^2 = \sigma_{\bar{x}_{zu}}^2 + \sigma_{\bar{x}_{ab}}^2 \quad (6.8)$$

Damit ist die Dichte des Widerspruchs  $W$  bekannt (Abb. 6.3) und es kann untersucht werden, ob ein signifikant von Null abweichender Widerspruch vorliegt. Diese Dichte entspricht infolge des berücksichtigten Modellwissens und der teilweise nicht normalverteilten Daten von Abwasserreinigungsanlagen nicht immer einer Normalverteilung. Deshalb wird ein Testansatz vorgeschlagen, welcher die Analyse eines signifikant von Null abweichenden Widerspruchs für eine beliebige Verteilungsform erlaubt. Die zu prüfende Nullhypothese und die Alternative sind in Gl. 6.9 und 6.10 dargestellt.

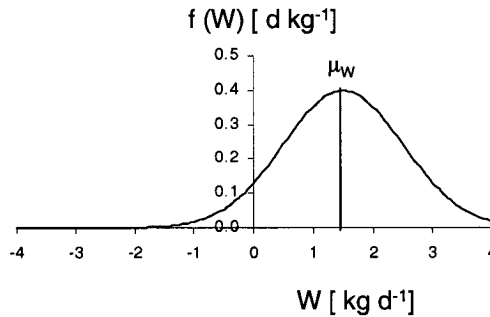


Abb. 6.3: Dichte  $f(W)$  des Widerspruchs  $W$ .

$$H_0: \mu_W = 0 \quad (6.9)$$

$$H_A: \mu_W \neq 0 \quad (6.10)$$

Durch die Berechnung der Wahrscheinlichkeiten  $P_{unten}$  und  $P_{oben}$  (Gl. 6.11 und 6.12)

$$P_{unten} = P(W \leq 0) = \int_{-\infty}^0 f(W) \cdot dW \quad (6.11)$$

$$P_{oben} = P(W \geq 0) = 1 - P_{unten} \quad (6.12)$$

können Kriterien für eine Verwerfung der Nullhypothese  $H_0$  unter Berücksichtigung eines frei wählbaren Signifikanzniveaus  $\alpha$  formuliert werden. Die Nullhypothese  $H_0$  wird abgelehnt, wenn eine der beiden untenstehenden Bedingungen<sup>1</sup> erfüllt ist.

$$P_{unten} \leq \frac{\alpha}{2} \quad (6.13)$$

$$\text{oder} \quad P_{oben} \leq \frac{\alpha}{2} \quad (6.14)$$

<sup>1</sup>Es handelt sich um einen zweiseitigen Test.

Aus der kumulativen Verteilungsfunktion (Abb. 6.4) ist die Wahrscheinlichkeit  $P_{unten}$  ersichtlich. Sie entspricht dem Schnittpunkt der kumulativen Verteilungsfunktion mit der y-Achse. Als Signifikanzniveau  $\alpha$  wählt man üblicherweise 5%.

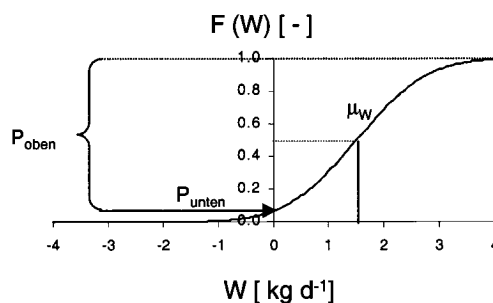


Abb. 6.4: Kumulative Verteilungsfunktion  $F(W)$  des Widerspruchs  $W$ .

### 6.2.1 Anwendung des Identifikationsansatzes bei kommunalen Abwasserreinigungsanlagen

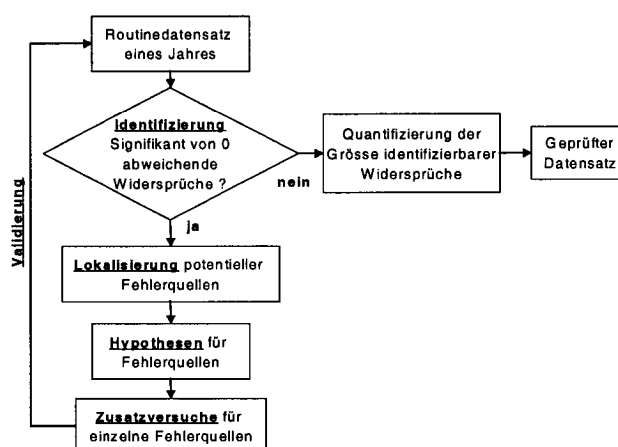
Will man die in Abb. 6.1 gezeigten zehn Stoffflüsse bezüglich systematischer Messabweichungen kontrollieren, so stellt sich die Frage, wie dies mit optimiertem Aufwand möglich ist. Dies ist nötig, da die Zahl möglicher Ursachen für systematische Abweichungen sehr gross ist. In der untenstehenden Tabelle wurden Fehlerursachen für die Stoffflüsse in Abb. 6.1 dargestellt. Die Tabelle zeigt, welche Ursachen in den betrachteten Massenbilanzen (Tab. 6.2) erfasst werden.

Tab. 6.1: Fehlerquellen auf den Stoffflüssen aus Abb. 6.1. Jede dieser Ursachen umfasst wiederum eine Reihe möglicher Teilursachen (siehe Kap. 4.1, 4.2 und 4.4).

Messstelle in Abb. 6.1		Fehlerursachen												
		Q	PN	Analytik										
				TSS	TR	TOC	DOC	CSB	P	Fe	N	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
1	Roh	X	X	n		n		n	X		X			
2	FS	X	X		X			X						
3	VKB <sub>ab</sub>		X	n				n	X		X	n		n
4	NKB <sub>ab</sub>		X	n		n	n	n	X		X	n	n	n
5	ÜSS	X	X	X				n	X		X			
6	Fremd	X	X		X			X	X	X	X			
7	Fe <sub>dos</sub>	X	X							X				
8	FW	X	n									n		
9	Gas	X												
10	AS	X	X		X			X	X	X	X			

- PN = Probenahme
- X = In Massenbilanzen der Tab. 6.2 erfasst
- n = Nicht in Massenbilanzen der Tab. 6.2 erfasst. Die Analytik im Ablauf VKB und NKB kann mit Parallelanalysen der kontrollierenden Gewässerschutzbehörde oder Zusatzversuchen beurteilt werden (siehe Kap. 4.2).

Wenn man den Aufwand für Kontrollmessungen aller in Tab. 6.1 gezeigten Fehlerursachen betrachtet, so sind Massenbilanzen eine interessante Alternative zu Detailanalysen jeder Ursache. Bei der Kontrolle des Datensatzes mit Massenbilanzen werden jedoch nicht die einzelnen in Tab. 6.1 gezeigten Fehlerquellen geprüft. Man erhält nur eine Möglichkeit auf der Basis von vorhandenen Daten mehrere Stoffflüsse miteinander bezüglich systematischer Abweichungen zu kontrollieren. Bei einem auftretenden Widerspruch in einer Massenbilanz ist der fehlerhafte Stofffluss resp. die Fehlerursache noch nicht bekannt. Deshalb wird im vorgeschlagenen Konzept zwischen der Identifizierung und der darauf aufbauenden Lokalisierung unterschieden (Abb. 6.5).



**Abb. 6.5:** Ablauf der Analyse systematischer Messabweichungen bei Routinedatensätzen von kommunalen Abwasserreinigungsanlagen

In der Identifizierungsphase wird durch die Analyse der Widersprüche mit dem in Kap. 6.2 gezeigten Ansatz entschieden, ob in verschiedenen über unterschiedliche Teilsysteme formulierten Massenbilanzen (Tab. 6.2) signifikant von Null abweichende Widersprüche auftreten. Ist dies der Fall, so kann daraus geschlossen werden, dass zumindest ein Stofffluss in der betrachteten Massenbilanz durch systematische Messabweichungen beeinträchtigt wird. Die Massenbilanzen wurden nach den untenstehenden Kriterien gewählt:

- 1 Die gewählten Massenbilanzen sollten unterschiedliche Kombinationen der in Abb. 6.1 gezeigten Stoffflüsse beinhalten. Dies ist notwendig, um bei signifikant von Null abweichenden Widersprüchen den verursachenden Stofffluss durch eine parallele Analyse sämtlicher Bilanzen zu lokalisieren.
- 2 Es sollen wenn möglich Stoffe analysiert werden, welche einem Erhaltungssatz unterworfen sind, um die mit Routinedaten nur schwer beschreibbaren Reaktionsterme in den Massenbilanzen vernachlässigen zu können.
- 3 Die Massenbilanz sollte mit möglichst wenig Modellwissen und Erfahrungswerten redundant formulierbar sein. Die Annahme von Modellwissen kann infolge der zusätzlich eingeführten Unsicherheit zu einer vergrößerten Breite der Dichtefunktion des Widerspruchs führen. Dadurch werden die Identifizierungsmöglichkeiten systematischer Messabweichungen eingeschränkt.

Ausser der Q-Bilanz über die Faulung erfüllen alle in Tab. 6.2 dargestellten Massenbilanzen die Forderung nach dem geltenden Erhaltungssatz. Die bilanzierten Durchflüsse in der Faulung können trotz des Abbaus organischer Stoffe näherungsweise als konservative Grössen betrachtet werden<sup>2</sup>. Die Datengrundlage zur Formulierung von überbestimmten Massenbilanzen auf der Basis von Messungen ist meist nur bei der Q-Bilanz über die Faulung vorhanden. Bei Anlagen mit Rohabwasseranalysen, welche keinen Fremdschlamm

<sup>2</sup>Für Frischslamm mit 4%TR und einem Glühverlust von 70% des TR, einem Abbau von 50% der organischen Fracht in der Faulung resultiert durch organischen Abbau ein  $\Delta Q$  von  $\approx -1.3\%$  von  $Q_{FS}$ .

behandeln, kann auch mit der Phosphorbilanz über die Gesamtanlage dieses dritte Kriterium erfüllt werden. Alle übrigen Bilanzen in Tab. 6.2 benötigen für einzelne Stoffflüsse meist Annahmen, um redundante Massenbilanzen zu formulieren. In Kapitel 6.2.2 bis 6.2.7 wird aufgezeigt, wie diese Annahmen mit ihren Bandbreiten in der gezeigten Identifikationsmethode mitberücksichtigt werden.

**Tab. 6.2:** Analyzierte Massenbilanzen mit auftretenden Stoffflüssen aus Abb. 6.1.

	Stofffluss in Abb. 6.1									
	Roh 1	FS 2	VKB <sub>ab</sub> 3	NKB <sub>ab</sub> 4	ÜSS 5	Fremd 6	Fe <sub>dos</sub> 7	FW 8	Gas 9	AS 10
P-Bilanz Bio+NKB (Kap. 6.2.2)			■	■	■					
P-Bilanz Gesamt- anlage (Kap. 6.2.3)	■			■		■				■
Q-Bilanz Faulung (Kap. 6.2.4)		■				■		■		■
Fe-Bilanz Gesamt- anlage (Kap. 6.2.5)	■			■		■	■			■
N-Bilanz VKB+Faulung (Kap. 6.2.6)	■		■		■	■				■
CSB-Bilanz Faulung (Kap. 6.2.7)		■				■			■	■

Tritt in der Identifizierungsphase kein signifikanter Widerspruch auf, wird der Datensatz als unbeeinträchtigt durch systematische Messabweichungen angesehen. Um eine Aussage über die Möglichkeiten zur Identifikation systematischer Abweichungen zu machen, sollte quantifiziert werden, wie gross ein Widerspruch hätte sein müssen, damit er gerade noch signifikant von Null abgewichen wäre (Abb. 6.5).

Bei signifikant von Null abweichenden Widersprüchen werden in der Lokalisierungsphase (Kap. 6.2.8) durch eine parallele Auswertung der gezeigten Massenbilanzen Kombinationen von Korrekturfaktoren geschätzt, welche zu einer Minimierung der Widersprüche führen. Da die Anzahl potentieller Fehlerursachen bedeutend grösser ist als die verfügbaren Massenbilanzen (siehe Tab. 6.1), lassen sich nur Kombinationen einzelner Korrekturfaktoren identifizieren. Die Kombination, welche zu einem Minimum der Widersprüche führt, wird bei der Festlegung der Hypothesen für potentielle Fehlerursachen favorisiert. Anschliessend werden die einzelnen Hypothesen mit zielgerichteten Zusatzversuchen untersucht, um die Fehlerursachen zu bestätigen und zu quantifizieren. Mit neuen korrigierten Messdaten sollte erneut die Identifizierungsphase durchlaufen werden, um die korrigierten Daten zu validieren.

Um den in Kap. 6.2 gezeigten Identifikationsansatz bei Jahresbilanzen anzuwenden, müssen die stochastischen Eigenschaften der mittleren jährlichen In- und Outputstoffflüsse



der Massenbilanzen bekannt sein. Die Grundlagen zur Berechnung der gesuchten Verteilungsfunktionen entsprechen Zeitreihen, zeitlich geordneten Folgen von Beobachtungen  $x_t$  der Messgrößen. Für die Berechnung der Verteilungen von Jahresmittelwerten müssen Zeitreihenmodelle an die Messwerte angepasst werden (Abb. 6.6).

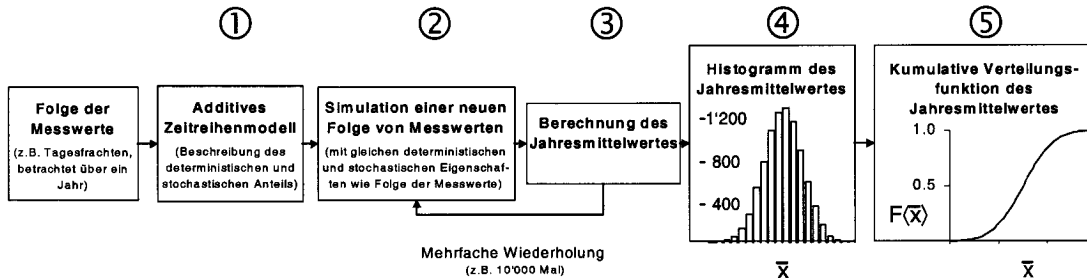


Abb. 6.6: Ablaufschema zur Berechnung der kumulativen Verteilungsfunktion des Jahresmittelwertes einer Zeitreihe von Kläranlagendaten mit Hilfe stochastischer Simulation.

Den Messwerten wird das in Kap. 5.1 gezeigte additive Komponentenmodell angepasst (Schlittgen und Streitberg, 1995; Chatfield, 1996). Dieses Modell besteht aus Komponenten zur Beschreibung von Trend, Jahres- und Wochenganglinie und einem stochastischen Anteil (Gl. 6.15). Die Beschreibung der einzelnen Komponenten und ihre Anpassung an die Rohdaten wurden in Kap. 5.1 beschrieben.

$$\underbrace{x_t}_{\text{Messwert zum Zeitpunkt } t} = \underbrace{m_t}_{\text{Trend}} + \underbrace{s_t}_{\text{Jahresgang}} + \underbrace{w_t}_{\text{Wochengang}} + \underbrace{y_t}_{\text{Stochastischer Anteil}}$$

(6.15)

### 6.2.2 P-Bilanz Belebungsbecken und Nachklärung

Widersprüche in der Phosphorbilanz um das Teilsystem des Belebungsbeckens und der Nachklärung (Abb. 6.7) zeigen vor allem systematische Abweichungen auf den Stoffflüssen im Ablauf der Vorklärung oder dem Überschussschlamm an. Dies ist möglich, da bei Anlagen mit erhöhter Phosphorelimination in der biologischen Stufe der Output von Phosphor über den Ablauf der Nachklärung wesentlich kleiner ist als die mit dem Überschussschlamm abgetrennte Phosphorfracht.

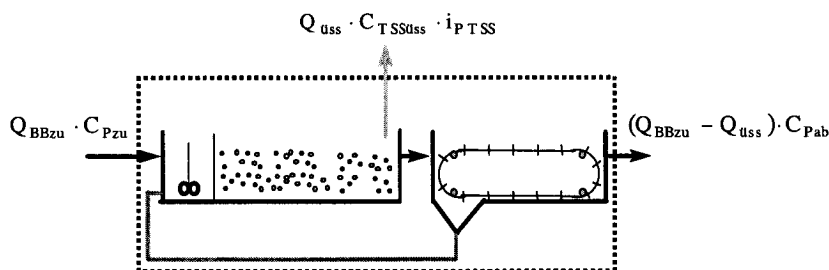


Abb. 6.7: Phosphorstoffflüsse um ein Belebungsbecken und Nachklärung (Überschussschlamm aus der Biologie abgezogen).

Durch eine Betrachtung von Jahresbilanzen kann die Speicherung von Phosphor im betrachteten System vernachlässigt werden (Gl. 6.16). Infolge zufälliger und systematischer Messabweichungen auf den einzelnen Messgrößen tritt in Massenbilanzen mit Messwerten (Gl. 6.16) immer ein Widerspruch auf.

$$W_{P, bio} = \frac{\sum_{i=1}^{n_{zu}} Q_{BBzu, i} \cdot C_{P_{zu}, i}}{n_{zu}} - i_{P, TSS} \cdot \frac{\sum_{i=1}^{n_{üss}} Q_{üss, i} \cdot C_{TSS_{üss}, i}}{n_{üss}} - \frac{\sum_{i=1}^{n_{ab}} (Q_{BBzu, i} - Q_{üss, i}) \cdot C_{P_{ab}, i}}{n_{ab}} \quad (6.16)$$

Der Phosphorgehalt des Belebtschlammes  $i_{P, TSS}$  ist in heutigen Routinedatensätzen von kommunalen Abwasserreinigungsanlagen meist nicht verfügbar. Deshalb müssen zur Formulierung einer redundanten Phosphorbilanz (Gl. 6.16) mit vorhandenen Datensätzen Annahmen über die Grösse des  $i_{P, TSS}$ -Wertes getroffen werden. Die Unsicherheit der Annahme muss ebenfalls in der Berechnung der kumulativen Verteilungsfunktion des Widerspruches  $F(W_{P, bio})$  einbezogen werden. Anhand von sieben Messkampagnen (Abb. 6.9) wurde eine Verteilungsfunktion des  $i_{P, TSS}$ -Wertes berechnet.

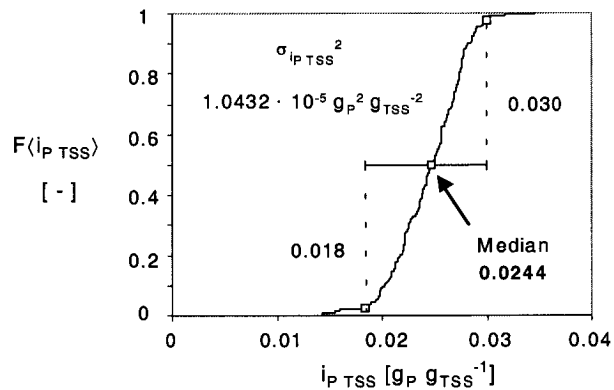


Abb. 6.8: Kumulative Verteilungsfunktion des Phosphorgehaltes des Belebtschlammes  $i_{P, TSS}$  mit 95%-Vertrauensintervall (Grundlage für Annahmen bei fehlenden Messwerten).

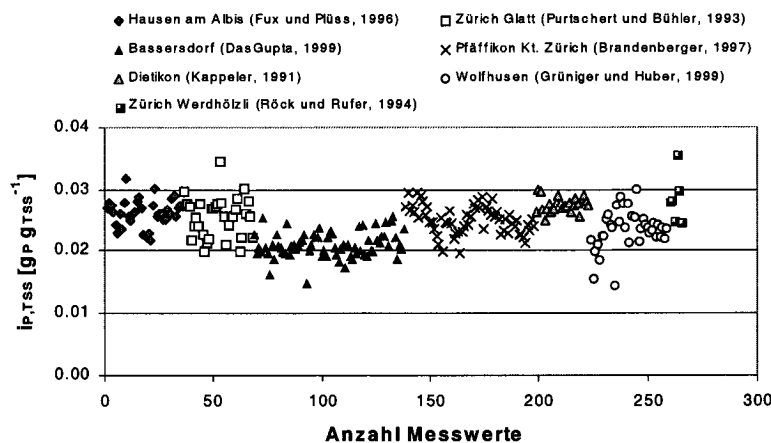
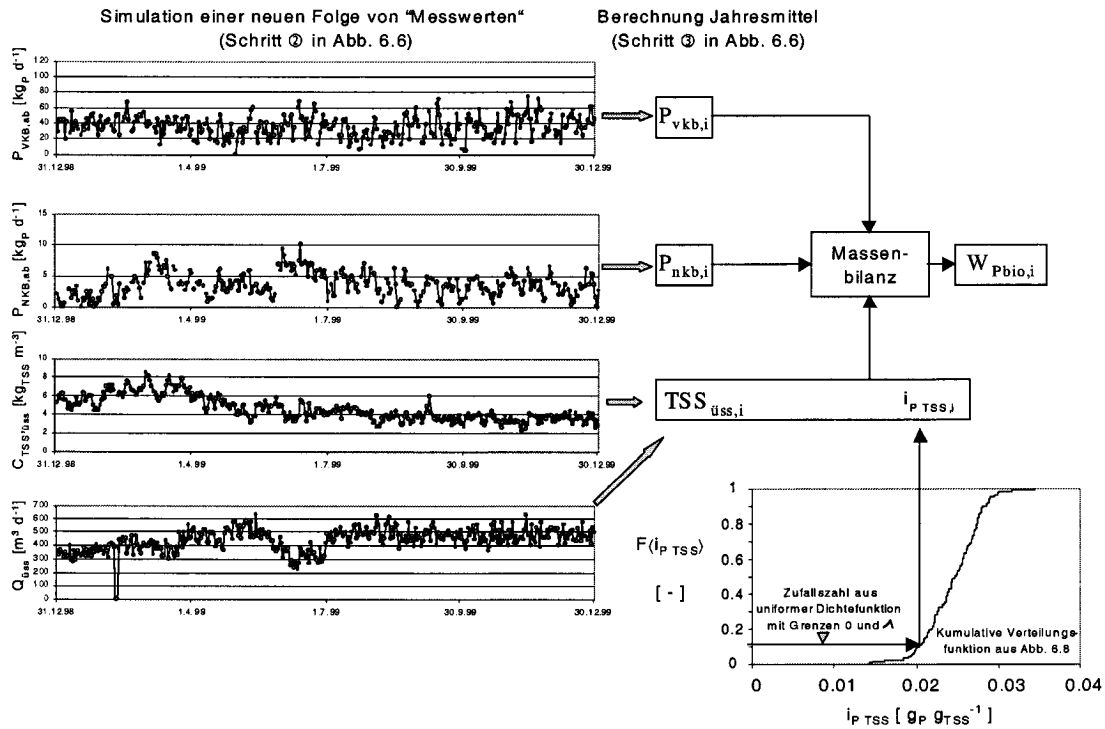


Abb. 6.9: Phosphorgehalt des Belebtschlammes  $i_{P, TSS}$  bei sieben Belebtschlammanlagen mit Simultanfällung.

- Aufgrund der unterschiedlichen Betriebsbedingungen der verschiedenen Anlagen und Messabweichungen ist die mit dem 95%-Vertrauensintervall quantifizierte Unsicherheit der Annahme gross (Abb. 6.8). Beim gewählten Ansatz zur Berechnung der Unsicherheit des angenommenen Phosphorgehaltes wurde die gesamte Messunsicherheit der einzelnen Messkampagnen mitberücksichtigt. Eine Reduktion dieser Unsicherheit könnte durch die Wahl eines Ansatzes mit Mittelwerten ( $\pm\sigma$  für die einzelnen Messkampagnen erzielt werden.

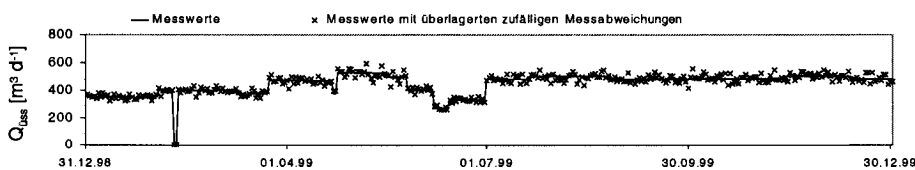
- Eine weitere prüfungswürdige Alternative zum gezeigten Ansatz wäre eine Modellierung des Phosphorgehaltes unter Einbezug der Betriebsbedingungen. Allerdings ist zu beachten, dass einzelne benötigte Messgrößen (z.B. TSS/CSB-Verhältnis des vorgeklärten Abwassers) in Routinedatensätzen selten verfügbar sind.

In einer stochastischen Simulation (Abb. 6.10) werden die Zeitreihenmodelle für die Messdaten und die Verteilungsfunktion für den nicht gemessenen Phosphorgehalt des Belebtschlammes  $i_{P,TSS}$  genutzt, um die kumulative Verteilungsfunktion des Widerspruchs  $F\langle W_{P_{Bio}} \rangle$  zu berechnen.



**Abb. 6.10:** Ablauf der stochastischen Simulation zur Berechnung der kumulativen Verteilungsfunktionen des Widerspruchs in der Phosphorbilanz über die biologische Stufe. Die Abbildung zeigt einen Simulationsschritt. Durch 10'000-fache Simulation der einzelnen In- und Outputzeitreihen wird die gesuchte Verteilungsfunktion  $F\langle W_{P_{Bio}} \rangle$  berechnet.

Den Phosphorfrachten im Zu- und Ablauf der biologischen Stufe und der TSS-Konzentration des Überschussschlammes wird das additive Komponentenmodell angepasst (siehe Kap. 5.1, Seite 101). Der Durchfluss des Überschussschlammes kann nicht mit dem additiven Modell abgebildet werden, wenn er manuell gesteuert wird. In der Simulation werden deshalb den Messungen Abweichungen überlagert, um die zufällige Unsicherheit zu berücksichtigen (Abb. 6.11). Die Größe der überlagerten Messabweichungen ist abhängig vom Messprinzip und wird aus der Fachliteratur abgeschätzt.



**Abb. 6.11:** Überlagerung zufälliger Messabweichungen auf eine manuell gesteuerte Messgröße (Bsp. Überschussschlammabzug, ARA Morgental 1999).

Fallbeispiel ARA Morgental (Material und Methoden siehe Anhang C.3)

Den Rohdaten der Phosphorbilanz über die biologische Stufe wurden additive Komponentenmodelle angepasst (Abb. 6.12 und Tab. 6.7).

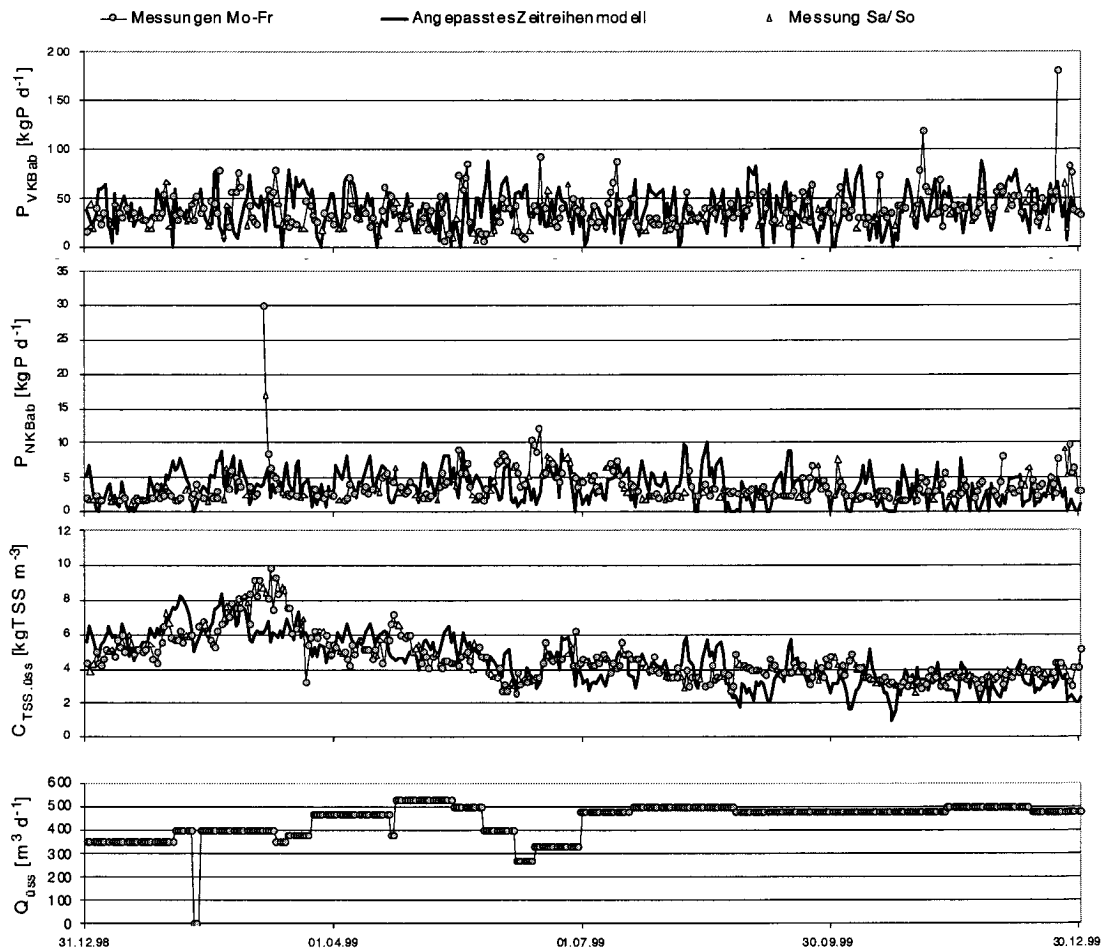


Abb. 6.12: Rohdaten und Zeitreihenmodelle der In- und Outputstoffflüsse der P-Bilanz über die biologische Stufe. Der Überschussschlammabzug erfolgte ab dem 17. März 1999 aus dem Belebungsbecken, vorher aus dem Rücklaufschlamm (ARA Morgental 1999).

Tab. 6.3: Geschätzte Parameter der Trend- und Zeitreihenmodelle für die Zu- und Ablaufphosphorfrachten der biologischen Stufe und die TSS-Konzentration des Überschussschlammes, ARA Morgental 1999 (Beschreibung der Modelle siehe Seite 101 ff.).

	Deterministisch						Stochastisch	
	Trend		Jahresgang		Wochengang		AR(1)-Modell	
	a <sub>1</sub>	b <sub>1</sub>	c <sub>1</sub>	c <sub>2</sub>	d <sub>1</sub>	d <sub>2</sub>	e <sub>1</sub>	σ <sub>u</sub>
	[kg d <sup>-1</sup> ] [kg m <sup>-3</sup> ]	[kg d <sup>-2</sup> ] [kg m <sup>-3</sup> d <sup>-1</sup> ]	[kg d <sup>-1</sup> ] [kg m <sup>-3</sup> ]	[kg d <sup>-1</sup> ] [kg m <sup>-3</sup> ]	[kg d <sup>-1</sup> ] [kg m <sup>-3</sup> ]	[kg d <sup>-1</sup> ] [kg m <sup>-3</sup> ]	[ - ]	[kg d <sup>-1</sup> ] [kg m <sup>-3</sup> ]
P <sub>VKBab</sub>	30.86	0.004	1.67	4.39	-4.82	2.64	0.30	16.02
P <sub>NKBab</sub>	3.50	0.001	0.63	-0.66	0.11	-0.13	0.55	2.02
C <sub>TSS<sub>üas</sub></sub>	6.19	-0.009	0.28	0.36	0.14	0.05	0.79	0.58

Bei den Phosphorfrachten im Zulauf bildet das Modell die Wochenganglinie während Trockenwetterphasen recht gut ab. Im Ablauf kann die Ganglinie mit dem gezeigten Modell noch nicht optimal abgebildet werden. Da die Regenereignisse die Schätzung der zufälligen Unsicherheit dominieren, weicht die simulierte Ganglinie während einzelner Perioden deutlich von den Messwerten ab. Eine verbesserte Abbildung der Regenperioden könnte eventuell durch die Anpassung von Moving Average-Modellen (Schlittgen und Streitberg, 1995), kombinierten ARMA-Modellen oder lognormalverteilten Noise-Modellen erzielt werden. Diese Alternativen wurden in der vorliegenden Arbeit noch nicht untersucht.

Die Phosphorfracht im Ablauf der Nachklärung und die TSS-Konzentration im Überschussschlamm zeigt keine deutliche Wochenganglinie, was aufgrund der stark dämpfenden Wirkung des Belebungsbeckens nicht erstaunt. Im Gegensatz zur Phosphorfracht im Ablauf der Vorkklärung ist bei diesen beiden Messgrößen die Autokorrelation mit Lag  $\tau=1d$  sehr stark ausgeprägt ( $P_{NK B_{ab}} : e_1 = 0.55$ ,  $C_{TSS_{ss}} : e_1 = 0.79$ ). Dieser Effekt ist auf die Speicherwirkung des Belebungsbeckens zurückzuführen.

Auf der ARA Morgental wird der Überschussschlammabzug  $Q_{\text{üss}}$  vom Anlagenpersonal manuell eingestellt. Basierend auf diesem Sollwert steuert eine magnetisch induktive Durchflussmessung die Laufzeit der Überschussschlammpumpe. In der stochastischen Simulation wird die Messgröße des Überschussschlammabflusses deshalb als Messwert mit einer überlagerten normalverteilten Zufallsabweichung abgebildet. Für die Größe der zufälligen Messunsicherheit wird aufgrund des Messprinzips der magnetisch induktiven Durchflussmessung angenommen, dass die Standardabweichung  $\sigma_i \pm 5\%$  des jeweiligen Messwertes  $Q_{\text{üss, mess } i}$  beträgt (VSA, 1999).

$$Q_{\text{üss, simuliert } i} = Q_{\text{üss, mess } i} + \underbrace{Z}_{\substack{\text{Standardnormal-} \\ \text{verteilte Zufallszahl}}} \cdot \sigma_i \quad \text{mit} \quad \frac{\sigma_i}{Q_{\text{üss, mess } i}} = 5\% \quad (6.17)$$

Mit den Zeitreihenmodellen und der kumulativen Verteilungsfunktion für den nicht gemessenen Phosphorgehalt des Belebtschlammes  $i_P, TSS$  wurde die in Abb. 6.10 gezeigte stochastische Simulation durchgeführt, um die Verteilungsfunktion des Widerspruchs zu berechnen. Die Ergebnisse der Simulationen zeigen, dass aufgrund der Verletzung des Testkriteriums aus Gl. 6.14 ( $P_{\text{oben}} = 0.004$ ) ein signifikant von Null abweichender Widerspruch  $\bar{W}_{P_{\text{bio}}} = -21.37 \text{ kgP d}^{-1}$  vorliegt (Abb. 6.13 und 6.14).

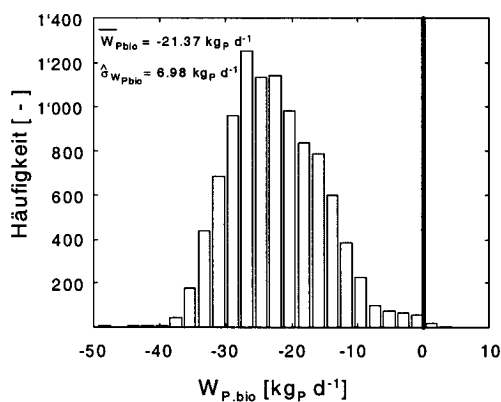


Abb. 6.13: Histogramm  $W_{P_{\text{bio}}}$  (ARA Morgental 1999, 10'000 Simulationen).

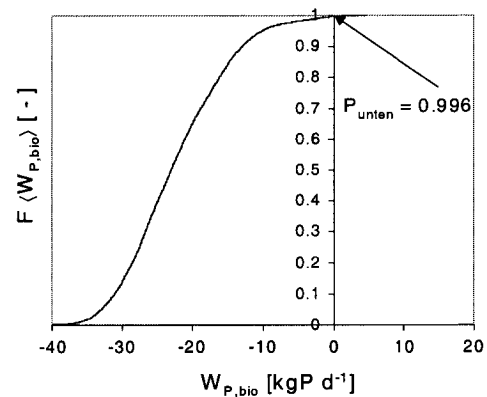
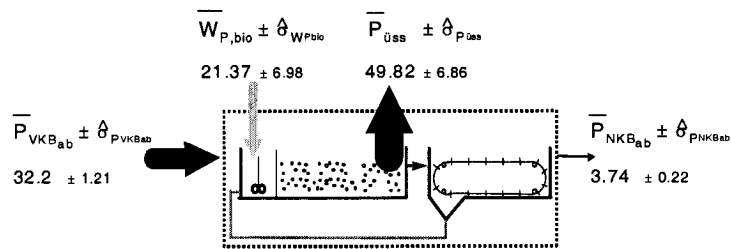


Abb. 6.14: Kumulative Verteilungsfunktion  $F\langle W_{P_{\text{bio}}}\rangle$

Aus der stochastischen Simulation wurden neben den mittleren Stoffflüssen auch die Standardabweichungen zur Beschreibung der zufälligen Unsicherheit gewonnen (Abb. 6.15). Die Abhängigkeit der Unsicherheit des Widerspruchs von der Variabilität der einzelnen In- und Outputfrachten kann mit einer linearen Fehlerfortpflanzungsrechnung aufgezeigt werden (Gl. 6.18). Mit der Näherungsformel der Fehlerfortpflanzung für Produkte von Zufallsvariablen (Gl. 3.26) wurde die Varianz der Phosphorfracht im Überschussschlamm in die Varianzanteile der TSS-Fracht und des  $i_{P, TSS}$ -Gehaltes zerlegt (Gl. 6.19,  $\hat{\sigma}_{i_{P, TSS}}^2$  siehe Abb. 6.8).



**Abb. 6.15:** Mittlere jährliche Phosphorstoffflüsse  $\pm$ Standardabweichung [ $kgP d^{-1}$ ] P-Bilanz biologische Stufe (ARA Morgental 1999).

$$\hat{\sigma}_{W_{PBio}}^2 = \hat{\sigma}_{P_{VK,ab}}^2 + \hat{\sigma}_{P_{ü,ss}}^2 + \hat{\sigma}_{P_{NK,ab}}^2 \quad (6.18)$$

$$\hat{\sigma}_{P_{ü,ss}}^2 \approx i_{P, TSS}^2 \cdot \hat{\sigma}_{TSS_{ü,ss}}^2 + TSS_{ü,ss}^2 \cdot \hat{\sigma}_{i_{P, TSS}}^2 \quad (6.19)$$

$$\hat{\sigma}_{W_{PBio}}^2 \approx \hat{\sigma}_{P_{VK,ab}}^2 + i_{P, TSS}^2 \cdot \hat{\sigma}_{TSS_{ü,ss}}^2 + TSS_{ü,ss}^2 \cdot \hat{\sigma}_{i_{P, TSS}}^2 + \hat{\sigma}_{P_{NK,ab}}^2 \quad (6.20)$$

$$6.98^2 \approx \underbrace{1.21^2}_{3.0\%} + \underbrace{0.0244^2 \cdot 75.2^2}_{6.9\%} + \underbrace{2036.2^2 \cdot 1.0432 \cdot 10^{-5}}_{88.7\%} + \underbrace{0.22^2}_{0.2\%} \quad (6.21)$$

$$48.72 \approx 48.13 \quad [kgP^2 d^{-2}] \quad \text{Kontrolle der Approximation}^3 \quad (6.22)$$

Die Fehlerfortpflanzungsrechnung zeigt für das Fallbeispiel, dass die Varianz des angenommenen  $i_{P, TSS}$ -Wertes mit 88.7% den grössten Anteil zur Varianz des Widerspruchs beiträgt. Die grosse Varianz des angenommenen Phosphorgehaltes führt dazu, dass trotz einem signifikant von Null abweichenden Widerspruch die Möglichkeiten zur Identifizierung systematischer Messabweichungen eingeschränkt sind. Aus der kumulativen Verteilungsfunktion des Widerspruchs kann berechnet werden, dass Widersprüche auf dem 5%-Signifikanzniveau erst identifizierbar sind, wenn sie mehr als  $\pm 28\%$  der abgezogenen Phosphorfracht im Überschussschlamm resp.  $\pm 43.3\%$  der Zulaufphosphorfracht betragen. Es ist jedoch zu beachten, dass die Phosphorbilanz über die biologische Stufe in der Kombination mit anderen Bilanzen auch bei nicht gemessenen  $i_{P, TSS}$ -Werten für die Routinedatenkontrolle wertvolle Information liefert (siehe Kap. 6.2.8).

<sup>3</sup>Die mit den Varianzen der einzelnen Terme und der Näherungsformel berechnete Varianz des Widerspruchs entspricht 98.8% des Wertes aus der 10'000-fachen Simulation der Massenbilanz (Gl. 6.21). Dies bestätigt die Anwendbarkeit der Linearisierung.

Da die Identifizierungsmöglichkeiten der P-Bilanz über die biologische Stufe vor allem von verfügbaren  $i_{P, TSS}$ -Analysen abhängen, resultieren folgende Fragestellungen:

- Wie stark kann die Standardabweichung auf dem mittleren jährlichen Widerspruch  $W_{P,bio}$  durch mehrfache  $i_{P, TSS}$ -Analysen reduziert werden?
- Wie verändern sich die Möglichkeiten zur Identifizierung systematischer Messabweichungen bei einem verminderten Messaufwand der Frachten im Zu- und Ablauf der biologischen Stufe?

Zur Beantwortung der erste Frage muss untersucht werden, wie die Unsicherheit des  $i_{P, TSS}$ -Wertes von der Analysenanzahl abhängt. Für die stochastische Simulation wird der mittlere Phosphorgehalt  $\bar{i}_{P, TSS}$  und dessen Varianz  $\hat{\sigma}_{i_{P, TSS}}^2$  während der Bilanzierungsperiode benötigt. Dadurch ist eine Normalverteilung definiert, welche bei vorhandenen Messwerten anstelle der kumulativen Verteilungsfunktion in Abb. 6.10 zur Beschreibung der Unsicherheit des Phosphorgehaltes genutzt wird. Der mittlere Phosphorgehalt  $\bar{i}_{P, TSS}$  und die Varianz der Einzelwerte  $\hat{\sigma}_{i_{P, TSS}}^2$  lassen sich aus den Daten schätzen.

$$\bar{i}_{P, TSS} = \sum_{i=1}^n i_{P, TSS i} \quad (6.23)$$

$$\hat{\sigma}_{i_{P, TSS}}^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (i_{P, TSS i} - \bar{i}_{P, TSS})^2 \quad (6.24)$$

Die für die Simulation gesuchte Varianz des Mittelwertes  $\hat{\sigma}_{\bar{i}_{P, TSS}}^2$  (Gl. 6.25) wird aus der Varianz der Einzelwerte berechnet (Gl. 6.24).

$$\hat{\sigma}_{\bar{i}_{P, TSS}}^2 = \frac{1}{n} \hat{\sigma}_{i_{P, TSS}}^2 \quad (6.25)$$

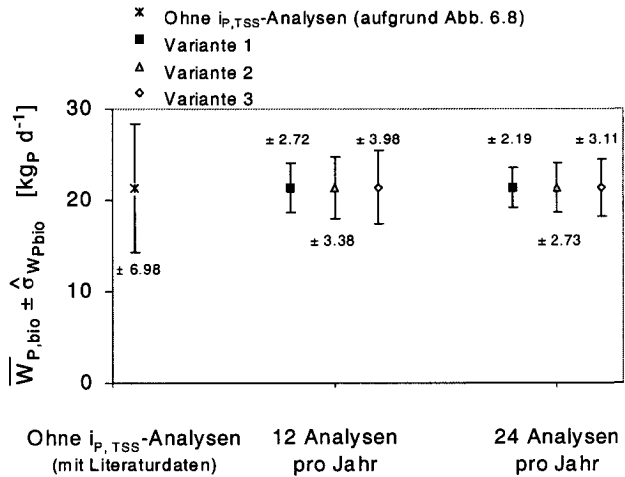
$$\bar{i}_{P, TSS} \pm \underbrace{q_{0.975}^{t_{n-1}} \cdot \sqrt{\hat{\sigma}_{i_{P, TSS}}^2}}_{95\text{-Vertrauensintervall}} \quad (6.26)$$

In Tab. 6.4 wurde für zwei verschiedene Messkampagnen (Dauer  $\approx 2$  Monate) die 95%-Vertrauensintervalle der mittleren Phosphorgehalte  $\bar{i}_{P, TSS}$  des Belebtschlammes berechnet (Purtschert und Bühler, 1993; Koch, 2002). Bei beiden Anlagen wurden zwei unterschiedlich betriebene Parallelstrassen beprobt.

**Tab. 6.4:** Varianzen und 95%-Vertrauensintervalle des Phosphorgehaltes  $i_{P, TSS}$  von Belebtschlamm bei zwei verschiedenen Messkampagnen.

		Varianz		Anzahl Werte	Mess- periode	Mittelwert mit 95%-Vertrauensintervall	
		$\hat{\sigma}_{i_{P, TSS}}^2$ [ $g_P^2 g_{TSS}^{-2}$ ]	$\hat{\sigma}_{i_{P, TSS}}^2$ [ $g_P^2 g_{TSS}^{-2}$ ]			$\bar{i}_{P, TSS}$ [ $g_P g_{TSS}^{-1}$ ]	[ % ]
Ergolz 1	BB 1	$7.614 \cdot 10^{-6}$	$9.518 \cdot 10^{-7}$	8	51	$0.0224 - 0.0247 - 0.0270$	$\pm 9.3$
	BB 2/3	$8.049 \cdot 10^{-6}$	$1.006 \cdot 10^{-6}$	8	51	$0.0217 - 0.0241 - 0.0265$	$\pm 9.8$
Glatt	BB 2	$9.183 \cdot 10^{-6}$	$5.739 \cdot 10^{-7}$	16	53	$0.0235 - 0.0251 - 0.0267$	$\pm 6.4$
	BB 4	$1.42 \cdot 10^{-5}$	$8.875 \cdot 10^{-7}$	16	53	$0.0239 - 0.0259 - 0.0279$	$\pm 7.8$
Mittel		$9.762 \cdot 10^{-6}$					

Durch die Mehrfachanalysen kann die zufällige Unsicherheit auf dem Phosphorgehalt des Belebtschlammes erheblich eingeschränkt werden. Die Breite des 95%-Vertrauensintervalls auf dem mittleren Phosphorgehalt  $\bar{i}_{P, TSS}$  beträgt in Tab. 6.4 noch 24-40% der angenommenen Breite bei fehlenden Messwerten (siehe Abb. 6.8). Um die Auswirkungen der Analysenzahl auf die Standardabweichung des Widerspruchs  $\hat{\sigma}_{W_{P, bio}}$  zu analysieren, wurde die aus Tab. 6.4 abgeleitete Varianz des Phosphorgehaltes von Belebtschlamm  $\hat{\sigma}_{i_{P, TSS}}^2 = 9.762 \cdot 10^{-6} \text{ gP}^2 \text{ gTSS}^{-2}$  als Grundlage für die stochastische Simulation des Fallbeispiels der ARA Morgental genutzt (Abb. 6.10). Für unterschiedliche Anzahl  $i_{P, TSS}$ -Analysen pro Jahr wurde mit Gl. 6.25 die Varianz auf dem mittleren Phosphorgehalt  $\bar{i}_{P, TSS}$  berechnet (Tab. 6.5). Diese Varianz wurde in der stochastischen Simulation zur Erzeugung einer normalverteilten Zufallszahl für den mittleren jährlichen Phosphorgehalt  $\bar{i}_{P, TSS}$  genutzt. Der Erwartungswert der Normalverteilung betrug bei allen in Abb. 6.16 dargestellten Varianten  $0.0244 \text{ gP gTSS}$ .



**Abb. 6.16:** Standardabweichungen des Widerspruchs  $\hat{\sigma}_{W_{P, bio}}$  für unterschiedliche Anzahl Analysen des Phosphorgehaltes im Belebtschlamm  $i_{P, TSS}$  (Fallbeispiel ARA Morgental, 1999).

**Tab. 6.5:** Standardabweichungen des Widerspruch der Phosphorbilanz über die biologische Stufe  $\hat{\sigma}_{W_{P, bio}}^2$  in Funktion unterschiedlicher Anzahl  $i_{P, TSS}$ -Analysen pro Jahr (Fallbeispiel ARA Morgental, 1999). Angenommene Varianz des Phosphorgehaltes  $\hat{\sigma}_{i_{P, TSS}}^2$  aufgrund Tab. 6.4.

	Variante 1	Variante 2	Variante 3
$\hat{\sigma}_{i_{P, TSS}}^2$ [ $\text{gP}^2 \text{ gTSS}^{-2}$ ]	$9.762 \cdot 10^{-6}$	$1.952 \cdot 10^{-5}$	$2.929 \cdot 10^{-5}$

n [Analysen pro Jahr]	$\hat{\sigma}_{i_{P, TSS}}^2$	$\hat{\sigma}_{W_{P, bio}}$	$\hat{\sigma}_{i_{P, TSS}}^2$	$\hat{\sigma}_{W_{P, bio}}$	$\hat{\sigma}_{i_{P, TSS}}^2$	$\hat{\sigma}_{W_{P, bio}}$
	[ $\text{gP}^2 \text{ gTSS}^{-2}$ ]	[ $\text{kgP d}^{-1}$ ]	[ $\text{gP}^2 \text{ gTSS}^{-2}$ ]	[ $\text{kgP d}^{-1}$ ]	[ $\text{gP}^2 \text{ gTSS}^{-2}$ ]	[ $\text{kgP d}^{-1}$ ]
12	$8.135 \cdot 10^{-7}$	$\pm 2.72$	$1.627 \cdot 10^{-6}$	$\pm 3.38$	$2.441 \cdot 10^{-6}$	$\pm 3.98$
24	$4.068 \cdot 10^{-7}$	$\pm 2.19$	$8.133 \cdot 10^{-7}$	$\pm 2.73$	$1.22 \cdot 10^{-6}$	$\pm 3.11$

Ohne  $i_{P, TSS}$ -Analysen (=Basierend auf Verteilungsfunktion in Abb. 6.8):  $\hat{\sigma}_{W_{P, bio}} = \pm 6.98 \text{ kgPd}^{-1}$

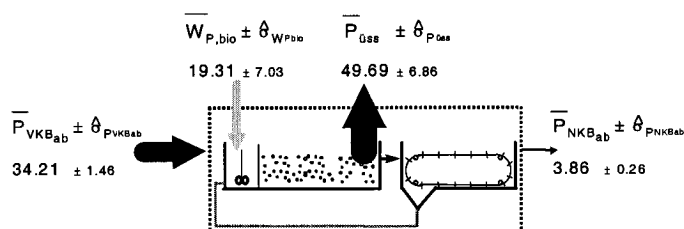


Es ist zu beachten, dass die aus Tab. 6.4 abgeleitete Varianz des Phosphorgehaltes  $\hat{\sigma}_{i_{P,TSS}}^2$  auf zweimonatigen Messkampagnen basiert, welche beide gegen Jahresende durchgeführt wurden. Bei der Betrachtung von Jahresbilanzen kann diese Varianz des Phosphorgehaltes infolge des erhöhten P/CSB-Verhältnis in den Sommermonaten (CSB-Abbau im Kanal, Sommerferien) grösser sein als das in Tab. 6.4 berechnete Mittel. Da keine Jahresdatensätze für den Phosphorgehalt im Belebtschlamm verfügbar waren, wurden im Rechenbeispiel auch zwei Varianten mit doppelter und dreifacher Varianz der Variante 1 betrachtet (Abb. 6.16 und Tab. 6.5).

- ▶ Durch monatliche Analysen des Phosphorgehaltes des Belebtschlammes kann die Standardabweichung des Widerspruchs der Phosphorbilanz je nach Variante um den Faktor 2.6 bis 1.8 reduziert werden (Abb. 6.16 und Tab. 6.5). Die damit identifizierbaren Widersprüche entsprechen noch  $\pm 16.9$  bis  $\pm 24.7\%$  der Phosphorfracht im Zulauf zur Biologie. Dies zeigt, dass die Macht zur Identifizierung systematischer Messabweichungen durch die monatlichen Phosphoranalysen des Belebtschlammes wesentlich gesteigert werden kann.
- ▶ Der erhöhte Messaufwand von 24  $i_{P,TSS}$ -Analysen pro Jahr führt zu identifizierbaren Widersprüchen von  $\pm 13.6$  bis  $\pm 19.3\%$  der Phosphorfracht im Zulauf zur Biologie. Die im Vergleich zu monatlichen Analysen nur geringe Verminderung der Standardabweichung des Widerspruchs  $\hat{\sigma}_{W_{P,bio}}$  ist darauf zurückzuführen, dass die Varianz des mittleren Phosphorgehaltes  $i_{P,TSS}$  mit dem Faktor  $1/n$  nur langsam abnimmt.
- ▶ Das Variantenstudium für die zugrundeliegende Varianz des  $i_{P,TSS}$ -Gehaltes zeigt, dass auch bei dreifach erhöhten Werten (Variante 3) die identifizierbaren Widersprüche deutlich reduziert werden. Die Variabilität des Phosphorgehaltes im Jahresverlauf sollte weiter untersucht werden, um den Entwurf von Messkampagnen mit der gezeigten Methodik zu optimieren.

Für Anlagen mit einer Ausbaugröße von 10'000 bis 50'000 EW schlägt das BUWAL (1996) in seiner Wegleitung zur Kontrolle von Abwasserreinigungsanlagen 2 Analysen pro Woche im Zu- und Ablauf der biologischen Stufe vor. Um zu untersuchen, wie sich dieser Messaufwand auf die Macht zur Identifizierung systematischer Abweichungen auswirkt, wurde vom vorliegenden Datensatz (= 318 Analysen pro Jahr im Zu- und Ablauf) nur

zwei Werte pro Woche für die Anpassung des Zeitreihenmodelles verwendet. Auf dieser Datengrundlage konnte keine Wochenganglinie mehr identifiziert werden. Der stochastische Anteil des Komponentenmodelles (Gl. 5.2, Seite 101) enthält auch keinen autoregressiven Modellterm mehr. Durch die stochastische Simulation wurden wiederum die mittleren Stoffflüsse und ihre Standardabweichungen berechnet (Abb. 6.17).



**Abb. 6.17:** Mittlere jährliche Phosphorstoffflüsse  $\pm$ Standardabweichung [ $kgP d^{-1}$ ] P-Bilanz biologische Stufe bei 2 Messungen pro Woche im Zu- und Ablauf (ARA Morgental 1999).

- Der verringerte Messaufwand von 2 Analysen pro Woche führt zu einer 20% höheren Standardabweichung auf dem Zulaufphosphorfluss. Dies führt jedoch nur zu einer geringen Vergrößerung der Standardabweichung des Widerspruchs, da die Unsicherheit des Widerspruches immer noch von der Varianz des Phosphorgehaltes im Belebtschlamm  $i_{P, TSS}$  dominiert wird. Im Vergleich zu den fast täglichen Analysen muss durch den reduzierten Messaufwand nur eine kleine Verminderung der Identifizierungsmöglichkeiten systematischer Abweichungen in Kauf genommen werden. Es ist allerdings zu beachten, dass bei anderen relevanten Schätzwerten als Jahresmittel (z.B. Monatsmittel) eine Reduktion des Messaufwandes zu einer beträchtlichen Erhöhung der zufälligen Unsicherheit führen kann. Mit Hilfe von stochastischen Simulationen lässt sich die Unsicherheit von beliebigen Schätzwerten quantifizieren (siehe auch Kap. 5).

### 6.2.3 P-Bilanz Gesamtanlage

Die Phosphorbilanz um die Gesamtanlage (Abb. 6.18) dient vor allem der Kontrolle von Messabweichungen auf den Stoffflüssen im Rohabwasser und im Abgabeschlamm. Bei Anlagen mit erhöhter Phosphorelimination in der biologischen Stufe ist der Phosphorstofffluss im Ablauf der Anlage wesentlich geringer als die Stoffflüsse im Rohabwasser und im Abgabeschlamm. Diese Massenbilanz (Gl. 6.27) ist aus zwei Gründen sehr wertvoll. Liegen im Rohabwasser Messungen

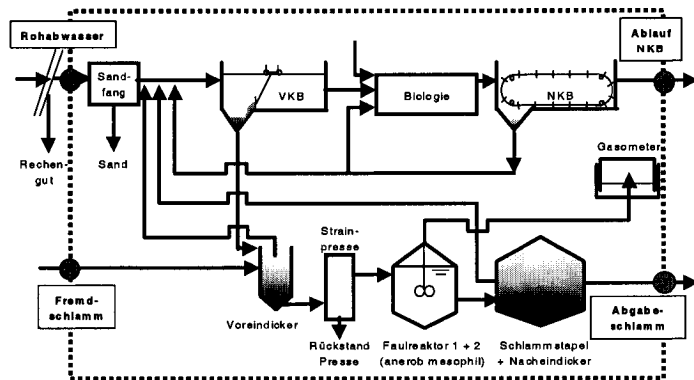


Abb. 6.18: Stoffflüsse der P-Bilanz Gesamtanlage.

vor und ist der Input von Fremdschlamm vernachlässigbar, so ist diese Bilanz alleine mit Messdaten redundant formulierbar. Zusätzlich wird mit dieser Bilanz der für die Betriebskosten wichtige Stofffluss des Abgabeschlammes und die Abwasserdurchflussmessung kontrolliert. In Kombination mit einer Eisenbilanz um die Gesamtanlage gewinnt diese Bilanz für die Kontrolle dieser Stoffflüsse zusätzlich an Gewicht (siehe Kap. 6.2.8).

$$\begin{aligned}
 W_{P, ges} = & \frac{\sum_{i=1}^{365} Q_{roh, i} \cdot C_{P_{roh, i}}}{365} + C_{TS_{fremd}} \cdot i_{P, TS_{fremd}} \cdot \frac{\sum_{i=1}^{n_{fremd}} Q_{fremd, i}}{365} \\
 & - \frac{\sum_{i=1}^{n_{AS}} Q_{AS, i} \cdot C_{TS_{AS, i}} \cdot i_{P, TS_{AS, i}}}{365} \\
 & - \frac{\sum_{i=1}^{365} (Q_{roh, i} + Q_{fremd, i} - Q_{AS, i}) \cdot C_{PNKBab, i}}{365}
 \end{aligned} \quad (6.27)$$

Der Outputfluss aufgrund der entsorgten Rückstände einer Strainpresse vor der Faulung kann vernachlässigt werden. Messdaten auf der ARA Opfikon (Binggeli und Kellerhals, 1996) zeigen, dass dieser Output 0.5-1.5% der Phosphorfracht im Rohabwasser beträgt. Die in Gl. 6.27 getroffene Annahme des stationären Zustandes bei der Betrachtung von Jahresbilanzen muss infolge der häufig grossen Aufenthaltszeiten für Phosphor in der Gesamtanlage genauer betrachtet werden. Die Aufenthaltszeit von Phosphor in der Gesamtanlage  $\theta_{P, ges}$  ergibt sich aus den Aufenthaltszeiten in der biologischen Stufe  $\theta_{P, bio}$  und der Faulung  $\theta_{P, faul}$  (Gl. 6.28).

$$\theta_{P, ges} = \theta_{P, bio} + \theta_{P, faul} + \theta_{P, Stapel} + \theta_{P, Eindicker} \quad [d] \quad (6.28)$$

Für die Aufenthaltszeit in der Biologie wird das Schlammalter  $\theta_X$  eingesetzt. Im Faulreaktor entspricht die Aufenthaltszeit für Phosphor der hydraulischen Aufenthaltszeit  $\theta_h$ . Die Aufenthaltszeit für Phosphor im Stapel kann nach Gl. 6.29 berechnet werden<sup>4</sup>.

<sup>4</sup>Gilt auch für Eindicker.

$$\theta_{P, Stapel} = \frac{\bar{L}_{P, Stapel}}{\bar{P}_{Stapel, ab}} \left[ \frac{kgP}{kgP d^{-1}} \right] \quad (6.29)$$

$\bar{L}_{P, Stapel}$  = Mittleres Phosphorlager im Stapel (betrachtet über ein Jahr) [kgP]

$\bar{P}_{Stapel, ab}$  = Mittlerer täglicher Phosphoroutput (betrachtet über ein Jahr) [kgP d<sup>-1</sup>]

Für vier kommunale Anlagen mit anaerob mesophiler Faulung wurde die Aufenthaltszeit für Phosphor in der Gesamtanlage  $\theta_{P, ges}$  berechnet (Tab. 6.6). Infolge der für einen Austrag des Klärschlammes in die Landwirtschaft dimensionierten Schlammstapel sind die berechneten Aufenthaltszeiten gross.

**Tab. 6.6:** Aufenthaltszeit von Phosphor  $\theta_{P, ges}$  in vier kommunalen Schweizer Kläranlagen mit anaerob mesophiler Faulung.

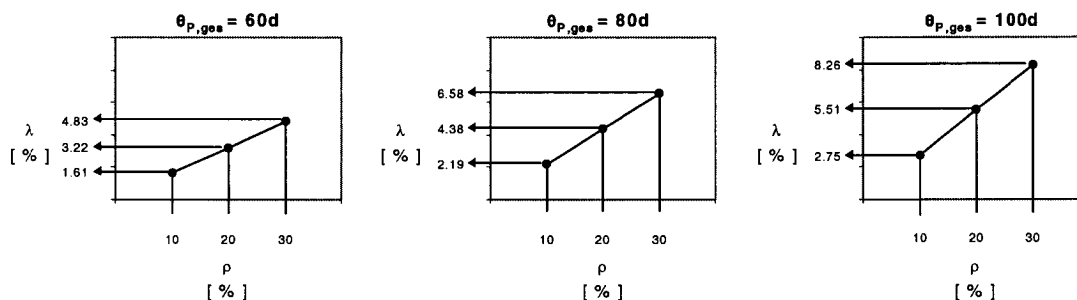
Datenjahr	Hausen am Albis 1995	Bassersdorf 1997	Pfäffikon 1996	Morgental 1999
$\theta_{P, ges}$ [d]	105	88	74	78

Um abzuschätzen, ob die Veränderung der Phosphormasse im System bei Jahresbilanzen vernachlässigbar ist, wird der Modellfehler  $\lambda$  eingeführt (Gl. 6.30). Er stellt das Verhältnis zwischen der vernachlässigten Veränderung der Phosphormasse im System  $\Delta_P$  und den über die Bilanzierungszeit eines Jahres summierten Outputfrachten dar.

$$\lambda = \frac{\Delta_P}{\sum_{i=1}^{365} P_{NKB_{ab, i}} + \sum_{i=1}^{n_{AS}} P_{AS, i}} \quad [\% \text{ der Outputfracht}] \quad (6.30)$$

In Abb. 6.19 ist der entstehende Modellfehler  $\lambda$  bei unterschiedlichen relativen Veränderungen  $\varphi$  (Gl. 6.31) der Phosphormasse in der Gesamtanlage und unterschiedlichen Aufenthaltszeiten  $\theta_{P, ges}$  dargestellt.

$$\varphi = \frac{\Delta_P}{\text{Phosphormasse im System bei Bilanzierungsbeginn}} \quad [\%] \quad (6.31)$$



**Abb. 6.19:** Modellfehler  $\lambda$  infolge Vernachlässigung der Akkumulation als Funktion der relativen Veränderung der Phosphormasse in der Gesamtanlage  $\varphi$  und der Aufenthaltszeit für Phosphor im System  $\theta_{P, ges}$ .

- ▶ Abb. 6.19 zeigt, dass für eine angenommene relative Veränderung der Phosphormasse im System von 10 bis 30% und Aufenthaltszeiten zwischen 60 und 100 Tagen ein Modellfehler zwischen 1.6% und 8.3% resultiert. Während des Jahres verändert sich die Phosphormasse im System. Werden jedoch Kalenderjahre analysiert und die Faulung kontinuierlich betrieben, so entsprechen 30% Veränderung der Phosphormasse im System einer Extremvariante.
- ▶ Da eine Quantifizierung der Akkumulation in der Faulung mit Routinedaten zu grossen Unsicherheiten führt, sollte bei sehr grossen Aufenthaltszeiten eine Ausdehnung der Bilanzierungszeit auf zwei Jahre in Erwägung gezogen werden.

Die kumulative Verteilungsfunktion des Widerspruchs  $F\langle W_{P, ges} \rangle$  wird wie bei der Phosphorbilanz über Biologie und Nachklärung durch die stochastische Simulation berechnet (Abb. 6.20). Den Phosphorfrachten im Rohabwasser und im Ablauf der Nachklärung wird das additive Zeitreihenmodell (Gl. 5.2, Seite 101) angepasst.

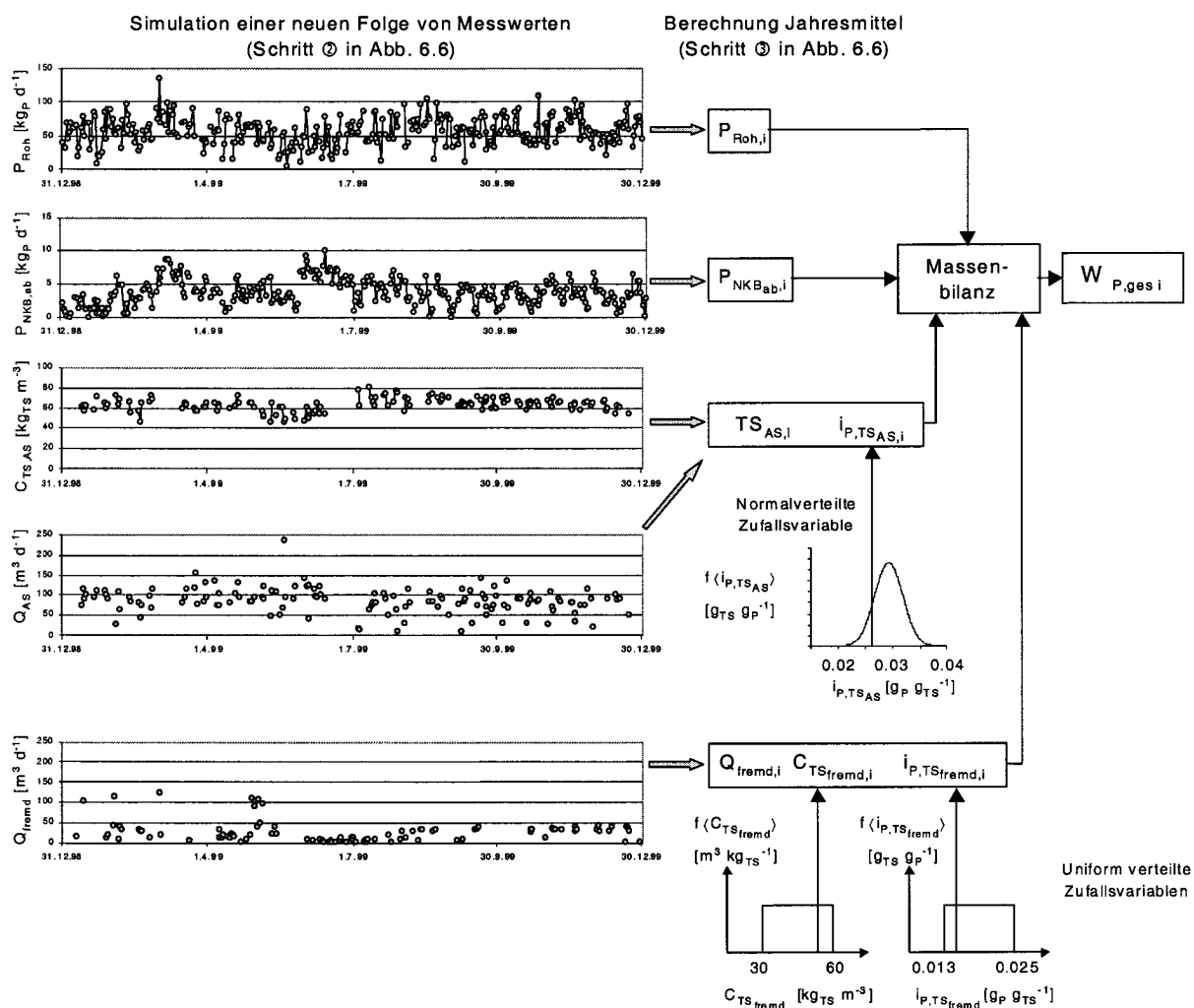


Abb. 6.20: Ablauf eines Simulationsschrittes zur Berechnung des Widerspruchs  $W_{P, ges i}$ . Die kumulative Verteilungsfunktion des Widerspruchs der Phosphorbilanz Gesamtanlage  $F\langle W_{P, ges} \rangle$  wird durch 10'000 wiederholte Simulationsschritte berechnet.

Der Durchfluss des Abgabeschlammes folgt keiner periodischen Ganglinie, da er abhängig ist von der manuellen Steuerung durch das Anlagenpersonal. Analog zum Überschussschlammabzug (Abb. 6.11) wird dieser Messgrösse zur Abbildung der zufälligen Messunsicherheit in der stochastischen Simulation kein Zeitreihenmodell angepasst. Den Messwerten werden direkt zufällige Abweichungen überlagert. Die Grösse dieser Abweichungen ist abhängig vom Messprinzip der Durchflussmessung.

Die TS-Konzentration im Abgabeschlamm<sup>5</sup> weist aufgrund der Speicherwirkung der Faulung eine periodische Ganglinie auf (siehe Fallbeispiel ARA Morgental, Abb. 6.25). Den Rohdaten wird deshalb ebenfalls das additive Zeitreihenmodell (Gl. 5.2) ohne Wochenganglinie und autoregressiven Term angepasst.

Der Phosphorgehalt im Abgabeschlamm  $i_{P, TS_{AS}}$  wird in der stochastischen Simulation als normalverteilte Zufallsvariable abgebildet (Abb. 6.20). Als Schätzung für den Erwartungswert  $\mu$  wird das arithmetische Mittel  $\bar{i}_{P, TS_{AS}}$  berechnet (Gl. 6.32).

$$\bar{i}_{P, TS_{AS}} = \frac{1}{n_{AS}} \sum_{i=1}^{n_{AS}} i_{P, TS_{AS}, i} \quad (6.32)$$

Bei der Berechnung der gesuchten Varianz des Phosphorgehaltes besteht das Problem, dass in einem Datenjahr meist nur wenige Abgabeschlammanalysen vorliegen. Gränicher (1994) zeigt, dass die Schätzung der Varianz aus Stichproben mit weniger als 4 Wiederholungen zu sehr grosser Unsicherheit auf dem Schätzwert führt. Eine andere Möglichkeit zur Bestimmung der Varianz des Phosphorgehaltes des Abgabeschlammes stellt die Anwendung eines Varianzanalysemodelles dar (Gl. 6.33, siehe auch Stahel 1995, Montgomery 2001). Dabei wird die gesuchte Varianz aus den Datensätzen mehrerer Datenjahre geschätzt (Gl. 6.35).

$$Y_{ij} = \mu + A_i + E_{ij} \quad (6.33)$$

- $i$  = Zählvariable der Datenjahre  $i = 1, 2, \dots, n$
- $j$  = Zählvariable der Wiederholung innerhalb der Datenjahre  $j = 1, 2, \dots, m$
- $\mu$  = Erwartungswert des  $i_{P, TS_{AS}}$ -Wertes
- $A_i$  = Abweichung des  $i$ -ten Jahresmittels vom Erwartungswert
- $E_{ij}$  = Zufällige Messabweichung
- $Y_{ij}$  = Einzelanalyse  $i_{P, TS_{AS}}$ -Wert ( $i$ -tes Datenjahr,  $j$ -te Wiederholung)

Die gesuchte Varianz (Gl. 6.35) entspricht dem sogenannten  $MS_E$  (mean square of error), welche aus den quadrierten Abweichungen der Einzelanalysen  $Y_{ij}$  von den Jahresmittelwerten  $\bar{Y}_i$  berechnet wird. In Abb. 6.21 bis 6.23 sind die Datensätze von drei kommunalen Abwasserreinigungsanlagen dargestellt.

$$\bar{Y}_i = \frac{1}{m} \sum_{j=1}^m Y_{ij} \quad (6.34)$$

$$\hat{\sigma}_{i_{P, TS_{AS}}}^2 = MS_E = \frac{1}{n \cdot (m - 1)} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m (Y_{ij} - \bar{Y}_i)^2 \quad (6.35)$$

<sup>5</sup>Die Messwerte entsprechen Trockenrückstand-Analysen TR. Nach Gujer (1999) wird angenommen, dass  $1 \%TR \approx 10 \text{ kg t}^{-1} \approx 10 \text{ kgTS m}^{-3}$  entspricht.

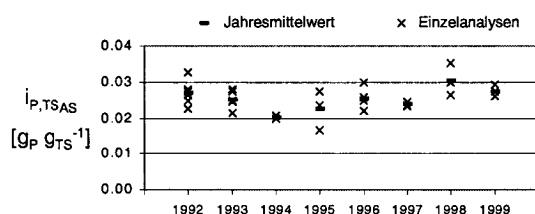


Abb. 6.21: Variabilität des Phosphorgehalts im Abgabeschlamm  $i_{P, TSAS}$  (ARA Bassersdorf).

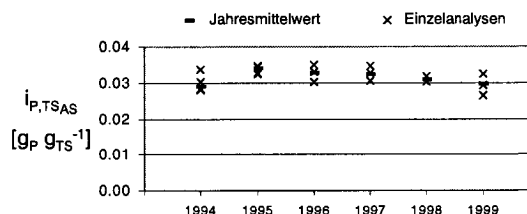


Abb. 6.22: Variabilität des Phosphorgehalts im Abgabeschlamm  $i_{P, TSAS}$  (ARA Pfäffikon).

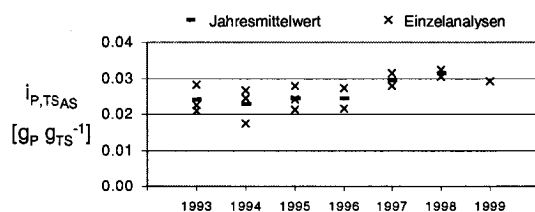


Abb. 6.23: Variabilität des Phosphorgehalts im Abgabeschlamm  $i_{P, TSAS}$  (ARA Morgental).

	$\hat{\sigma}_{i_{P, TSAS}}^2$ [ $g_P^2 g_{TS}^{-2}$ ]	$\bar{i}_{P, TSAS}$ [ $g_P g_{TS}^{-1}$ ]	$\frac{\sqrt{\hat{\sigma}_{i_{P, TSAS}}^2}}{\bar{i}_{P, TSAS}}$ [%]
Bassersdorf	$1.232 \cdot 10^{-5}$	0.0253	13.8
Pfäffikon	$5.228 \cdot 10^{-6}$	0.0311	7.4
Morgental	$1.226 \cdot 10^{-5}$	0.0261	13.4

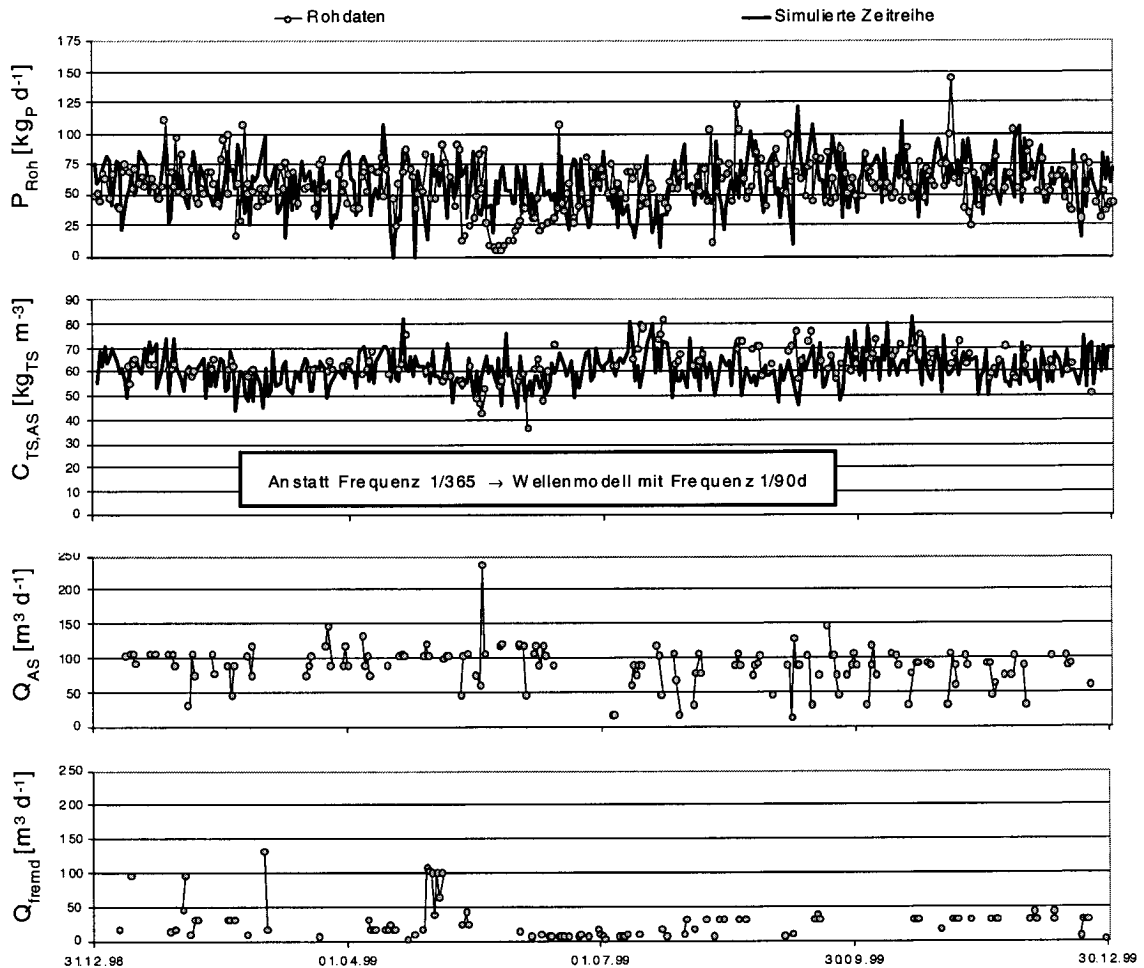
Abb. 6.24: Varianz des Phosphorgehaltes im Abgabeschlamm  $\hat{\sigma}_{i_{P, TSAS}}^2$ .

- Abb. 6.24 zeigt die berechneten Varianzen des Phosphorgehaltes im Abgabeschlamm bei den drei Anlagen. Die resultierenden Variationskoeffizienten  $CV$  betragen zwischen 7.4 und 13.8%. Beim folgenden Fallbeispiel der ARA Morgental erweist sich der Phosphorgehalt im Abgabeschlamm als zentrale Grösse für die Identifizierung systematischer Abweichungen mit der P-Bilanz über die Gesamtanlage. Deshalb sollte für einen optimalen experimentellen Entwurf die Varianz des Phosphorgehaltes im Abgabeschlamm bei weiteren Anlagen analysiert werden.

Die Beschreibung der Phosphorfracht im Fremdschlamm bedingt infolge der häufig nicht verfügbaren Konzentrationsanalysen Annahmen für fehlende Messgrößen. Die Unsicherheit dieser Annahmen wird in der stochastischen Simulation durch uniforme Verteilungsfunktionen abgebildet (Abb. 6.20). Die Wahl der Unter- und Obergrenzen dieser Dichtefunktionen erfolgt aufgrund von Literaturdaten oder Erfahrungswerten. Es ist zu beachten, dass mit der Wahl der uniformen Verteilungsfunktionen jeder Wert innerhalb des gewählten Intervalles in der Simulation die gleiche Wahrscheinlichkeit besitzt (siehe Seite 25).

**Fallbeispiel ARA Morgental**

Die verfügbaren Rohdaten der Phosphorbilanz über die Gesamtanlage des betrachteten Fallbeispiels der ARA Morgental im Jahr 1999 sind in Abb. 6.25 dargestellt. Für die P-Fracht im Ablauf der Nachklärung wurden die Rohdaten schon in Abb. 6.12 gezeigt.



**Abb. 6.25:** Rohdaten der Phosphorfracht im Rohabwasser, TS-Konzentration und Durchfluss im Abgabeschlamm und Fremdschlamm durchfluss (ARA Morgental 1999).

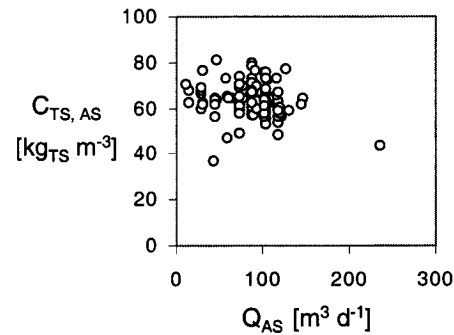
**Tab. 6.7:** Parameter der Trend- und Zeitreihenmodelle P-Fracht Rohabwasser und TS-Konzentration Abgabeschlamm, ARA Morgental 1999 (Modellparameter Seite 101).

	Deterministisch						Stochastisch	
	Trend		Jahresgang <sup>6</sup>		Wochengang		AR(1)-Modell	
	a <sub>1</sub>	b <sub>1</sub>	c <sub>1</sub>	c <sub>2</sub>	d <sub>1</sub>	d <sub>2</sub>	e <sub>1</sub>	σ <sub>u</sub>
	[kg d <sup>-1</sup> ]	[kg d <sup>-2</sup> ]	[kg d <sup>-1</sup> ]	[kg d <sup>-1</sup> ]	[kg d <sup>-1</sup> ]	[kg d <sup>-1</sup> ]	[ - ]	[kg d <sup>-1</sup> ]
	[kg m <sup>-3</sup> ]	[kg m <sup>-3</sup> d <sup>-1</sup> ]	[kg m <sup>-3</sup> ]	[kg m <sup>-3</sup> ]	[kg m <sup>-3</sup> ]	[kg m <sup>-3</sup> ]		[kg m <sup>-3</sup> ]
P <sub>Roh</sub>	56.01	0.011	-3.04	4.87	-4.25	3.19	0.277	18.51
C <sub>TSSAS</sub>	58.87	0.028	3.27	1.34	-	-	-	6.46

<sup>6</sup>Anstatt der Frequenz 1/365d wurde der TS-Konzentration im Abgabeschlamm ein Modell mit der Frequenz 1/90d angepasst.



Dem bis auf einzelne Ausnahmen täglich analysierten Phosphorstofffluss im Rohabwasser wurde das additive Komponentenmodell aus Gl. 5.2 angepasst. Die simulierte Zeitreihe zeigt während Trockenwetterphasen eine gute Anpassung an die Messwerte, wobei die Wochenganglinie deutlich erkennbar ist. Wie bei der Phosphorfracht im Ablauf der Vorklärung (Abb. 6.12) führen Regenereignisse zu deutlicheren Abweichungen vom angepassten Zeitreihenmodell (z.B. Regenperiode im Mai/Juni 1999). Die auf Seite 122 erwähnten alternativen Zeitreihenmodelle könnten auch bei der Phosphorfracht im Rohabwasser zu einer besseren Abbildung der Regenereignisse führen. An die TS-Konzentration im Abgabeschlamm wurde ebenfalls das additive Modell ohne Wochenganglinie und AR(1)-Modell angepasst (Abb. 6.25). Es zeigte sich eine ausgeprägte zyklische Schwankung mit einer Periode von 90 Tagen, welche im Komponentenmodell anstelle des Jahresgangtermes berücksichtigt wurde. Der Grund für diese Schwankung wird beim Betrieb der Schlammstapel vermutet, konnte jedoch nicht eindeutig eruiert werden. Der manuell gesteuerte Durchfluss des Abgabeschlammes folgt keiner periodischen Ganglinie. Zur Berücksichtigung der vorhandenen zufälligen Messabweichungen werden den Messwerten in der stochastischen Simulation zufällige Abweichungen von  $\pm 10\%$  des Messwertes überlagert (=95%-Vertrauensintervall). Die Annahme dieser zufälligen Unsicherheit basiert auf Genauigkeitsangaben von magnetisch induktiven Durchflussmessgeräten (VSA, 1999). Zwischen dem Durchfluss im Abgabeschlamm und der TS-Konzentration besteht keine signifikante Korrelation (Abb. 6.26). In der stochastischen Simulation werden diese beiden Messgrößen deshalb als unkorrelierte Zufallsvariablen abgebildet.



**Abb. 6.26:** Korrelation zwischen Durchfluss und TS-Konzentration im Abgabeschlamm (ARA Morgental 1999).

Der Phosphorgehalt im Abgabeschlamm  $i_{P, TS_{AS}} = 0.0292 [gP gTS^{-1}]$  wurde im gezeigten Fallbeispiel der ARA Morgental im Jahr 1999 nur einmal analysiert. Für die stochastische Simulation ist deshalb eine Schätzung der Varianz einer Einzelanalyse erforderlich. Diese Varianz  $\hat{\sigma}_{i_{P, TS_{AS}}}^2$  wurde durch die auf Seite 131 gezeigte Varianzanalyse aus den Datenjahren 1993 bis 1998 geschätzt (Abb. 6.23). Der Phosphorgehalt des Abgabeschlammes  $i_{P, TS_{AS}}$  wird in der stochastischen Simulation als normalverteilte Zufallsvariable mit Erwartungswert  $\mu = 0.0292 gP gTS^{-1}$  und der Varianz  $\sigma_{i_{P, TS_{AS}}}^2 = 1.226 \cdot 10^{-5} gP^2 gTS^{-2}$  modelliert.

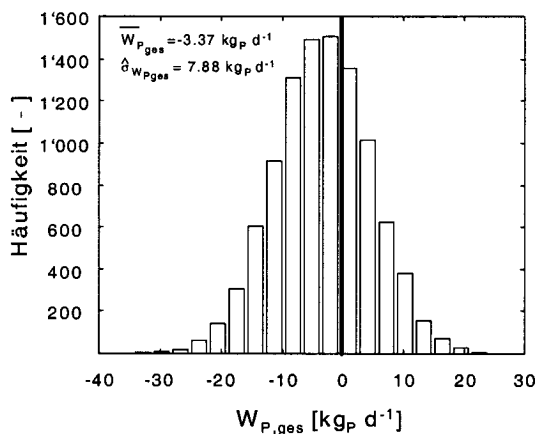
Vom Inputfluss des Fremdschlammes ist im betrachteten Fallbeispiel von Morgental nur der Durchfluss gemessen worden (Abb. 6.25). Dieser wird in der stochastischen Simulation mit den jeweiligen Messwerten und einer überlagerten zufälligen Messabweichungen von  $\pm 20\%$  des Messwertes modelliert (=95%-Vertrauensintervall). Die zufällige Unsicherheit wird grösser gewählt als beim Abgabeschlamm, da die Durchflussmessung des Fremdschlammes nicht auf der Anlage sondern durch verschiedene Fremdschlammlieferanten erfolgt. Zur Beschreibung der Phosphorfracht des Fremdschlammes müssen in der stochastischen Simulation für die Feststoffkonzentration  $C_{TS, fremd}$  und den Phosphorgehalt  $i_{P TS_{fremd}}$  Annahmen getroffen werden (Tab. 6.8). Ihre Unsicherheit wird in der stochastischen Simulation (Abb. 6.20) durch uniforme Verteilungsfunktionen abgebildet. Bei der Wahl der Bandbreiten wurde berücksichtigt, dass der angelieferte Fremdschlamm zum grössten Teil aus Frischschlamm einer anderen kommunalen Abwasserreinigungsanla-

ge besteht. Mit den gemessenen Phosphorgehalten von Frischschlammes bei zwei anderen Anlagen (Soerensen 1997, Voigtländer 1998) wurden die Unter- und Obergrenzen festgelegt (Tab. 6.8):

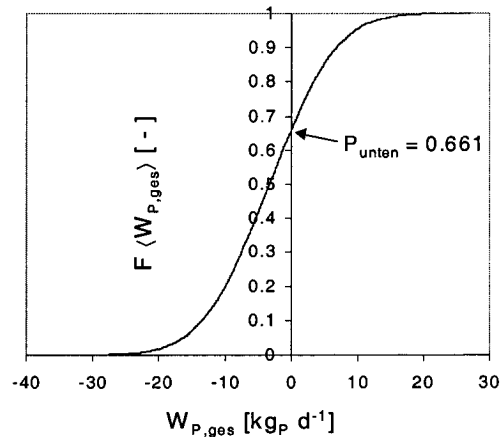
**Tab. 6.8:** Unter- und Obergrenzen der in der stochastischen Simulation (Abb. 6.20) mit uniform verteilten Zufallsvariablen modellierten TS-Konzentration  $C_{TS, fremd}$  und des Phosphorgehaltes im Fremdschlamm  $i_{P_{TS, fremd}}$ .

$C_{TS, fremd} [kgTS m^{-3}]$		$i_{P_{TS, fremd}} [gP gTS^{-1}]$	
Untergrenze	Obergrenze	Untergrenze	Obergrenze
30	50	0.013	0.025

Die stochastische Simulation (Abb. 6.20) zur Berechnung der kumulativen Verteilungsfunktion  $F\langle W_{P_{ges}} \rangle$  basiert auf den angepassten Zeitreihenmodellen, den Dichtefunktionen (Phosphorgehalte im Abgabe- und Fremdschlamm, TS-Konzentration Fremdschlamm) und der angenommenen zufälligen Unsicherheit der Durchflussmessungen. Aus den Simulationen (Wahrscheinlichkeit  $P_{unten} = 0.661$ ) resultiert ein nicht signifikant von Null abweichender mittlerer Widerspruch  $\bar{W} = -3.37 kgP d^{-1}$  (Abb. 6.27 und 6.28)



**Abb. 6.27:** Histogramm der Widersprüche P-Bilanz Gesamtanlage (10'000 Simulationen, ARA Morgental 1999).



**Abb. 6.28:** Kumulative Verteilungsfunktion  $F\langle W_{P_{ges}} \rangle$  der Widersprüche P-Bilanz Gesamtanlage.

- Trotz des kleinen Widerspruchs, sind die Identifizierungsmöglichkeiten systematischer Abweichungen mit der P-Bilanz über die Gesamtanlage eingeschränkt. Aus der kumulativen Verteilungsfunktion kann abgeleitet werden, dass systematische Abweichungen grösser als +/-27.1% der Rohabwasserfracht resp. +/-25% der P-Fracht im Abgabeschlamm sein müssen, um einen signifikant von Null abweichenden Widerspruch zu verursachen.

Um die Anteile der einzelnen Stoffflüsse an der Unsicherheit des Widerspruches zu vergleichen, wurden aus der stochastischen Simulation die mittleren jährlichen Stoffflüsse mit ihren Standardabweichungen berechnet (Abb. 6.8). Darauf basierend konnte mit einer Fehlerfortpflanzungsrechnung die einzelnen Varianzanteile des Widerspruches analysiert werden (Gl. 6.36).

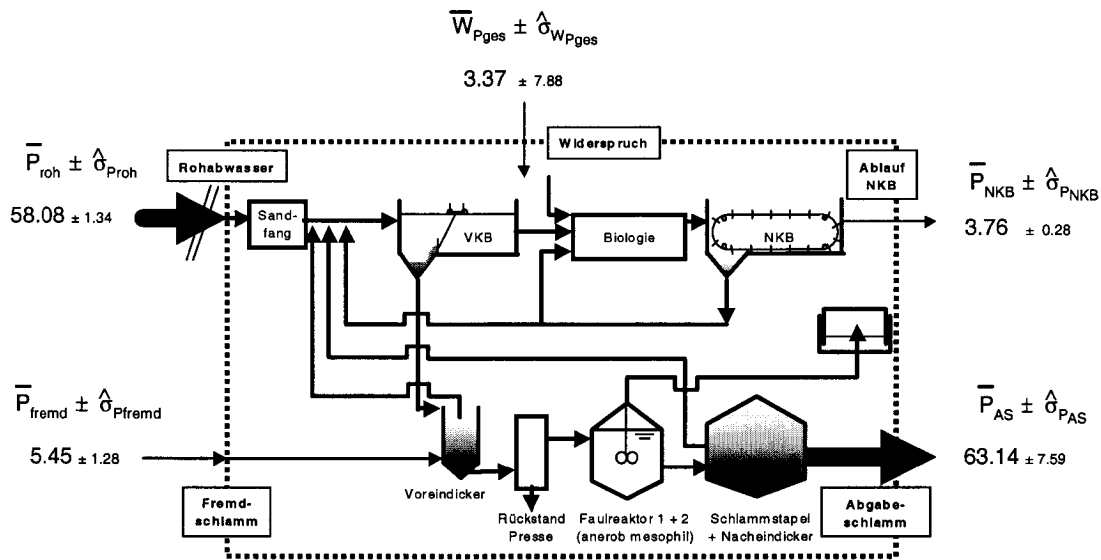


Abb. 6.29: Mittlere jährliche Phosphorstoffflüsse mit Standardabweichungen [ $kgP d^{-1}$ ] der Phosphorbilanz über die Gesamtanlage (ARA Morgental 1999).

$$\hat{\sigma}_{W_{P_{ges}}}^2 = \hat{\sigma}_{P_{Roh}}^2 + \hat{\sigma}_{P_{fremd}}^2 + \hat{\sigma}_{P_{NKB_{ab}}}^2 + \hat{\sigma}_{P_{AS}}^2 \quad (6.36)$$

Die Varianz der Phosphorfracht im Abgabeschlamm kann mit der Näherungsformel der Fehlerfortpflanzung für Produkte von Zufallsvariablen (siehe Gl. 3.26) in die Varianzanteile der TS-Fracht und des  $i_{P, TS_{AS}}$ -Wertes zerlegt werden:

$$\hat{\sigma}_{P_{AS}}^2 \approx i_{P, TS_{AS}}^2 \cdot \hat{\sigma}_{TS_{AS}}^2 + TS_{AS}^2 \cdot \hat{\sigma}_{i_{P, TS_{AS}}}^2 \quad (6.37)$$

$$\hat{\sigma}_{W_{P_{ges}}}^2 \approx \hat{\sigma}_{P_{Roh}}^2 + \hat{\sigma}_{P_{fremd}}^2 + \hat{\sigma}_{P_{NKB_{ab}}}^2 + i_{P, TS_{AS}}^2 \cdot \hat{\sigma}_{TS_{AS}}^2 + TS_{AS}^2 \cdot \hat{\sigma}_{i_{P, TS_{AS}}}^2 \quad (6.38)$$

$$7.88^2 \approx \underbrace{1.43^2}_{3.3\%} + \underbrace{1.28^2}_{2.6\%} + \underbrace{0.28^2}_{0.1\%} + \underbrace{0.0292^2 \cdot 27.06^2}_{1.0\%} + \underbrace{2160.3^2 \cdot 1.226 \cdot 10^{-5}}_{92.2\%} \quad (6.39)$$

$$62.09 \approx 61.60 \quad [kgP^2 d^{-2}] \quad \text{Kontrolle der Approximation}$$

- Die Fehlerfortpflanzungsrechnung zeigt, dass die Varianz des Phosphorgehaltes im Abgabeschlamm 92.2% der Varianz des Widerspruches der Phosphorbilanz über die Gesamtanlage verursacht. Eine Verbesserung der Identifizierungsmöglichkeiten systematischer Messabweichungen würde im gezeigten Fallbeispiel vor allem durch Mehrfachanalysen des Phosphorgehaltes des Abgabeschlammes erreicht.

- Der Fremdschlamm trägt nur 2.6% an die Varianz des Widerspruches bei. Da die Fremdschlammphosphorfracht verglichen mit der Phosphorfracht im Rohabwasser und Abgabeschlamm klein ist, wirkt sich auch eine Verschiebung der angenommenen Bandbreiten für die fehlenden Messgrößen nur geringfügig auf die Unsicherheit des Widerspruches aus.

Um eine Prognose verbesserter Identifizierungsmöglichkeiten zu machen, wurde mit Hilfe der stochastischen Simulation untersucht, wie Mehrfachanalysen des Phosphorgehaltes des Abgabeschlammes die Varianz des Widerspruches beeinflusst (Tab. 6.9). Die Varianz des mittleren Phosphorgehaltes des Abgabeschlammes  $\bar{i}_{P, TSAS}$  verringert sich mit zunehmender Anzahl der Mehrfachbestimmungen um den Faktor  $1/n$  (Abb. 6.30).

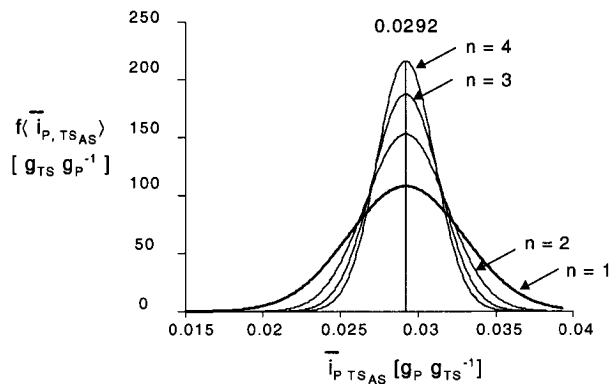


Abb. 6.30: Dichte  $f(\bar{i}_{P, TSAS})$  für unterschiedliche Anzahl Messungen pro Jahr.

Tab. 6.9: Auswirkungen von Mehrfachanalysen des Phosphorgehaltes im Abgabeschlamm  $i_{P, TSAS}$  auf die Macht zur Identifizierung systematischer Abweichungen mit einer Phosphorbilanz über die Gesamtanlage (basierend den Daten 1999 und den Abgabeschlammanalysen 1993 bis 1998, ARA Morgental).

Messungen pro Jahr [ - ]	$\hat{\sigma}_{i_{P, TSAS}}^2$ [ $g_P^2 g_{TS}^{-2}$ ]	$\hat{\sigma}_{W_{P, ges}}^2$ [ $kg_P^2 d^{-2}$ ]	Identifizierbarer Widerspruch	
			[ $kg_P d^{-1}$ ]	[ % von $P_{Roh}$ ]
1	$1.226 \cdot 10^{-5}$	62.02	$\pm 15.76$	$\pm 27.1$
2	$0.613 \cdot 10^{-5}$	30.86	$\pm 11.11$	$\pm 19.1$
3	$0.409 \cdot 10^{-5}$	22.07	$\pm 9.40$	$\pm 16.2$
4	$0.307 \cdot 10^{-5}$	18.16	$\pm 8.50$	$\pm 14.6$

- Die Identifizierungsmöglichkeiten systematischer Messabweichungen können durch die Mehrfachanalysen bedeutend gesteigert werden. Beim betrachteten Fallbeispiel würde mit einer Vierfachbestimmung schon ein Widerspruch von  $\pm 8.50 kg_P d^{-1}$  signifikant von Null abweichen. Dieser identifizierbare Widerspruch entspricht 54% des Wertes mit einer Einfachbestimmung des Phosphorgehaltes im Abgabeschlamm (Tab. 6.9).
- Das Beispiel zeigt, wie mit einer Fehlerfortpflanzungsrechnung die Identifizierungsmöglichkeiten systematischer Abweichungen unter Berücksichtigung des Messaufwandes gezielt optimiert werden können.

6.2.4 Q-Bilanz Faulung

Mit den Durchflussmessungen in der Faulung lässt sich auf den meisten Abwasserreinigungsanlagen eine redundante Massenbilanz formulieren<sup>7</sup> (Abb. 6.31 und Gl. 6.40). Da diese Bilanz nur einzelne der Stoffflüsse mit der Phosphor- und Eisenbilanz über die Gesamtanlage und der CSB-Bilanz über die Faulung teilt (Tab. 6.2), ist diese Massenbilanz in der Kombination mit anderen Bilanzen für die Lokalisierung systematischer Messabweichungen von Bedeutung (Kap. 6.2.8).

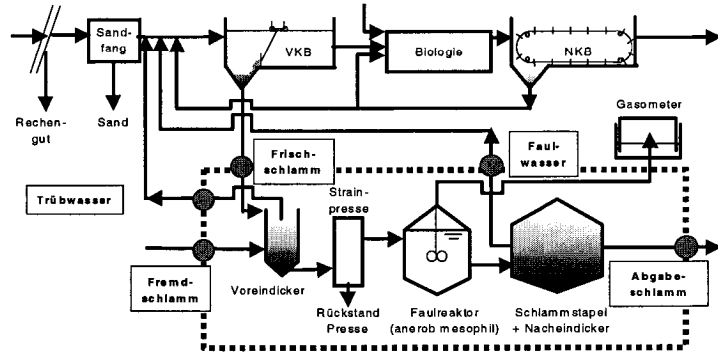


Abb. 6.31: Bilanzierte Flüsse Q-Bilanz Faulung.

Die Berechnung der kumulativen Verteilungsfunktion des Widerspruchs  $F(W_{Q_{faul}})$  erfolgt wie bei den anderen Bilanzen mit Hilfe der stochastischen Simulation (Abb. 6.32). Da die bilanzierten Durchflüsse meistens gesteuert werden, geht die zufällige Unsicherheit in der stochastischen Simulation als den Messwerten überlagerte zufällige Abweichungen ein (siehe Seite 120).

$$W_{Q_{faul}} = \underbrace{\sum_{i=1}^{n_{FS}} Q_{FS,i}}_{365 \text{ Frischschlamm}} + \underbrace{\sum_{i=1}^{n_{fremd}} Q_{fremd,i}}_{365 \text{ Fremdschlamm}} - \underbrace{\sum_{i=1}^{n_{TW}} Q_{TW,i}}_{365 \text{ Trübwasser}} - \underbrace{\sum_{i=1}^{n_{FW}} Q_{FW,i}}_{365 \text{ Faulwasser}} - \underbrace{\sum_{i=1}^{n_{AS}} Q_{AS,i}}_{365 \text{ Abgeschlamm}} \quad (6.40)$$

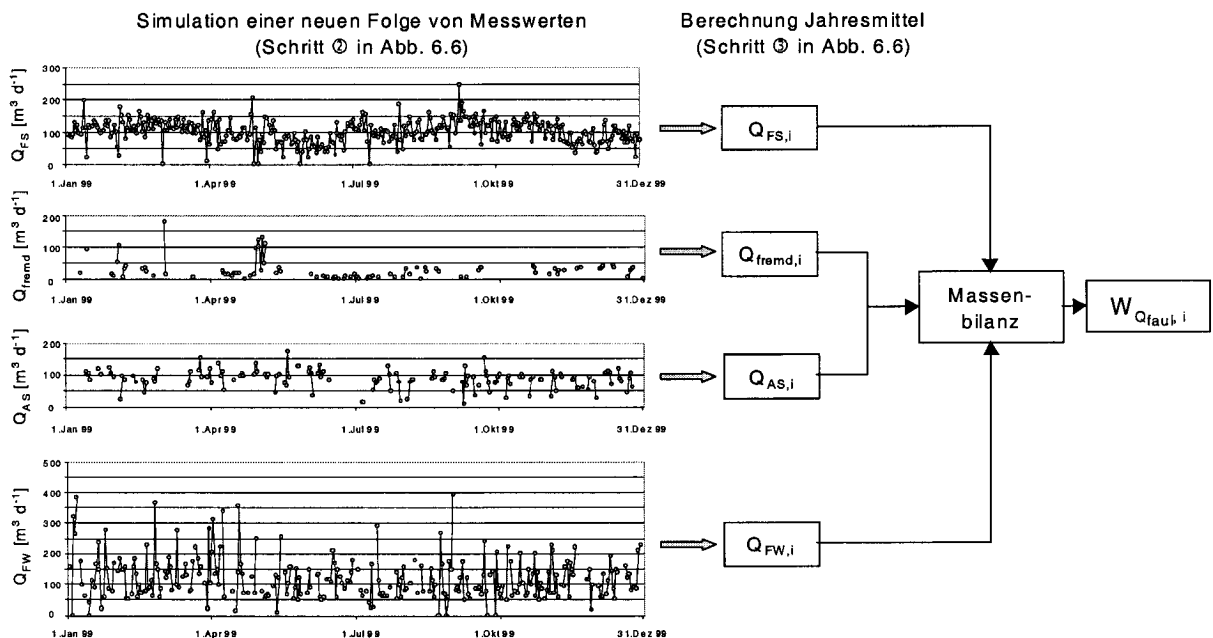
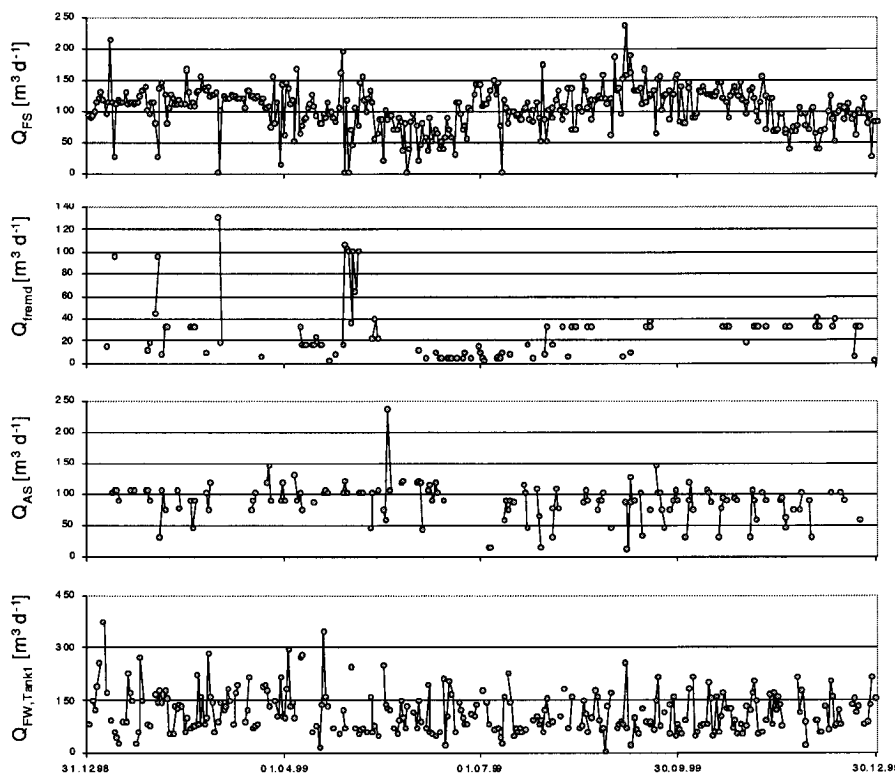


Abb. 6.32: Simulationsschritt zur Berechnung des Widerspruches  $W_{Q_{faul},i}$ .

<sup>7</sup>Der Volumenverlust durch den Abbau organischer Stoffe ist vernachlässigbar (siehe Seite 116).

### Fallbeispiel ARA Morgental

Die in der Q-Bilanz des Fallbeispiels im Jahr 1999 berücksichtigten Durchflüsse<sup>8</sup> sind nicht kontinuierlich und wurden alle manuell gesteuert (Abb. 6.33). Auf der ARA Morgental wurde im betrachteten Datenjahr kein Trübwasser aus den Zwischenbehältern vor dem ersten Faulreaktor abgezogen (siehe Abb. C.3, Anhang C.3).



**Abb. 6.33:** Rohdaten, der über die Faulung bilanzierten Durchflüsse des Frisch-, Fremd- und Abgabeschlammes und des Faulwassers aus Stapel 1 (siehe Abb. C.3, Anhang C.3).

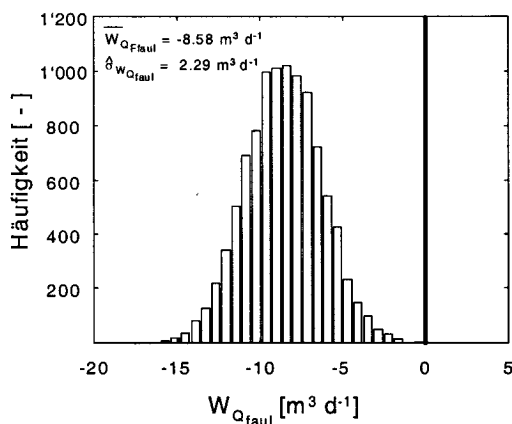
Für die stochastische Simulation wurde die in Tab. 6.10 dargestellte zufällige Messunsicherheit (=95%-Vertrauensintervall einer Tagessumme) auf den Durchflussmessungen im Frisch-, Fremd- und Abgabeschlamm angenommen. Die Wahl der zufälligen Messunsicherheit von +/-10% des Messwertes bei den Durchflussmessungen im Frisch- und Abgabeschlamm erfolgte aufgrund der Genauigkeitsangaben für magnetisch induktive Durchflussmessgeräte (VSA, 1999). Für den Fremdschlamm wird aufgrund der unterschiedlichen Lieferanten eine grössere Messunsicherheit von +/-20% berücksichtigt.

**Tab. 6.10:** In der stochastischen Simulation angenommene normalverteilte zufällige Messunsicherheit der Durchflussmessungen im Frisch-, Fremd- und Abgabeschlamm.

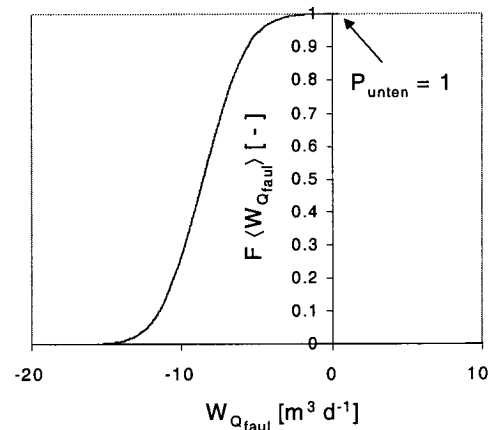
Breite der angenommenen 95%-Vertrauensintervalle [% des Messwertes]		
$Q_{FS}$	$Q_{fremd}$	$Q_{AS}$
±10	±20	±10

<sup>8</sup>Im Faulwasserstapel 2 (siehe Abb. C.3, Anhang C.3) wurde nur angeliefertes Faulwasser der ARA Altenrhein gespeichert. Da das Faulwasser vor die Vorklärung zurückgeführt wird, erscheint dieser Durchfluss nicht in der Q-Bilanz über die Faulung.

Das zurückgeführte Faulwasser aus dem Faulwassertank 1 wird auf der ARA Morgental nicht mit einer Durchflussmessenrichtung erfasst (siehe Abb. C.3 und Tab. C.3 in Anhang C.3). Mit den verfügbaren Pumpenlaufzeiten konnte mit Hilfe der experimentell ermittelten Pumpenleistung der Faulwasserpumpe im Ablauf des Faulwasserstapel 1 das dosierte Faulwasservolumen berechnet werden. Die ermittelte Förderleistung der Faulwasserpumpe konnte durch die unabhängige magnetisch induktive Durchflussmessung des angelieferten Faulwassers der ARA Altenrhein validiert werden. Zur Berücksichtigung der Unsicherheit der Faulwasserdurchflüsse in der stochastischen Simulation wurde die Varianz  $\hat{\sigma}_{\bar{Q}_{Pumpe}}^2 = 0.195 L^2 sec^{-2}$  der aus sechs Versuchen ermittelten mittleren Pumpenförderleistung verwendet (siehe Anhang C.3).



**Abb. 6.34:** Histogramm der Widersprüche  $Q$ -Bilanz Faulung (10'000 Simulationen, ARA Morgental 1999).



**Abb. 6.35:** Kumulative Verteilungsfunktion  $F\langle W \rangle$  der Widersprüche  $Q$ -Bilanz Faulung.

Die Resultate der stochastischen Simulation zeigen, dass der mittlere Widerspruch  $\bar{Q}_{faul} = -8.58 m^3 d^{-1}$  auf dem 5%-Niveau signifikant von Null abweicht (Abb. 6.34 und 6.35). Aus der stochastischen Simulation wurden auch die mittleren jährlichen Durchflüsse und ihre Standardabweichungen berechnet (Abb. 6.36). Die Identifizierungsmöglichkeiten systematischer Messabweichungen sind im Vergleich zu anderen Bilanzen gross. Mit dem vorliegenden Datensatz hätten Abweichungen, welche mehr als  $\pm 4.3\%$  des Frischschlammdurchflusses resp.  $\pm 13\%$  des mittleren jährlichen Abgabeschlammdurchflusses betragen zu signifikant von Null abweichenden Widersprüchen geführt.

- ▶ Mit einer Fehlerfortpflanzungsrechnung kann gezeigt werden, dass im Fallbeispiel der ARA Morgental die Varianz der Faulwasserdurchflussmessung 91.4% der Varianz des Widerspruches verursacht. Eine Erhöhung der Macht zur Identifizierung systematischer Messabweichungen würde vor allem durch zusätzliche Versuche zur Bestimmung der Förderleistung der Faulwasserpumpe erreicht.
- ▶ Die Möglichkeiten zur Identifizierung systematischer Messabweichungen der  $Q$ -Bilanz über die Faulung sind im Vergleich zu anderen Massenbilanzen gross. Dies ist auf die redundante Datengrundlage und auf die bei der Betrachtung von Jahresbilanzen stark gedämpften zufälligen Messabweichungen zurückzuführen.

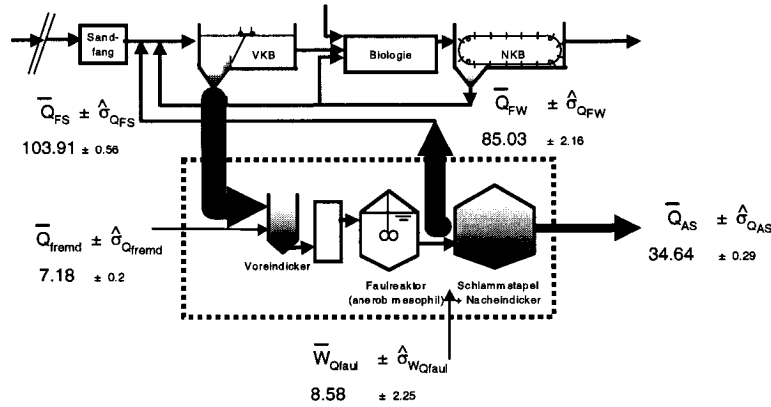


Abb. 6.36: Mittlere jährliche Durchflüsse mit Standardabweichungen [ $m^3 d^{-1}$ ] der Q-Bilanz über die Faulung (ARA Morgental 1999).

6.2.5 Fe-Bilanz Gesamtanlage

Auf Abwasserreinigungsanlagen mit chemischer Phosphorelimination durch Zugabe von Eisensalzen wird der grösste Teil der dosierten Eisenfracht als Fällungsprodukte im Abgabeschlamm abgetrennt. Da die anderen Eisenstoffflüsse auf kommunalen Abwasserreinigungsanlagen meist kleiner sind und die dosierte Eisenfracht aufgrund periodischer Kontrollen als sehr zuverlässig angenommen werden kann, zeigen Widersprüche in dieser Bilanz (Abb. 6.37 und Gl. 6.41) vor allem Messabweichungen auf dem Stofffluss des Abgabeschlammes an.

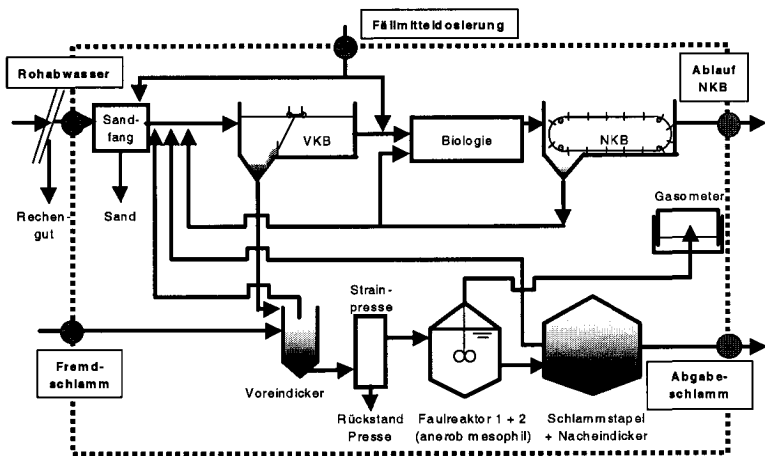


Abb. 6.37: Stoffflüsse der Fe-Bilanz Gesamtanlage

Die Akkumulation von Eisen im System und der Rückstand der Strainpresse kann bei Jahresbilanzen aus den in der Phosphorbilanz über die Gesamtanlage diskutierten Gründen vernachlässigt werden (siehe Seite 128ff.).

$$\begin{aligned}
 W_{Fe_{ges}} = & \underbrace{C_{Fe_{roh}} \cdot \frac{\sum_{i=1}^{365} Q_{roh,i}}{365}}_{\text{Rohabwasser}} + \underbrace{\frac{\sum_{i=1}^{n_{dos}} Q_{dos,i} \cdot C_{Fe_{dos,i}}}{365}}_{\text{Dosierung}} + \underbrace{C_{TS_{fremd}} \cdot i_{Fe, TS_{fremd}} \cdot \frac{\sum_{i=1}^{n_{fremd}} Q_{fremd,i}}{365}}_{\text{Fremdschlamm}} \\
 & - \underbrace{i_{Fe, TS_{AS}} \cdot \frac{\sum_{i=1}^{n_{AS}} Q_{AS,i} \cdot C_{TS_{AS,i}}}{365}}_{\text{Abgabeschlamm}} - \underbrace{i_{Fe, TSS_{bio}} \cdot \frac{\sum_{i=1}^{365} Q_{NKBab,i} \cdot C_{TSS_{NKBab,i}}}{365}}_{\text{Ablauf Nachklärung}}
 \end{aligned}
 \tag{6.41}$$



Die Berechnung der kumulativen Verteilungsfunktion des Widerspruches  $F(W_{Fe_{ges}})$  erfolgt mit Hilfe der in Abb. 6.38 schematisch dargestellten stochastischen Simulation.

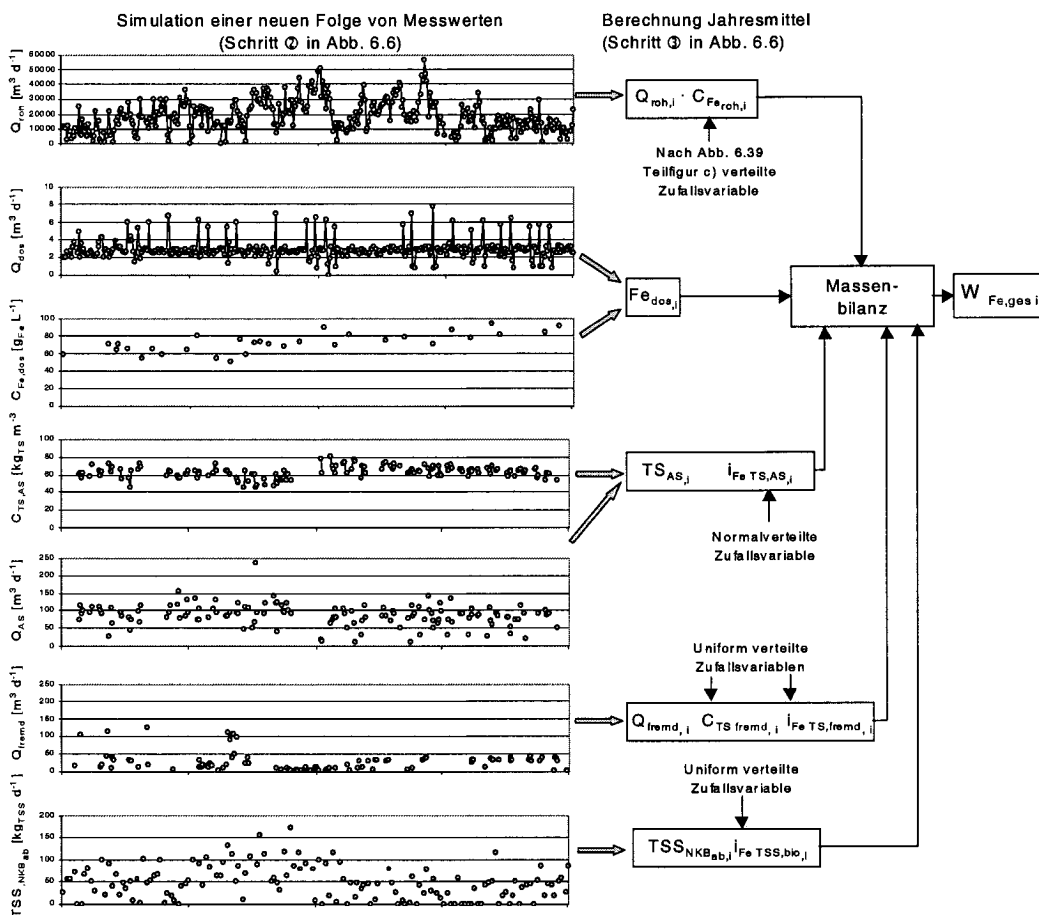
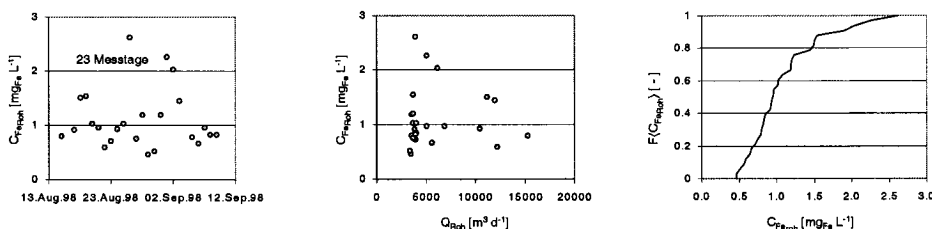


Abb. 6.38: Ablauf eines Simulationsschrittes zur Berechnung des Widerspruches  $W_{Fe_{ges} i}$  in der Eisenbilanz über die Gesamtanlage.

Da Eisenkonzentrationen im Zulauf in Routinedatensätzen nicht verfügbar sind, muss zur Beschreibung der Eisenfracht im Rohabwasser eine Annahme über die Eisenkonzentration in diesem Stofffluss getroffen werden. Durch die Auswertung von Rohabwasseranalysen auf der ARA Bassersdorf wurde eine kumulative Verteilungsfunktion  $F(C_{Fe_{roh}})$  zur Abschätzung dieser Eisenkonzentration ermittelt (Abb. 6.39, Figur c).



(a) Gemessene Eisenkonzentrationen

(b) Korrelation mit Durchfluss

(c) Kumulative Verteilungsfunktion

Abb. 6.39: Eisenkonzentration Rohabwasser, ARA Bassersdorf, (Voigtländer, 1998).

In der stochastischen Simulation wird aus der kumulativen Verteilungsfunktion in Abb. 6.39 eine Eisenkonzentration erzeugt<sup>9</sup>, welche mit dem mittleren Jahresdurchfluss im Rohabwasser multipliziert wird. Da nur eine Messkampagne als Grundlage für die angenommene Eisenkonzentration im Rohabwasser verfügbar ist (siehe Abb. 6.39), wird aus den realisierten Konzentrationen dieser Messkampagne ein "Einzelwert" erzeugt. Die Beschreibung des Rohabwasserdurchflusses erfolgt mit dem auf Seite 101 beschriebenen Komponentenmodell. Eine Beschreibung der Korrelation zwischen Durchfluss und Eisenkonzentration wird vernachlässigt, da die Messungen auf der ARA Bassersdorf keine signifikante Korrelation zeigten (Abb. 6.39 b).

Der Fällmitteldurchfluss  $Q_{dos}$  wird in der stochastischen Simulation als Messwert mit überlagerter zufälliger Messunsicherheit modelliert. Auch die Eisenkonzentration des Fällmittels wird so abgebildet, da das Fällmittel meist in Chargen angeliefert wird und die Konzentration der jeweiligen Charge durch den Lieferanten angegeben werden. Die Grösse der überlagerten zufälligen Messunsicherheit muss entweder experimentell oder aufgrund der Messprinzipien abgeschätzt werden.

Die stochastische Modellierung der Eisenfracht im Abgabeschlamm erfolgt wie bei der Phosphorbilanz über die Gesamtanlage (siehe Seite 131ff.). Der Eisengehalt des Abgabeschlammes wird als normalverteilte Zufallsvariable abgebildet. Als Schätzwert für den Erwartungswert kann aus den Mehrfachanalysen eines Datenjahres der arithmetische Mittelwert  $\bar{i}_{Fe, TS_{AS}}$  berechnet werden. Zur Schätzung der Varianz des arithmetischen Mittels sollte mit den Datensätzen mehrerer Datenjahre die auf Seite 131 gezeigte Varianzanalyse durchgeführt werden.

Der Eiseninput durch den Fremdschlamm wird analog zur Phosphorbilanz über die Gesamtanlage modelliert (siehe Seite 134). Falls der Fremdschlamm zum grössten Teil aus kommunalem Frischschlamm besteht, können für die Wahl der Bandbreite des Eisengehaltes  $i_{Fe, TS_{fremd}}$  die auf der ARA Bassersdorf experimentell ermittelten Bandbreiten von 0.025-0.05 gFe gTS<sup>-1</sup> genutzt werden (Voigtländer, 1998).

Da der pH-Wert in der Biologie kommunaler Abwasserreinigungsanlagen ungefähr 7 beträgt, wird aufgrund des Löslichkeitsgleichgewichtes die gelöste Eisenkonzentration im Ablauf der Nachklärung vernachlässigt (Stumm und Morgan, 1996). Die mit der partikulären Abwasserfraktion im Ablauf der Nachklärung ausgetragene Eisenfracht sollte in der stochastischen Simulation jedoch berücksichtigt werden. Sie wird als Produkt der meist gemessenen TSS-Fracht und einem angenommenen Eisengehalt des Belebtschlammes  $i_{Fe TSS_{bio}}$  berechnet (Abb. 6.38). Die Unter- und Obergrenze der uniformen Verteilung zur Abbildung der Unsicherheit dieses angenommenen Eisengehaltes kann mit 0.06 und 0.1 gFe gTSS<sup>-1</sup> angesetzt werden (Voigtländer, 1998).

### Fallbeispiel ARA Morgental

Die bilanzierten Stoffflüsse der Eisenbilanz über die Gesamtanlage entsprechen im betrachteten Fallbeispiel der ARA Morgental im Jahr 1999 den in Abb. 6.37 gezeigten In- und Outputströmen. Als Messungen sind die dosierten Eisenfrachten, die verschiedenen Durchflussmessungen, die TR-Analysen und Eisengehalte im Abgabeschlamm und die TSS-Fracht im Ablauf der Nachklärung verfügbar (siehe Anhang C.3).

Dem Rohabwasserdurchfluss wurde das additive Komponentenmodell angepasst (Abb. 6.40 und Tab. 6.11). Die extreme Regenperiode im Mai/ Juni 1999 kann durch das gewählte Modell nicht optimal abgebildet werden. In weiteren Untersuchungen sollten deshalb auch Moving-Average-Modelle und ARMA-Modelle untersucht werden.

<sup>9</sup>Für diese Grösse liegen bei den meisten Routinedatensätzen keine Messwerte vor.

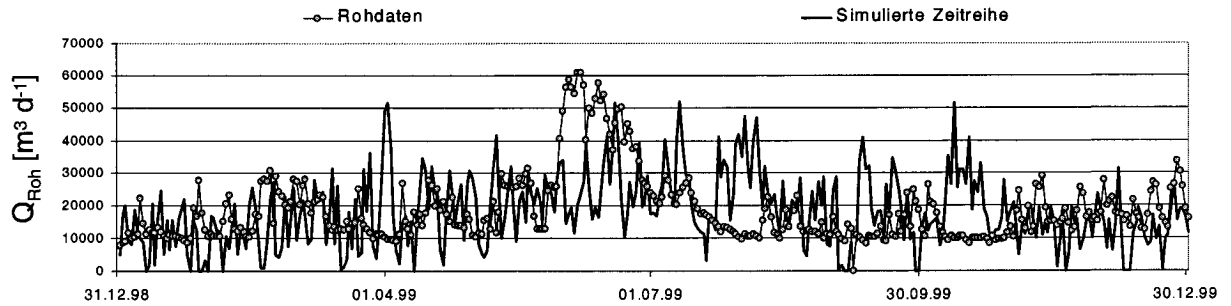


Abb. 6.40: Rohdaten und simulierte Zeitreihe Durchfluss Rohabwasser.

Tab. 6.11: Parameter der Trend- und Zeitreihenmodelle Durchfluss Rohabwasser, ARA Morgental 1999 (Modellparameter Seite 101).

	Deterministisch						Stochastisch	
	Trend		Jahresgang <sup>10</sup>		Wochengang		AR(1)-Modell	
	$a_1$ [m³ d <sup>-1</sup> ]	$b_1$ [m³ d <sup>-2</sup> ]	$c_1$ [m³ d <sup>-1</sup> ]	$c_2$ [m³ d <sup>-1</sup> ]	$d_1$ [m³ d <sup>-1</sup> ]	$d_2$ [m³ d <sup>-1</sup> ]	$e_1$ [-]	$\sigma_u$ [m³ d <sup>-1</sup> ]
$Q_{Roh}$	19489	-5.43	10.0	-8494.6	791.4	-189.3	0.52	8718.4

Die Steuerung der dosierten  $FeSO_4$ -Lösung erfolgt auf der ARA Morgental durch das Anlagenpersonal. Deshalb wurde in der stochastischen Simulation der Fällmitteldurchfluss als Messwert mit überlagerter zufälliger Messabweichung modelliert. Die zufälligen Messabweichungen für die Fällmitteldosierung wurden aufgrund eines Kontrollversuches für die Dosierpumpe auf der ARA Bassersdorf mit +/-8% des Messwertes abgeschätzt (=95%-Vertrauensintervall). Dieser Wert ist eine vorsichtige Annahme, da er zusätzlich auch noch die Messunsicherheit des Kontrollversuches (=Auslitern mit Messzylinder) beinhaltet.

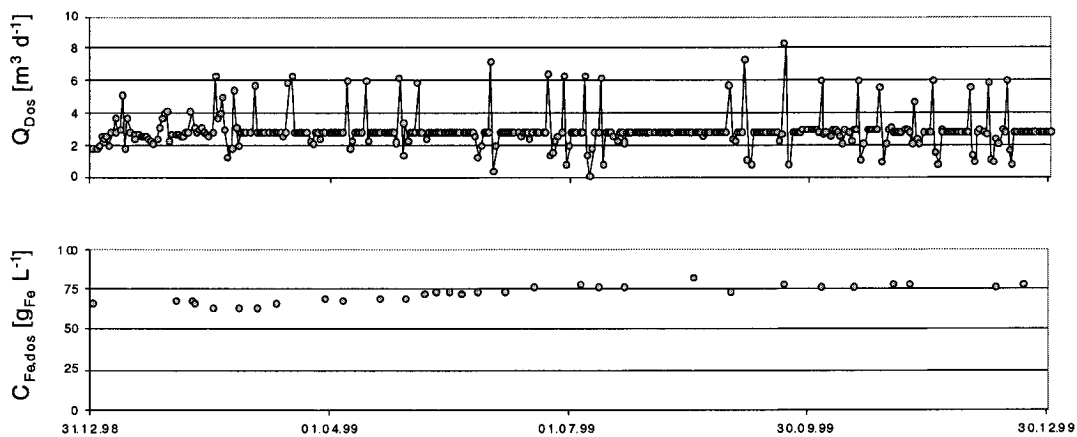


Abb. 6.41: Rohdaten der Fällmitteldosierung (Eisensulfat,  $Q_{dos}$  entspricht der Summe aus Vor- und Simultanfällung, ARA Morgental 1999).

Auch die Fällmittelkonzentration wurde in der stochastischen Simulation mit einer überlagerten zufälligen Messunsicherheit modelliert, da das Fällmittel in einzelnen Chargen angeliefert wird. Die überlagerten Messabweichungen der Konzentrationsanalyse des Fällmittels ( $FeSO_4$ ) wurden mit  $\pm 13\%$  des Messwertes angenommen (=95%-Vertrauensintervall). Dieser Wert wurde aus einer Mehrfachanalyse des Fällmittels auf der ARA Bassersdorf bestimmt (Voigtländer, 1998).

Die Unsicherheit der TS-Konzentrationen und des Durchflusses des Abgabeschlammes wurde wie bei der Phosphorbilanz über die Gesamtanlage in der stochastischen Simulation berücksichtigt (siehe Seite 133).

Für die Eisengehalte des Abgabeschlammes  $i_{Fe, TS_{AS}}$  liegen für das Fallbeispiel im Jahr 1999 zwei Analysen vor (Abb. 6.42). Daraus wurde der Mittelwert  $\bar{i}_{Fe, TS_{AS}} = 0.0984 \text{ gFe gTS}^{-1}$  berechnet. Analog zum Phosphorgehalt wurde zur Bestimmung der Varianz dieses Mittelwertes für die Messungen der Datenjahre 1993-1999 eine Varianzanalyse durchgeführt. Daraus ergab sich die Varianz einer Einzelanalyse  $\hat{\sigma}_{i_{Fe, TS_{AS}}}^2 = 1.0341 \cdot 10^{-4} \text{ gFe}^2 \text{ gTS}^{-2}$  aus der mit Gl. 6.42 die gesuchte Varianz des Mittelwertes berechnet wurde.

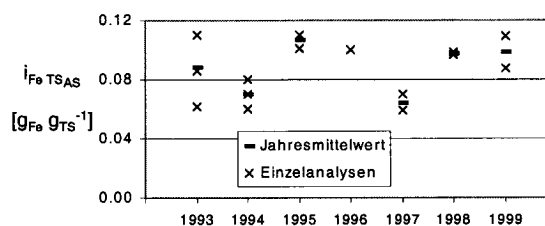


Abb. 6.42: Variabilität des Eisengehalts im Abgabeschlamm  $i_{Fe, TS_{AS}}$  (ARA Morgental).

$$\hat{\sigma}_{\bar{i}_{Fe, TS_{AS}}}^2 = \frac{\hat{\sigma}_{i_{Fe, TS_{AS}}}^2}{n} = \frac{1.034 \cdot 10^{-4}}{2} = 5.17 \cdot 10^{-5} \text{ [gFe}^2 \text{ gTS}^{-2}] \quad (6.42)$$

Analog zur Phosphorbilanz über die Gesamtanlage wurden den Durchflussmessungen im Fremdschlamm in der stochastischen Simulation zufällige Messabweichungen von  $\pm 20\%$  des Messwertes überlagert (=95%-Vertrauensintervall). Die zur Frachtberechnung benötigte TS-Konzentration  $C_{TS_{fremd}}$  und der Eisengehalt  $i_{Fe, TS_{fremd}}$  wurden als uniform verteilte Zufallsvariablen mit der in Tab. 6.12 dargestellten Ober- und Untergrenzen abgebildet. Die Wahl der Bandbreiten erfolgte aufgrund des Umstandes, dass der angelieferte Fremdschlamm zum grössten Teil aus Frischschlamm einer anderen kommunalen Abwasserreinigungsanlage mit chemischer Phosphorelimination besteht.

Tab. 6.12: Unter- und Obergrenzen der als uniforme Zufallsvariablen berücksichtigten TS-Konzentration  $C_{TS_{fremd}}$  und des Eisengehaltes im Fremdschlamm  $i_{Fe, TS_{fremd}}$ .

$C_{TS_{fremd}} \text{ [kgTS m}^{-3}]$		$i_{Fe, TS_{fremd}} \text{ [gFe gTS}^{-1}]$	
Untergrenze	Obergrenze	Untergrenze	Obergrenze
30	50	0.025	0.05

Die partikuläre Eisenfracht im Ablauf der Nachklärung wurde in der stochastischen Simulation als Produkt der mit einem Trend- und Jahresgangmodell<sup>11</sup> abgebildeten TSS-Fracht (Abb. 6.43) und des als uniform verteilte Zufallsvariable modellierten Eisengehaltes des Belebtschlammes  $i_{Fe, TS_{bio}}$  berechnet (Bandbreite =  $0.06 - 0.1 \text{ g}_{Fe} \text{ g}_{TSS}^{-1}$ , Voigtländer 1998).

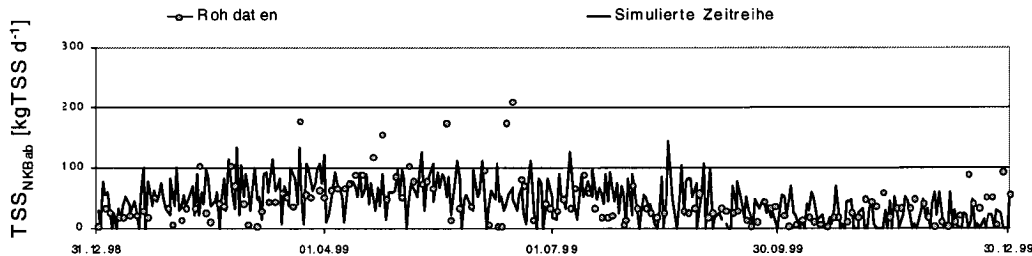


Abb. 6.43: Rohdaten und simulierte Zeitreihe zur Beschreibung der TSS-Fracht im Ablauf der Nachklärung (ARA Morgental, 1999).

Tab. 6.13: Parameter der Trend- und Zeitreihenmodelle TSS-Fracht Ablauf Nachklärung, ARA Morgental 1999 (Modellparameter Seite 101).

	Deterministisch						Stochastisch	
	Trend		Jahresgang		Wochengang		AR(1)-Modell	
	$a_1$ [kg d <sup>-1</sup> ]	$b_1$ [kg d <sup>-2</sup> ]	$c_1$ [kg d <sup>-1</sup> ]	$c_2$ [kg d <sup>-1</sup> ]	$d_1$ [kg d <sup>-1</sup> ]	$d_2$ [kg d <sup>-1</sup> ]	$e_1$ [ - ]	$\sigma_u$ [kg d <sup>-1</sup> ]
TSS <sub>NK Bab</sub>	59.19	-0.0865	14.03	-15.31	-	-	-	31.75

Die mit 10'000 Simulationsschritten berechnete kumulative Verteilungsfunktion des Widerspruchs der Eisenbilanz  $F\langle W_{Fe_{ges}} \rangle$  zeigt, dass der mittlere Widerspruch  $\bar{W}_{Fe_{ges}} = 23.84 \text{ kgFe d}^{-1}$  nicht signifikant von Null abweicht (Abb. 6.45).

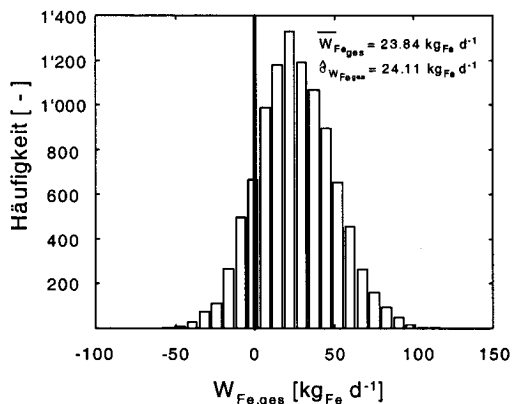


Abb. 6.44: Histogramm der Widersprüche Fe-Bilanz Gesamtanlage

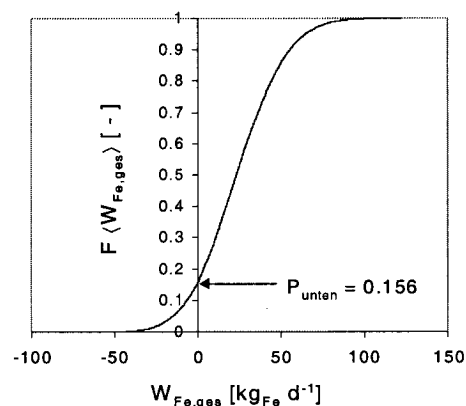


Abb. 6.45: Kumulative Verteilungsfunktion  $F\langle W_{Fe_{ges}} \rangle$

<sup>11</sup>Mit dem vorliegenden Datensatz war keine signifikante Wochenganglinie identifizierbar. Da die Messwerte nicht täglich vorliegen, konnte kein AR-Modell angepasst werden.

- Die Möglichkeiten zur Identifizierung systematischer Messabweichungen mit der Eisenbilanz über die Gesamtanlage entsprechen im betrachteten Fallbeispiel den Grössenordnungen der Phosphorbilanz über die Gesamtanlage. Die Widersprüche müssten grösser als  $\pm 22.7\%$  der Fracht im Abgabeschlamm resp. grösser als  $\pm 23\%$  der dosierten Eisenfracht sein, um signifikant von Null abzuweichen.

Um den Einfluss der Unsicherheit der Einzelterme auf die Varianz des Widerspruches zu untersuchen, wurden mit der stochastischen Simulation die mittleren Stoffflüsse und ihre Standardabweichungen berechnet (Abb. 6.46).

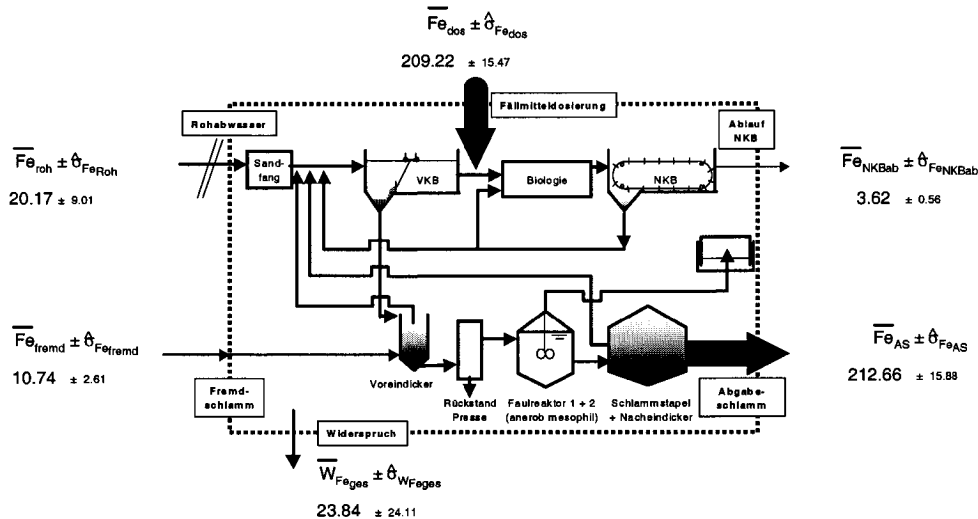


Abb. 6.46: Mittlere jährliche Eisenstoffflüsse mit Standardabweichungen [ $kgFe\ d^{-1}$ ] für die Eisenbilanz über die Gesamtanlage (ARA Morgental 1999).

$$\hat{\sigma}_{W_{Fe_{ges}}}^2 = \underbrace{14.0\%}_{\hat{\sigma}_{Fe_{roh}}^2} + \underbrace{41.2\%}_{\hat{\sigma}_{Fe_{Dos}}^2} + \underbrace{1.2\%}_{\hat{\sigma}_{Fe_{fremd}}^2} + \underbrace{43.4\%}_{\hat{\sigma}_{Fe_{AS}}^2} + \underbrace{0.1\%}_{\hat{\sigma}_{Fe_{NKAb}}^2} \quad (6.43)$$

$$24.11^2 \approx 9.01^2 + 15.47^2 + 2.61^2 + 15.88^2 + 0.56^2 \quad (6.44)$$

$$581.29 \approx 579.8 \quad \text{Kontrolle der Fehlerfortpflanzungsrechnung} \quad [kgFe^2\ d^{-2}]$$

- Die Varianz der Eisenfracht im Abgabeschlamm mit 43.4% und die Varianz der Fällmitteldosierung mit 41.2% tragen die grössten Anteile zur Varianz des Widerspruches der Eisenbilanz über die Gesamtanlage bei. Eine Steigerung der Identifizierungsmöglichkeiten systematischer Messabweichungen wird deshalb durch zusätzliche Abgabeschlamm- oder Fällmittelanalysen erreicht.
- Abb. 6.46 zeigt, dass die Eisenstoffflüsse im Ablauf der Nachklärung und im Fremdschlamm sehr klein sind im Vergleich zur Fällmitteldosierung und der Eisenfracht im Abgabeschlamm. Die notwendigen Annahmen zur Berechnung der Eisenstoffflüsse im Ablauf der Nachklärung und im Abgabeschlamm wirken sich nicht sensitiv auf das Ergebnis der Eisenbilanz über die Gesamtanlage aus.

Bei der Phosphorbilanz über die Gesamtanlage resultierte als Optimierungsmassnahme eine Mehrfachanalyse des Phosphorgehaltes im Abgabeschlamm. Bei der Betrachtung von zusätzlichen Abgabeschlammanalysen stellt sich die Frage, wie sich diese auf die

identifizierbaren Widersprüche in der Eisenbilanz über die Gesamtanlage auswirken. Mit Hilfe der stochastischen Simulation wurden diese Optimierungsmassnahme näher untersucht (Tab. 6.14). Auch Doppelanalysen der angelieferten Fällmittelchargen durch den Lieferanten wären wirkungsvoll zur Steigerung der Identifizierungsmöglichkeiten.

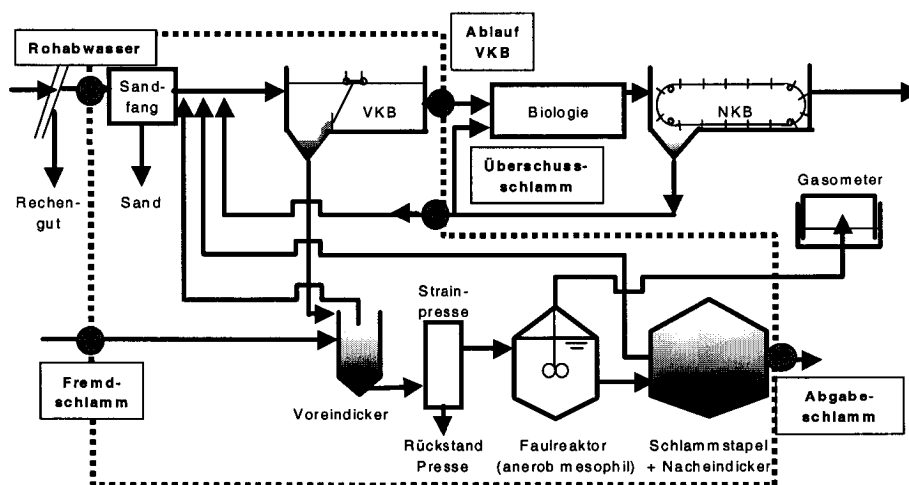
**Tab. 6.14:** Auswirkungen von Mehrfachanalysen des Eisengehaltes im Abgabeschlamm  $i_{FeTSAS}$  auf die Identifizierungsmöglichkeiten systematischer Messabweichungen mit einer Eisenbilanz über die Gesamtanlage (basierend auf der Analyse der Daten 1999 und Auswertung der Abgabeschlammanalysen 1993-1999, ARA Morgental).

Messungen pro Jahr [ - ]	$\sigma_{i_{Fe, TSAS}}^2$ [ $g_{Fe}^2 g_{TS}^{-2}$ ]	$\sigma_{W_{Fe, ges}}^2$ [ $kg_{Fe}^2 d^{-2}$ ]	95%-Vertrauensintervall $W_{Fe_{ges}}$	
			[ $kg_{Fe} d^{-1}$ ]	[ % von $Fe_{AS}$ ]
1	$1.034 \cdot 10^{-4}$	738.62	54.36	$\pm 25.6$
2	$5.17 \cdot 10^{-5}$	581.29	48.22	$\pm 22.7$
3	$3.45 \cdot 10^{-5}$	480.68	43.85	$\pm 20.6$
4	$2.585 \cdot 10^{-5}$	442.3	42.06	$\pm 19.8$

- Mit einer Vierfachanalyse des Eisengehaltes im Abgabeschlamm könnte mit dem betrachteten Datensatz ein Widerspruch von  $\pm 19.8\%$  bezogen auf die mittlere jährliche Eisenfracht im Abgabeschlamm identifiziert werden (Tab. 6.14).

### 6.2.6 N-Bilanz Vorklärung und Faulung

Infolge der Denitrifikation und dem dabei nicht erfassten Stickstoffoutput in die Gasphase kann über die biologische Stufe keine redundante Stickstoffbilanz formuliert werden. Bilanziert man jedoch Stickstoff über das Teilsystem der Vorklärung und Faulung (Abb. 6.47), so kann näherungsweise angenommen werden, dass der Output in die Gasphase vernachlässigbar ist. Mit einer Stickstoffbilanz auf der ARA Pfäffikon konnte diese Annahme für die Vorklärung bestätigt werden (Soerensen, 1997).



**Abb. 6.47:** Stoffflüsse der N-Bilanz über das Teilsystem der Vorklärung und Faulung.

$$\begin{aligned}
 W_{N_{vkb,faul}} = & \underbrace{\frac{\sum_{i=1}^{365} Q_{roh,i} \cdot C_{N_{roh}}}{365}}_{\text{Rohabwasser}} + \underbrace{C_{TS_{fremd}} \cdot i_{N_{TS_{fremd}}} \cdot \frac{\sum_{i=1}^{n_{fremd}} Q_{fremd,i}}{365}}_{\text{Fremdschlamm}} \\
 & + \underbrace{i_{N_{TSS_{bio}}} \cdot \frac{\sum_{i=1}^{n_{üss}} Q_{üss,i} \cdot C_{TSS_{üss,i}}}{365}}_{\text{Überschussschlamm}} - \underbrace{i_{N_{TS_{AS}}} \cdot \frac{\sum_{i=1}^{n_{abg}} Q_{AS,i} \cdot C_{TS_{AS,i}}}{365}}_{\text{Abgabeschlamm}} \\
 & - \underbrace{\frac{\sum_{i=1}^{365} Q_{VKBab,i} \cdot C_{N_{VKBab,i}}}{365}}_{\text{Ablauf Vorklärung}}
 \end{aligned} \tag{6.45}$$

Um die kumulative Verteilungsfunktion des Widerspruchs zu berechnen wird eine stochastische Simulationsroutine verwendet. Ein Simulationsschritt ist in Abb. 6.48 schematisch dargestellt. Zur Berechnung der kumulativen Verteilungsfunktion des Widerspruches  $F\langle W_{N_{vkb,faul}} \rangle$  wird der gezeigte Simulationsschritt 10'000-fach wiederholt.

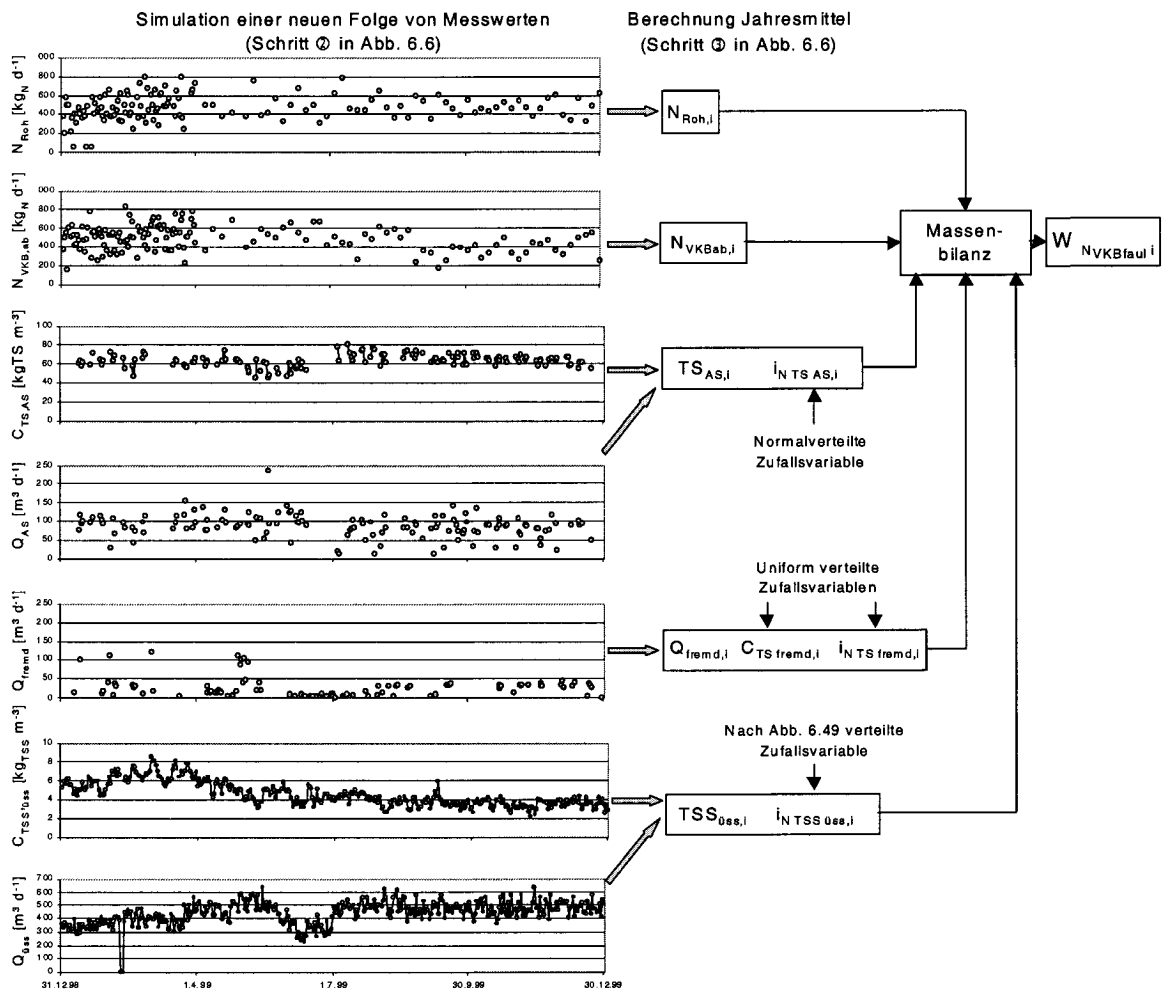


Abb. 6.48: Simulationsschritt zur Berechnung des Widerspruches  $W_{N_{vkb,faul},i}$ . Die Messstellen "Rohabwasser" und "VKB<sub>ab</sub>" wurden im 1.Quartal intensiv beprobt.

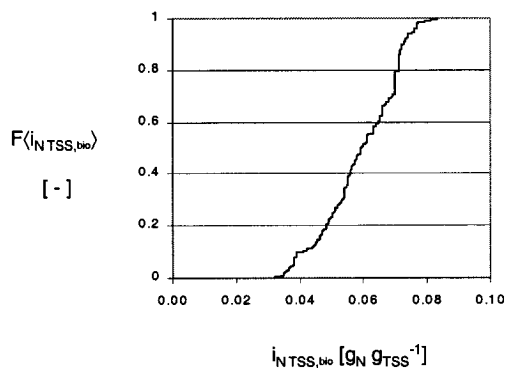


Den Stickstofffrachten im Rohabwasser und im Ablauf der Vorklärung wird das additive Komponentenmodell (siehe Seite 101) angepasst, um damit in der stochastischen Simulation neue Folgen von Messwerten zu generieren.

Die Unsicherheit der Stickstofffracht im Abgabeschlamm wird durch die stochastische Modellierung der Trockensubstanzfracht und des Stickstoffgehaltes beschrieben. Die Abbildung der Trockensubstanzfracht im Abgabeschlamm erfolgt mit dem additiven Komponentenmodell. Als Modell für den  $i_{N, TSS}$ -Gehalt des Abgabeschlammes wird eine normalverteilte Zufallsvariable gewählt. Deren Erwartungswert wird durch den arithmetischen Mittelwert von Mehrfachanalysen im betrachteten Datenjahr geschätzt. Die Varianz des arithmetischen Mittelwertes wird durch die auf Seite 131 beschriebene Varianzanalyse mit den Datensätzen mehrerer Jahre berechnet.

Die Modellierung der Stickstofffracht im Fremdschlamm erfolgt wie bei der Phosphorbilanz über die Gesamtanlage (siehe Seite 134).

Zur Berechnung der Stickstofffracht im Überschussschlamm müssen aufgrund der meist nicht gemessenen Stickstoffgehalte Annahmen getroffen werden. Als Grundlage für diese Annahme wurde aus den Datensätzen von sieben Anlagen eine kumulative Verteilungsfunktion des  $i_{N, TSS_{bio}}$ -Gehaltes berechnet (Abb. 6.49). In der stochastischen Simulation wird mit dieser Funktion eine Zufallszahl erzeugt, welche mit der mittleren jährlichen TSS-Fracht im Überschussschlamm multipliziert wird (Abb. 6.48). Der Jahresmittelwert der TSS-Fracht im Überschussschlamm wird wie bei der Phosphorbilanz über die biologische Stufe mit Hilfe des Komponentenmodells für die TSS-Frachtganglinie im Überschussschlamm simuliert.



**Abb. 6.49:** Kumulative Verteilungsfunktion  $F(i_{N, TSS_{bio}})$  zur Abschätzung des Stickstoffgehalts im Belebtschlamm.

### Fallbeispiel ARA Morgental

Die angepassten Zeitreihenmodelle für die gemessenen Stickstofffrachten im Rohabwasser und im Ablauf der Vorklärung sind in Tab. 6.50 dargestellt.

**Tab. 6.15:** Parameter der Trend- und Jahresgangmodelle N-Fracht Rohabwasser und Ablauf Vorklärung, ARA Morgental 1999 (Modellparameter Seite 101).

	Deterministisch						Stochastisch	
	Trend		Jahresgang		Wochengang		$e_1$	$\sigma_u$
	$a_1$ [kg d <sup>-1</sup> ]	$b_1$ [kg d <sup>-2</sup> ]	$c_1$ [kg d <sup>-1</sup> ]	$c_2$ [kg d <sup>-1</sup> ]	$d_1$ [kg d <sup>-1</sup> ]	$d_2$ [kg d <sup>-1</sup> ]		
$N_{Roh}$	472.4	-0.097	33.8	-25.9	-	-	-	138.7
$N_{VKB_{ab}}$	494.9	-0.128	48.8	-18.3	-	-	-	135.8

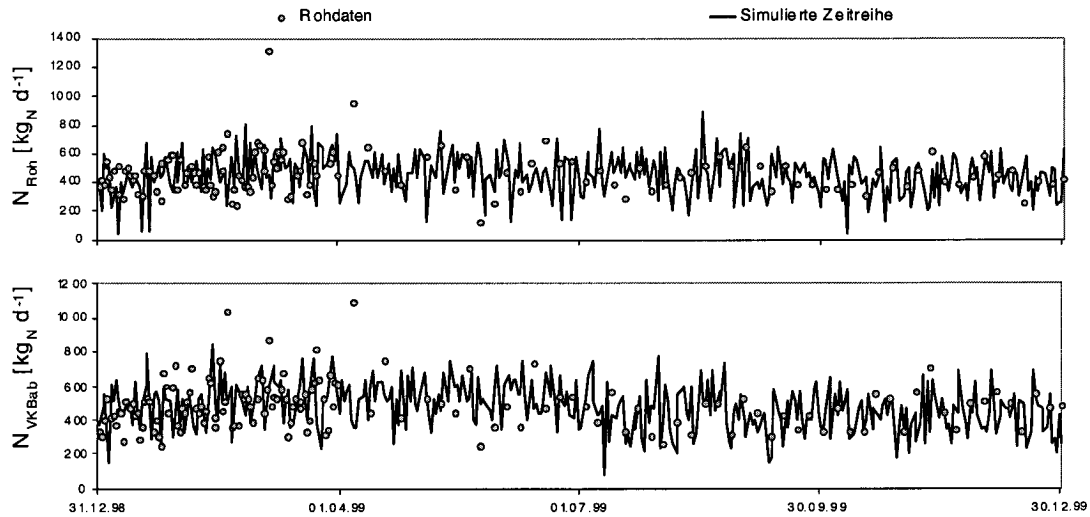


Abb. 6.50: Rohdaten mit simulierten Zeitreihen für die Stickstofffrachten im Rohabwasser und Ablauf der Vorklärung (ARA Morgental 1999).

Da die Datengrundlage in den letzten drei Quartalen des Datenjahres keine Anpassung einer Wochenganglinie und eines AR-Modelles zuließ, wurde nur ein Trend- und Jahresgangmodell angepasst. Es resultiert trotz dieses vereinfachten Modelles eine gute Anpassung der simulierten Zeitreihen an die Rohdaten. Da von der Ammoniumstickstofffracht im Rohabwasser nur ein sehr kleiner Teil im Frischschlamm abgetrennt wird, ist die starke Ähnlichkeit der beiden angepassten Zeitreihenmodelle nicht überraschend.

Der Stickstoffgehalt des Abgabeschlammes wurde im betrachteten Jahr 1999 nur einmal analysiert  $i_{N, TS_{AS}} = 0.046 \text{ gN gTS}^{-1}$  (Abb. 6.51). Mit einer Varianzanalyse für die Jahre 1993 bis 1998 wurde die Varianz der Einzelanalyse  $\hat{\sigma}_{i_{N, TS_{AS}}}^2 = 3.198 \cdot 10^{-5} \text{ gN}^2 \text{ gTS}^{-2}$  berechnet. Um die für das Fallbeispiel berechnete Varianz mit anderen Anlagen zu vergleichen, wurden auch die Abgabeschlammanalysen der ARA Pfäffikon und Bassersdorf mit dem auf Seite 131 gezeigten Varianzanalysemodell ausgewertet (Abb. 6.52).

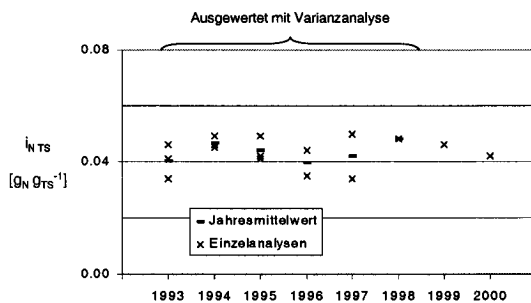


Abb. 6.51: Variabilität Stickstoffgehalt Abgabeschlamm (ARA Morgental).

	$\hat{\sigma}_{i_{N, TS_{AS}}}^2$ [g <sub>N</sub> <sup>2</sup> g <sub>TS</sub> <sup>-2</sup> ]	$\bar{i}_{N, TS_{AS}}$ [g <sub>N</sub> g <sub>TS</sub> ]	$\frac{\sqrt{\hat{\sigma}_{i_{N, TS_{AS}}}^2}}{\bar{i}_{N, TS_{AS}}}$ [%]
Bassersdorf	$4.283 \cdot 10^{-5}$	0.0394	16.6
Pfäffikon	$2.545 \cdot 10^{-5}$	0.0359	14.0
Morgental	$3.198 \cdot 10^{-5}$	0.042	13.0

Abb. 6.52: Varianz des Stickstoffgehaltes im Abgabeschlamm  $\hat{\sigma}_{i_{N, TS_{AS}}}^2$ .

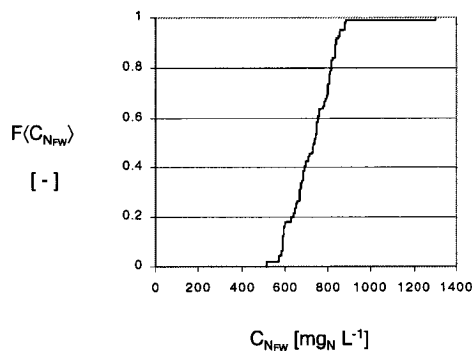
- Abb. 6.52 zeigt, dass die Varianz des Stickstoffgehaltes im Abgabeschlamm bei allen drei Anlagen vergleichbar ist. Dies verdeutlicht die Reproduzierbarkeit der mit der Varianzanalyse gewonnenen Schätzungen für die Varianz  $\hat{\sigma}_{i_{N, TS_{AS}}}^2$ .

Zur Berechnung des Stickstoffinputs im angelieferten Fremdschlamm wurde für die fehlenden Messgrößen der Feststoffkonzentration und des Stickstoffgehaltes die in Tab. 6.16 dargestellten Bandbreiten der uniformen Dichteverteilungen in der stochastischen Simulation gewählt. Dabei wurde berücksichtigt, dass der Fremdschlamm zum grössten Teil aus Frischschlamm von anderen Anlagen besteht. Die angenommenen Unter- und Obergrenzen der  $i_{N, TS_{fremd}}$ -Werte basieren auf verfügbaren Daten für Frischschlamm einer Messkampagne auf der ARA Pfäffikon (Soerensen, 1997).

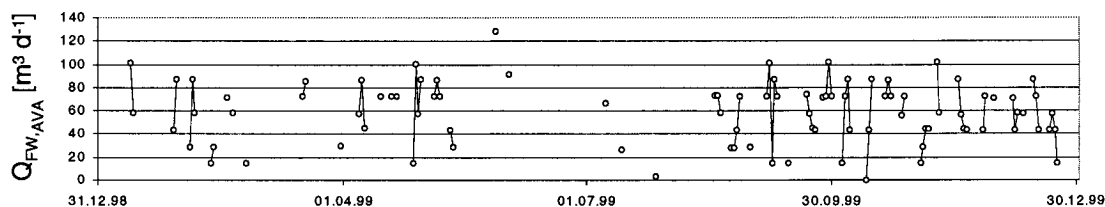
**Tab. 6.16:** Unter- und Obergrenzen der als uniforme Zufallsvariablen berücksichtigten TS-Konzentration  $C_{TS, fremd}$  und des Stickstoffgehaltes im Fremdschlamm  $i_{N, TS, fremd}$ .

$C_{TS, fremd} [kgTS m^{-3}]$		$i_{N, TS, fremd} [gN gTS^{-1}]$	
Untergrenze	Obergrenze	Untergrenze	Obergrenze
30	50	0.033	0.045

Ein zusätzlicher Inputfluss der Stickstoffbilanz über Vorklärung und Faulung der ARA Morgental stellt das Faulwasser des Abwasserverbandes Altenrhein dar (siehe Anhang C.3). Die in Abb. 6.54 gezeigten Durchflussmessungen der angelieferten Faulwasservolumina erfolgten auf der ARA Altenrhein mit einer magnetisch induktiven Durchflussmessung. In der stochastischen Simulation werden diesen Messwerten deshalb zufällige Messabweichungen von  $\pm 10\%$  des Messwertes überlagert (=95%-Vertrauensintervall). Die Stickstoffkonzentration des angelieferten Faulwassers von Altenrhein wurde im Jahr 1999 nicht gemessen. Aus der Analyse von vier verschiedenen Datensätzen konnte eine kumulative Verteilungsfunktion zur Abschätzung dieser Grösse gewonnen werden. In der stochastischen Simulation wird die Stickstoffkonzentration des Faulwassers von Altenrhein mit einer nach Abb. 6.53 verteilten Zufallsvariablen abgebildet.



**Abb. 6.53:** Kumulative Verteilungsfunktion  $F\langle C_{N_{FW}} \rangle$  der Stickstoffkonzentration im Faulwasser basierend auf den Daten von vier kommunalen Schweizer Abwasserreinigungsanlagen.



**Abb. 6.54:** Durchflussmessungen Faulwasser von Abwasserverband Altenrhein (mit einer magnetisch induktiven Durchflussmessung auf der ARA Altenrhein gemessen).

Die kumulative Verteilungsfunktion des Widerspruchs zeigt, dass der mittlere Widerspruch  $\bar{W}_{N_{vkb,faul}} = 27.64 \text{ kgN d}^{-1}$  nicht signifikant von Null abweicht (Abb. 6.56).

- Im Vergleich zu den anderen Massenbilanzen ist die Macht zur Identifizierung systematischer Messabweichungen trotz fehlender Stickstoffmessungen im Überschussschlamm gross. Aus der kumulativen Verteilungsfunktion des Widerspruchs wurde abgeleitet, dass systematische Abweichungen grösser als +/-14.9% der Rohabwasserfracht resp. +/-14.1% der Stickstofffracht im Ablauf der Vorklärung sein müssen, um einen signifikant von Null abweichenden Widerspruch zu verursachen. Mit der gezeigten Stickstoffbilanz kontrolliert man vor allem die Probenahme der Stickstoffkomponenten im Rohabwasser und im Ablauf der Vorklärung. Da die Durchflussmessungen in der Wasserstrasse selten redundant vorliegen, kann keine Messabweichung auf der Abwasserdurchflussmessung mit dieser Bilanz identifiziert werden. Ein auftretender Messfehler würde sowohl den Rohabwasserinput als auch den Output im Ablauf der Vorklärung in ungefähr gleicher Grösse verfälschen.

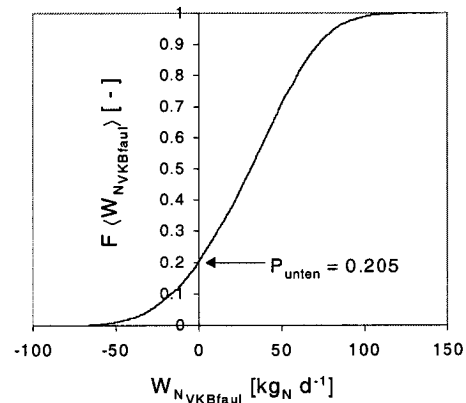
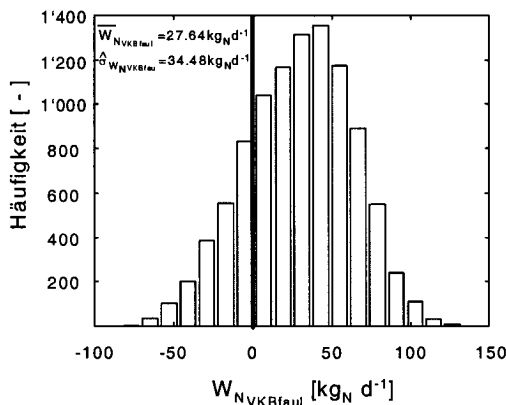


Abb. 6.55: Histogramm des Widerspruchs N-Bilanz VKB und Faulung

Abb. 6.56: Kumulative Verteilungsfunktion  $F\langle W_{N_{vkb,faul}} \rangle$ .

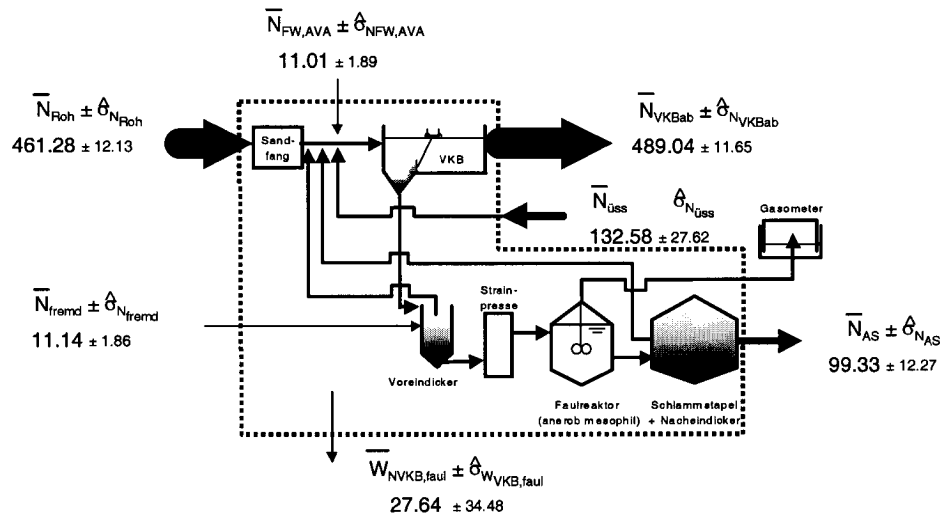


Abb. 6.57: Mittlere jährliche Stickstoffstoffflüsse mit Standardabweichungen [ $\text{kgN d}^{-1}$ ] für die Stickstoffbilanz über Vorklärung und Faulung (ARA Morgental 1999).

Aus der stochastischen Simulation wurden auch die mittleren jährlichen Stoffflüsse und ihre Standardabweichungen berechnet (Abb. 6.57). Mit der darauf basierenden Fehlerfortpflanzungsrechnung konnten wiederum die Varianzanteile der einzelnen Stoffflüsse an der Varianz des Widerspruches der Massenbilanz untersucht werden.

$$\hat{\sigma}_{W_{N_{vkb, faul}}}^2 = \overbrace{\hat{\sigma}_{N_{Roh}}^2}^{12.4\%} + \overbrace{\hat{\sigma}_{N_{FW, AVA}}^2}^{0.3\%} + \overbrace{\hat{\sigma}_{N_{üss}}^2}^{64.2\%} + \overbrace{\hat{\sigma}_{N_{Fremd}}^2}^{0.3\%} + \overbrace{\hat{\sigma}_{N_{AS}}^2}^{12.7\%} + \overbrace{\hat{\sigma}_{N_{VKBab}}^2}^{11.4\%} \quad (6.46)$$

$$34.48^2 \approx 12.13^2 + 1.89^2 + 27.62^2 + 1.86^2 + 12.27^2 + 11.65^2 \quad (6.47)$$

$$1188.9 \approx 1203.3 \quad \text{Kontrolle der Fehlerfortpflanzungsrechnung} \quad [kgN^2 d^{-2}]$$

- ▶ Die Fehlerfortpflanzungsrechnung (Gl. 6.46) zeigt, dass die Varianz der Stickstofffracht im Überschussschlamm mit 64.2% den grössten Anteil der Varianz des Widerspruches der Stickstoffbilanz um die Vorklärung und Faulung verursacht. Eine Steigerung der Identifizierungsmöglichkeiten systematischer Messabweichungen würde deshalb durch zusätzliche Stickstoffanalysen im Belebtschlamm erreicht.
- ▶ Die Stickstoffflüsse im angelieferten Faulwasser von Altenrhein und im Fremdschlamm sind sehr klein im Vergleich zu den anderen Stoffflüssen (Abb. 6.57). Auch die Breite der notwendigen Annahmen zur Berechnung dieser Stickstoffflüsse wirkt sich nicht sensitiv auf das Ergebnis der betrachteten Bilanz aus (siehe Fehlerfortpflanzungsrechnung, Gl. 6.46).

## 6.2.7 CSB-Bilanz Faulung

In der Schweiz wird der Primär- und Sekundärschlamm meist anaerob mesophil ausgefault. Das bei diesem Prozess produzierte Gasvolumen stellt eine wichtige Planungsgrundlage für Energieanalysen dar. Mit Hilfe eines auf dem Erhaltungssatz für CSB basierenden stationären Modelles (Gujer, 1990) kann die Gasproduktion aus der in den Faulturm eingetragenen CSB-Fracht im Frischschlamm und der Aufenthaltszeit in der Faulung berechnet werden. Durch ein Vergleich der gemessenen mit der berechneten Gasproduktion ist die zur Kontrolle notwendige Redundanzbedingung erfüllt (Gl. 6.48).

$$W_{Gas} = Q_{Gas_{mess}} - Q_{Gas_{Modell}} \quad [m^3 d^{-1}] \text{ bei } 35^\circ C \text{ und } 1 \text{ atm} \quad (6.48)$$

Die Berechnung der Methanproduktion durch den CSB-Abbau des Frischschlammes setzt voraus, dass die Nitrat- und Sulfatreduktion im Faulturm in der CSB-Bilanz mengenmässig vernachlässigt werden kann (Gujer, 1990). Um die eliminierte CSB-Fracht zu berechnen, muss zuerst die Inputfracht in die Faulung festgelegt werden. Da im Frischschlamm meist keine CSB-Messungen verfügbar sind, kann der CSB-Input aus der Trockensubstanzfracht berechnet werden. Die Bandbreite des dazu notwendigen CSB-Gehaltes  $i_{CSB TS_{FS}}$  im kommunalen Frischschlamm<sup>12</sup> (Tab. 6.17) wurden aus drei Messkampagnen abgeschätzt.

<sup>12</sup>Der Frischschlamm besteht in den ausgewerteten Messkampagnen aus dem Primär- und über die Vorklärung eingedicktem Überschussschlamm.

**Tab. 6.17:** CSB-Gehalt im Frischschlamm bei drei verschiedenen Messkampagnen.

	Gewählte Bandbreite		Siegrist 2001	Wild 1997	Soerensen 1997
$i_{CSB,TS_{FS}}$ [ $kg_{CSB} kg_{TS}^{-1}$ ]	<b>0.94</b>	<b>1.252</b>	0.94 – 1.09	1.14±0.024	1.23±0.022

Von der CSB-Inputfracht in die Faulung sind nur 65-70% unter anaeroben Bedingungen abbaubar (Gujer and Zehnder, 1983), was in der stochastischen Simulation mit dem uniform verteilten Modellparameter  $\eta_{abbau}$  berücksichtigt wird. Es wird angenommen, dass die Hydrolyse des abbaubaren CSB der entscheidende Prozess für die Methanbildung ist. Die Eliminationsrate des abbaubaren CSB kann durch eine Massenbilanz (Gl. 6.49) für abbaubare partikuläre Stoffe  $X_a$  über die als vollständig durchmischten Rührkessel betrachtete Faulung gewonnen werden (Gujer, 1990). Der Prozess der Hydrolyse wird durch eine Reaktion 1.Ordnung beschrieben.

$$V \cdot \frac{dX_{abbau}}{dt} = Q \cdot (X_{abbau,zu} - X_{abbau}) + k_h \cdot X_{abbau} \cdot V \quad (6.49)$$

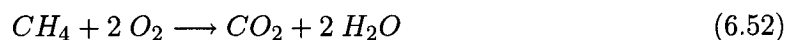
$$\text{Stationärer Zustand: } \underbrace{1 - \frac{X_{abbau}}{X_{abbau,zu}}}_{\text{Eliminationsrate}} = 1 - \frac{1}{1 + k_H \cdot \theta_h} \quad (6.50)$$

$X_{abbau,zu}$	= Zulaufkonzentration abbaubarer organischer Stoffe	[ $kg_{CSB} m^{-3}$ ]
$X_{abbau}$	= Ablaufkonzentration abbaubarer organischer Stoffe	[ $kg_{CSB} m^{-3}$ ]
$Q$	= Durchfluss	[ $m^3 d^{-1}$ ]
$V$	= Reaktorvolumen	[ $m^3$ ]
$\theta_h$	= $V/Q$ = Hydraulische Aufenthaltszeit	[ $d$ ]
$k_H$	= Hydrolysekonstante, Reaktion, 1.Ordnung	[ $d^{-1}$ ]
$\eta_{abbau}$	= Abbaubarer CSB-Anteil im Frischschlamm	[-]

Die in der stochastischen Simulation angenommene Bandbreite der Hydrolysekonstante  $k_H$  beträgt bei 30–35 °C und neutralen pH-Werten 0.15 bis 0.32  $d^{-1}$  (Tschui, 1989). Die abgebaute CSB-Fracht wird mit Gl. 6.51 aus den Messungen der TS-Fracht im Frischschlamm  $TS_{FS}$  und der hydraulischen Aufenthaltszeit  $\theta_h$  berechnet.

$$CSB_{abgebaut} = \underbrace{i_{CSB TS_{FS}} \cdot TS_{FS} \cdot \eta_{abbau}}_{\text{Abbaubare CSB-Fracht}} \cdot \left(1 - \frac{1}{1 + k_H \cdot \theta_h}\right) \quad (6.51)$$

Der chemische Sauerstoffbedarf von Methan beträgt 64  $gO_2$  pro Mol  $CH_4$ .



Aus dem idealen Gasgesetz (Gl. 6.53) folgt, dass ein Mol Gas bei  $35^{\circ}\text{C}$  und 1 atm Druck ein Volumen von  $0.02529 \text{ m}^3$  hat.

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad (6.53)$$

$p$	= Druck	[atm]
$V$	= Volumen	[L]
$n$	= Stoffmenge	[Mol]
$R$	= Ideale Gaskonstante = 0.082057	[atm L Mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]
$T$	= Temperatur	[K]

Da pro kg eliminiertem CSB 15.625 Mol  $\text{CH}_4$  produziert werden, entsprechen bei  $35^{\circ}\text{C}$ :

$$1 \text{ kgCSB}_{\text{eliminiert}} = 0.395 \text{ m}_{\text{CH}_4}^3 \quad (6.54)$$

Das Biogas besteht neben  $\text{CH}_4$  vorwiegend aus  $\text{CO}_2$ . Man benötigt deshalb für die Berechnung der Gesamtgasproduktion den  $\text{CH}_4$ -Anteil des Faulgases. Dieser ist abhängig vom CSB/C-Verhältnis im Frischschlamm. Nach Gujer (1990) enthält Gas einer kommunalen Abwasserreinigungsanlage einen  $\text{CH}_4$ -Anteil von 63 - 68%. Dieser Modellparameter  $\eta_{\text{CH}_4}$  wird in der stochastischen Simulation ebenfalls als uniform verteilte Zufallsvariable abgebildet. Die gesuchte Gasproduktion  $Q_{\text{GasModell}}$  resultiert aus Gl. 6.55.

$$Q_{\text{GasModell}} = \frac{0.395}{\eta_{\text{CH}_4}} \cdot i_{\text{CSB,TS}_{\text{FS}}} \cdot (\text{TS}_{\text{FS}} + \text{TS}_{\text{fremd}}) \cdot \eta_{\text{abbau}} \cdot \left(1 - \frac{1}{1 + k_H \cdot \theta_h}\right) \quad (6.55)$$

$Q_{\text{GasModell}}$	= Berechnete Gasproduktion	[m <sup>3</sup> <sub>Gas</sub> d <sup>-1</sup> ]
$\eta_{\text{CH}_4}$	= $\text{CH}_4$ -Anteil des Faulgases	[ - ]
$i_{\text{CSB TS}_{\text{FS}}}$	= CSB-Gehalt Frischschlamm	[kgCSB kgTS <sup>-1</sup> ]
$\text{TS}_{\text{FS}}$	= TS-Fracht Frischschlamm	[kgTS d <sup>-1</sup> ]
$\text{TS}_{\text{fremd}}$	= TS-Fracht Fremdschlamm	[kgTS d <sup>-1</sup> ]
$\eta_{\text{abbau}}$	= Abbaubarer CSB-Anteil im Frischschlamm	[ - ]
$k_H$	= Hydrolysekonstante, Reaktion 1.Ordnung	[d <sup>-1</sup> ]
$\theta_h$	= $V/Q$ = Hydraulische Aufenthaltszeit	[d]

Die kumulative Verteilungsfunktion  $F\langle W_{\text{Gas}} \rangle$  des Widerspruchs zwischen modellierter und gemessener Gasproduktion wird mit der in Abb. 6.58 schematisch dargestellten stochastischen Simulation berechnet. Die gemessene Gasproduktion kann bei täglichen Messungen mit dem additiven Komponentenmodell ohne Wochenganglinie beschrieben werden (Abb. 6.59). Der autoregressive Anteil mit Lag 1 (siehe Gl. 5.11) ist bei den als Beispiel dargestellten Abwasserreinigungsanlagen Pfäffikon und Bassersdorf<sup>13</sup> sehr ausgeprägt ( $e_1 = 0.67$  resp. 0.64), was mit der Speicherwirkung des Faulreaktors erklärt werden kann.

<sup>13</sup>Die Daten der Gasproduktion auf der ARA Morgental sind nur als Monatssummen der kontinuierlichen Messung verfügbar.

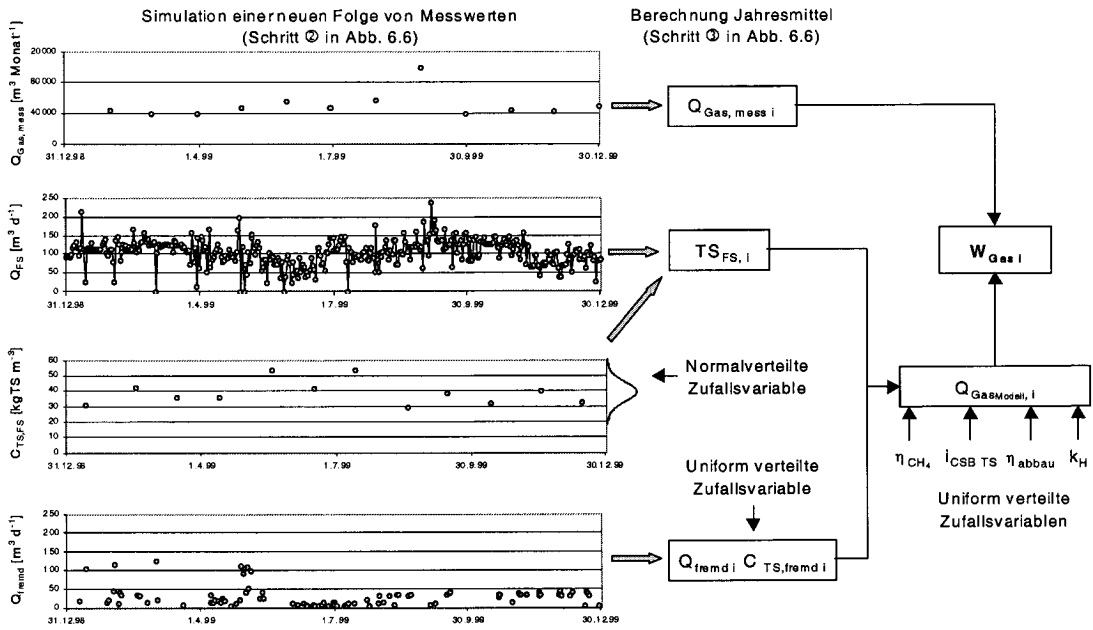


Abb. 6.58: Ablauf eines Simulationsschrittes zur Berechnung des Widerspruches  $W_{Q_{Gas,i}}$ . Für die Gasmessung  $Q_{Gas,mess}$  sind hier Monatssummen abgebildet (siehe Fallbeispiel ARA Morgental). Bei vorliegenden täglichen Messungen wird das additive Komponentenmodell zur Beschreibung der Ganglinien und für deren Simulation genutzt.

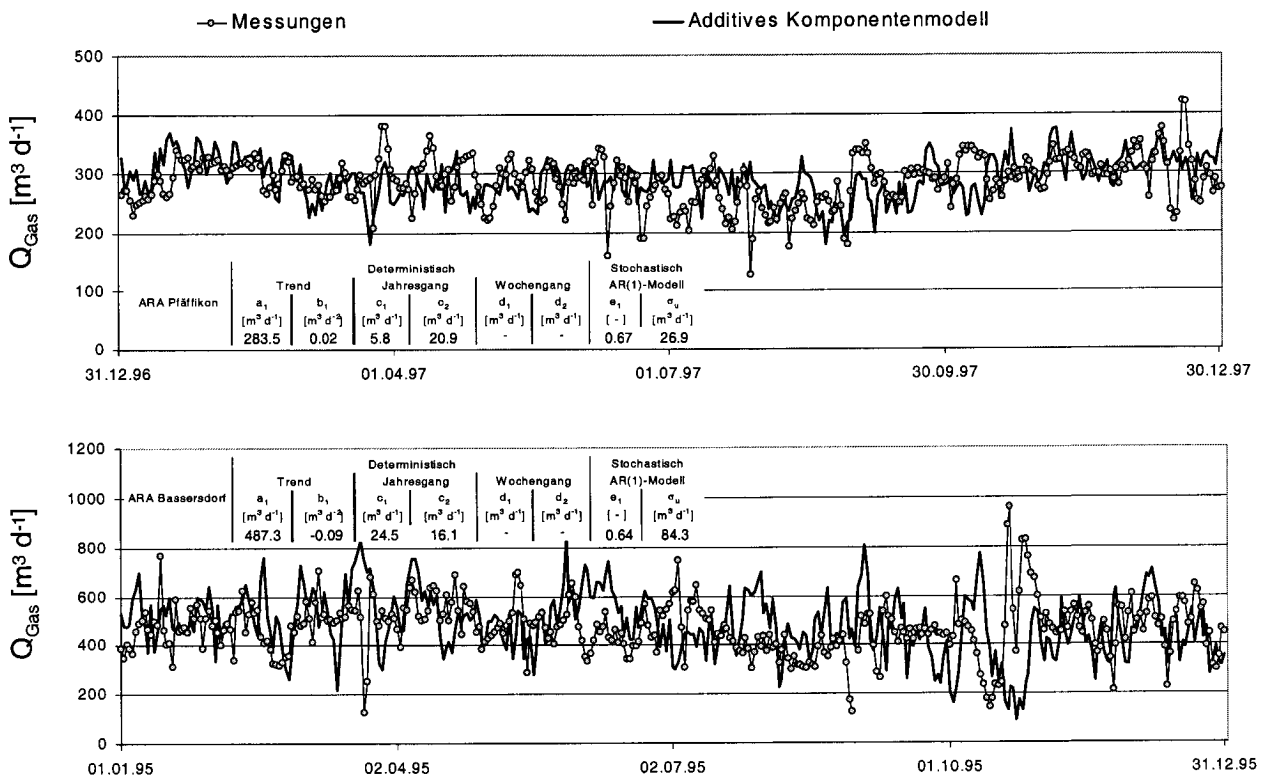


Abb. 6.59: Zwei Beispiele für die Anpassung des additiven Komponentenmodelles an die gemessene Gasproduktion (ARA Pfäffikon und ARA Bassersdorf).



Die Berücksichtigung der zufälligen Messabweichungen auf den Durchflussmessungen im Frisch- und Fremdschlamm erfolgt analog zu Kap. 6.2.4 (Tab. 6.10). Da die TS-Konzentration im Fremdschlamm meist nicht verfügbar ist, wird ihre Unsicherheit in der stochastischen Modellierung mit einer uniform verteilten Zufallsvariablen mit einer angenommenen Unter- und Obergrenze abgebildet (siehe Seite 134).

Für die Trockensubstanzkonzentration<sup>14</sup> im Frischschlamm kann bei häufigen Messungen ein Jahresgangmodell angepasst werden. Liegen jedoch nur monatliche Stichproben vor, so kann kein Zeitreihenmodell angepasst werden. In diesem Fall sollte die TS-Konzentration in der stochastischen Simulation als normalverteilte Zufallsvariable abgebildet werden (Abb. 6.58).

### Fallbeispiel ARA Morgental

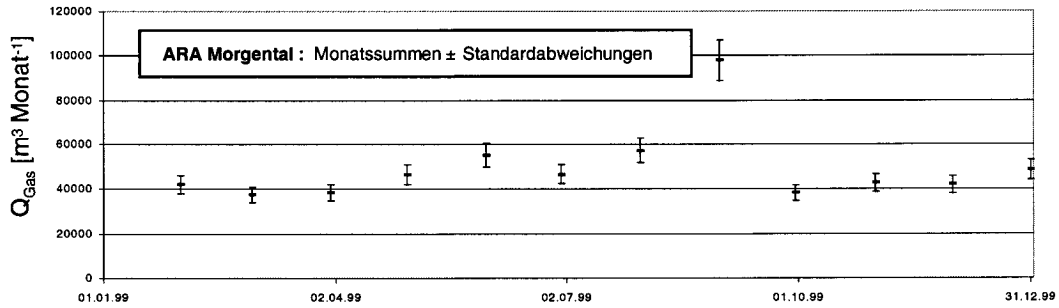
Beim betrachteten Fallbeispiel der ARA Morgental sind als Datengrundlage für die Gasmessung nur Monatssummen verfügbar (Abb. 6.60). Um die Standardabweichung auf den Monatssummen abzuschätzen, wurden mit den angepassten Komponentenmodellen für die Datensätze der ARA Pfäffikon und Bassersdorf eine stochastische Simulation durchgeführt (Tab. 6.18). Die relative Standardabweichung für die Simulation des Fallbeispiels der ARA Morgental wurde aufgrund des Maximalwertes bei der ARA Bassersdorf mit +/-9.3% der Monatssumme angenommen.

**Tab. 6.18:** Berechnung der Standardabweichungen für die Summe der monatlichen Gasproduktion (Grundlage = stochastische Simulation mit den additiven Komponentenmodellen (Abb. 6.59) für die Datensätze der ARA Bassersdorf und Pfäffikon).

	Monat im Datensatz ARA Pfäffikon											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Summe [m <sup>3</sup> d <sup>-1</sup> ]	9473	8790	9174	8573	8547	8057	8262	8367	8360	8999	9041	9286
$\hat{\sigma}_{Summe}$ [m <sup>3</sup> d <sup>-1</sup> ]	429	421	431	421	436	427	436	437	434	436	430	421
100 · $\frac{\hat{\sigma}_{Summe}}{Summe}$ [-]	4.5	4.8	4.7	4.9	5.1	5.3	5.3	5.2	5.2	4.8	4.8	4.5

	Monat im Datensatz ARA Bassersdorf											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Summe [m <sup>3</sup> d <sup>-1</sup> ]	15741	14837	15715	14883	14859	13857	13846	13562	13081	13657	13523	13870
$\hat{\sigma}_{Summe}$ [m <sup>3</sup> d <sup>-1</sup> ]	1236	1215	1258	1231	1275	1236	1259	1252	1220	1259	1226	1225
100 · $\frac{\hat{\sigma}_{Summe}}{Summe}$ [-]	7.9	8.2	8.0	8.3	8.6	8.9	9.1	9.2	9.3	9.2	9.1	8.8

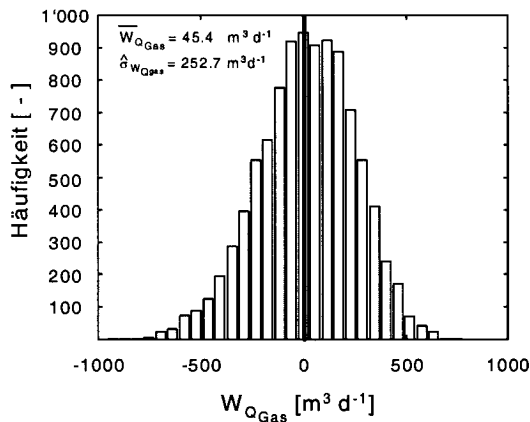
<sup>14</sup>Die Messwerte entsprechen Trockenrückstand-Analysen TR. Nach Gujer (1999) wird angenommen, dass 1 %TR  $\approx 10 \text{ kg t}^{-1} \approx 10 \text{ kgTS m}^{-3}$  entspricht.



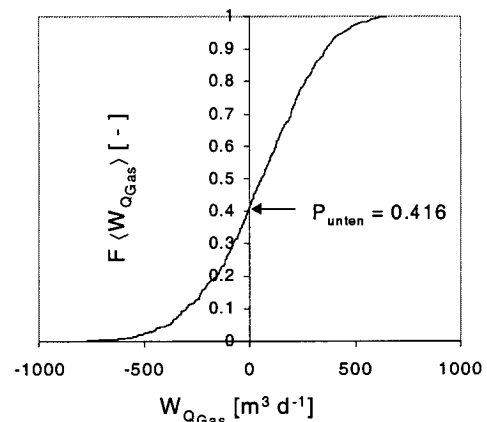
**Abb. 6.60:** Monatliche Gasproduktion der ARA Morgental mit Standardabweichung ( $\approx \pm 9.3\%$  der Monatssumme). Die gewählte Standardabweichung basiert auf der Auswertung der Datensätze ARA Bassersdorf und Pfäffikon in Tab. 6.18.

Die Berücksichtigung der zufälligen Messabweichungen auf den Durchflussmessungen im Frisch- und Fremdschlamm erfolgt analog zu Kap. 6.2.4 (Tab. 6.10). Die TS-Konzentration im Fremdschlamm wurde ebenfalls als uniform verteilte Zufallsvariable mit einer Bandbreite von 30 bis 50  $kg_{TS} m^{-3}$  angenommen (siehe Seite 134).

Da für die Trockensubstanzkonzentration im Frischschlamm nur monatliche Stichproben vorliegen, konnte kein Zeitreihenmodell identifiziert werden. In der stochastischen Simulation (Abb. 6.58) wird die TS-Konzentration deshalb als normalverteilte Zufallsvariable abgebildet. Die Schätzwerte für den Erwartungswert  $\mu$  und die Varianz  $\sigma^2$  entsprechen dem arithmetischen Mittel  $\bar{C}_{TS FS} = 38.55 kg_{TS} m^{-3}$  und  $\hat{\sigma}_{C_{TS FS}}^2 = 63.84 kg_{TS}^2 m^{-6}$ . Die 12 Werte wurden bei jedem Simulationsschritt an zufälliger Stelle im Jahr erzeugt und mit dem jeweiligen Frischschlammdurchfluss multipliziert.

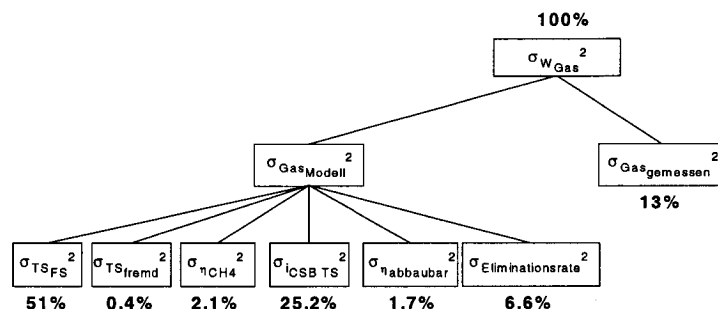


**Abb. 6.61:** Histogramm der Widersprüche zwischen gemessener und berechneter Gasproduktion



**Abb. 6.62:** Kumulative Verteilungsfunktion  $F\langle W_{Gas} \rangle$

Der resultierende mittlere Widerspruch  $\bar{W}_{Gas} = 45.4 m^3 d^{-1}$  weicht nicht signifikant von Null ab (Abb. 6.62). Aus der kumulativen Verteilungsfunktion wurde berechnet, dass nur Widersprüche welche mehr als  $\pm 32.2\%$  der mittleren gemessenen Gasproduktion betragen zu signifikanten Abweichungen von Null führen. Um Möglichkeiten zu finden zur Verbesserung der Identifizierungsmöglichkeiten systematischer Abweichungen, wurde wie bei den anderen Massenbilanzen eine Fehlerfortpflanzungsrechnung durchgeführt. In Abb. 6.63 sind die Anteile der Einzelterme an der Varianz des Widerspruches schematisch dargestellt.



**Abb. 6.63:** Anteile der Einzelvarianzen bei an der Varianz des Widerspruchs  $\hat{\sigma}_{W_{Gas}}^2$  (Eliminationsrate, siehe Gl. 6.50).

- ▶ Die Modellrechnung liefert einen bedeutend grösseren Anteil an die Gesamtvarianz als die Gasmessung. Innerhalb der modellierten Gasproduktion stellt die zufällige Unsicherheit der TS-Fracht des Frischschlammes im gezeigten Fallbeispiel mit 51% den dominanten Anteil dar.
- ▶ Die Unsicherheit des CSB/TS-Verhältnisses  $i_{CSB TS}$  im Frischschlamm wirkt sich von den angenommenen Modellparametern am stärksten auf die Varianz des Widerspruchs  $\hat{\sigma}_{W_{Gas}}^2$  aus.

Beim gezeigten Fallbeispiel stellt eine häufigere Analyse der TS-Konzentration im Frischschlamm aufgrund der Fehlerfortpflanzungsrechnung die effizienteste Methode zur Verringerung der Varianz des Widerspruchs dar. Deshalb wurde mit der stochastischen Simulation analysiert, wie sich ein gesteigerter Messaufwand auf die Identifizierungsmöglichkeiten systematischer Messabweichungen auswirkt (Tab. 6.19).

**Tab. 6.19:** Auswirkungen von Mehrfachanalysen der TS-Konzentration im Frischschlamm  $C_{TS FS}$  auf die Identifizierungsmöglichkeiten systematischer Messabweichungen bei der Kontrolle der Gasproduktion (basierend den Daten 1999 ARA Morgental, mittlere gemessene Gasproduktion  $\bar{Q}_{Gas_{mess}} = 1564.5 m^3 d^{-1}$ ).

Messungen pro Jahr [ - ]	$\sigma_{W_{Q_{Gas}}}^2$ [ $m^6 d^{-2}$ ]	Identifizierbarer Widerspruch [ $m^3 d^{-1}$ ]   [ % von $\bar{Q}_{Gas_{mess}}$ ]	
12	63'857	±505.4	±32.3
24	44'370	±421.3	±26.9
36	40'276	±401.4	±25.7
48	35'276	±375.6	±24.0

- ▶ Mit wöchentlichen TS-Analysen des Frischschlammes könnte der identifizierbare Widerspruch im gezeigten Fallbeispiel auf ±24% der gemessenen Gasproduktion reduziert werden.
- ▶ Die Bestimmung des CSB/TS-Verhältnisses im Frisch- und Abgabeschlamm zur Formulierung einer redundanten CSB-Bilanz mit Messgrößen und den Annahmen für den Fremdschlamm stellt eine prüfenswerte Alternative zur vorgestellten Modellrechnung<sup>15</sup> dar. CSB-Analysen von Frisch- und Abgabeschlämmen sind jedoch infolge der notwendigen Homogenisierung und Verdünnung aufwändig.

<sup>15</sup>Da das CSB/TS-Verhältnis im Abgabeschlamm bei heutigen Datensätzen meist nicht verfügbar ist, muss eine Modellrechnung zur Kontrolle der Gasproduktion angewandt werden.

### 6.2.8 Lokalisierung systematischer Abweichungen

Mit den in Kap. 6.2.2 bis 6.2.7 gezeigten Kontrollmethoden wurde analysiert, ob in den untersuchten Massenbilanzen signifikant von Null abweichende Widersprüche auftreten. Ist dies der Fall, so wird mindestens einer der beteiligten Stoffflüsse durch einen systematischen Messfehler verfälscht. Mit einer einzelnen Bilanz ist es jedoch nicht möglich den Fehler einem Stofffluss zuzuweisen. Es stellt sich folgende Frage:

- Wie können durch die parallele Auswertung aller sechs gezeigten Massenbilanzen systematische Abweichungen lokalisiert werden?

Treten keine systematischen Messabweichungen und Modellfehler auf, so schwanken die Widersprüche in den betrachteten Massenbilanzen zufällig um Null. Diese Situation wird auch durch die Einführung von Korrekturfaktoren für einzelne Fehlerursachen erreicht (die Wirkung der einzelnen Faktoren in den Massenbilanzen zeigt Abb. 6.64):

$$\text{Korrigierter Wert} = \beta \cdot \text{Messwert}$$

Mit einer Parameterschätzung kann durch Minimierung der Widersprüche die Grösse dieser Korrekturfaktoren bestimmt werden. In Tab. 6.20 und 6.21 sind einzelne Korrekturfaktoren und die mit ihnen abgebildeten Fehlerquellen dargestellt. Es ist zu beachten, dass nur gemessene Grössen mit Korrekturfaktoren belegt werden (Abb. 6.64). Da die Anzahl möglicher Fehlerursachen sehr gross ist, werden auf Seite 164 Kriterien zur Beurteilung einzelner Kombinationen vorgeschlagen.

**Tab. 6.20:** In der Lokalisierung mit Korrekturfaktoren untersuchte Fehlerquellen auf den Stoffflüssen aus Abb. 6.1.

Messstelle in Abb. 6.1	Mit Korrekturfaktoren abgebildete Fehlerquellen					
	Durchfluss	Probenahme	Analytik			
			P	N	Fe	TSS oder TR
1 Roh	$\beta_Q$	$\beta_{PN_{Roh}}$	$\beta_{P_{roh}}$	$\beta_{N_{roh}}$		
2 FS	$\beta_{Q_{FS}}$	$\beta_{C_{FS}}$				$\beta_{C_{FS}}$
3 VKB <sub>ab</sub>	$\beta_Q$	$\beta_{PN_{vkb}}$	$\beta_{P_{vkb}}$	$\beta_{N_{vkb}}$		
4 NKB <sub>ab</sub>	$\beta_Q$					
5 ÜSS	$\beta_{üss}$	$\beta_{üss}$				$\beta_{üss}$
6 Fremd	$\beta_{Q_{fremd}}$					
7 Fe <sub>dos</sub>	$\beta_{Fe_{dos}}$	$\beta_{Fe_{dos}}$			$\beta_{Fe_{dos}}$	
8 FW	$\beta_{Q_{FW}}$					
9 Gas	$\beta_{Gas}$					
10 AS	$\beta_{Q_{AS}}$	$\beta_{PN_{AS}}$	$\beta_{P_{AS}}$	$\beta_{N_{AS}}$	$\beta_{Fe_{AS}}$	

**Tab. 6.21:** Annahmen bei der Wahl der Korrekturfaktoren in der Lokalisierungsphase.

Messstelle in Abb. 6.1	Anmerkungen zu den gewählten Korrekturfaktoren in Tab. 6.20, Seite 161
1 Roh	Da die Eisenkonzentration als Modellannahme in die Bilanzen eingeht, wirkt auf die Eisenfracht im Rohabwasser nur der Korrekturfaktor $\beta_Q$ .
2 FS	Die Faktoren für die Probenahme und die TR-Analytik wurden zu einem Korrekturparameter für die Konzentration zusammengefasst, da beide Faktoren nur in der CSB-Bilanz über die Faulung auftreten.
3 VKB <sub>ab</sub>	Die Stoffflüsse im Ablauf der Vorklärung können wie in Kap. 5 gezeigt durch Messfehler der Durchflussmessung, Probenahme und Analytik verfälscht sein.
4 NKB <sub>ab</sub>	Die Phosphorstoffflüsse im Ablauf der Nachklärung sind bei Anlagen mit erhöhter Phosphatelimination sehr klein im Vergleich zu den anderen Stoffflüssen. An dieser Messstelle sind deshalb mit den gezeigten Massenbilanzen keine Korrekturfaktoren für die Probenahme und Analytik identifizierbar. Die Probenahme im Ablauf der Nachklärung ist verglichen mit der Zulaufprobenahme auch wesentlich weniger anfällig auf systematische Messfehler. Die Analytik sollte durch die Parallelanalysen der Fremdüberwachung oder Ringversuche überprüft werden (siehe Kap. 4.2).
5 ÜSS	Es wurden keine einzelnen Korrekturfaktoren für Durchflussmessung, Probenahme und Analytik eingeführt, da sowohl bei der P-Bilanz über die Biologie als auch bei der N-Bilanz über Vorklärung und Faulung die gemessenen TSS-Frachten des Überschussschlammes mit Annahmen für den Phosphor- resp. Stickstoffgehalt multipliziert werden.
6 Fremd	Da sowohl die TR-Konzentrationen als auch die P-, N- und Fe-Gehalte des Fremdschlammes durch Modellannahmen in die Bilanzen eingehen, wird nur ein Korrekturfaktor für den Durchfluss $\beta_{Q_{fremd}}$ berücksichtigt.
7 Fe <sub>dos</sub>	Für die Eisendosierung wird nur ein globaler Faktor angepasst, da sowohl die Konzentration als auch der Durchfluss nur in der Eisenbilanz auftritt.
8 FW	Das Faulwasser tritt nur in der Q-Bilanz über die Faulung auf. In der N-Bilanz über VKB und Faulung stellt der Stickstofffluss einen internen Fluss dar und wird deshalb nicht bilanziert.
9 Gas	Da die Gaszusammensetzung als Annahme in die CSB-Bilanz über die Faulung eingeht, wird nur ein Korrekturfaktor für den gemessenen Durchfluss $\beta_{Q_{Gas}}$ berücksichtigt.
10 AS	Sowohl die P-, N- und Fe-Stoffflüsse im Abgabeschlamm werden durch die Multiplikation der TS-Fracht mit den jeweiligen Stoffgehalten ermittelt. Deshalb ist der Korrekturfaktor für die Probenahme mit dem Korrekturfaktor für die TR-Analytik identisch.

Roh	FS	VKB <sub>ab</sub>	NKB <sub>ab</sub>	ÜSS	Fremd	Fe <sub>gas</sub>	FW	Gas	AS
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10

$$W_{\text{Pdo}} = \beta_{\text{O}} \cdot \beta_{\text{PNtoh}} \cdot \beta_{\text{Ptoh}} \cdot P_{\text{roh}} - \beta_{\text{O}} \cdot \beta_{\text{PNktb}} \cdot \beta_{\text{Pktb}} \cdot P_{\text{ktb}} - \beta_{\text{O}} \cdot P_{\text{rktb}} - \beta_{\text{O}} \cdot P_{\text{uss}}$$

$$W_{\text{Fgas}} = \beta_{\text{O}} \cdot \beta_{\text{PNtoh}} \cdot \beta_{\text{Ptoh}} \cdot P_{\text{roh}} + \beta_{\text{O}} \cdot P_{\text{fremd}} - \beta_{\text{O}} \cdot \beta_{\text{PNAS}} \cdot \beta_{\text{PAS}} \cdot \beta_{\text{TRAS}} \cdot P_{\text{AS}}$$

$$W_{\text{Osauf}} = \beta_{\text{OFS}} \cdot Q_{\text{FS}} + \beta_{\text{O}} \cdot P_{\text{fremd}} - \beta_{\text{O}} \cdot Q_{\text{FW}}$$

$$W_{\text{Fegas}} = \beta_{\text{O}} \cdot Fe_{\text{roh}} - \beta_{\text{O}} \cdot Fe_{\text{rktb}} + \beta_{\text{O}} \cdot Fe_{\text{fremd}} + \beta_{\text{Fe}} \cdot Fe_{\text{gas}} - \beta_{\text{O}} \cdot \beta_{\text{PNAS}} \cdot \beta_{\text{PAS}} \cdot \beta_{\text{TRAS}} \cdot Fe_{\text{AS}}$$

$$N_{\text{Nktb/ausf}} = \beta_{\text{O}} \cdot \beta_{\text{PNtoh}} \cdot \beta_{\text{Ntoh}} \cdot N_{\text{roh}} - \beta_{\text{O}} \cdot \beta_{\text{PNktb}} \cdot \beta_{\text{Nktb}} \cdot N_{\text{ktb}} - \beta_{\text{O}} \cdot N_{\text{uss}} + \beta_{\text{O}} \cdot N_{\text{fremd}} - \beta_{\text{O}} \cdot \beta_{\text{PNAS}} \cdot \beta_{\text{PAS}} \cdot \beta_{\text{TRAS}} \cdot N_{\text{AS}}$$

$$W_{\text{Gas}} = -\beta_{\text{OFS}} \cdot \beta_{\text{CFS}} \cdot TS_{\text{FS}} \cdot \tau_{\text{CSBTSFS}} \cdot \eta_{\text{abbau}} \cdot \left(1 - \frac{1}{1+k_v} \cdot \frac{V}{V}\right) - \beta_{\text{O}} \cdot TS_{\text{fremd}} \cdot \tau_{\text{CSBTSFS}} \cdot \eta_{\text{abbau}} \cdot \left(1 - \frac{1}{1+k_v} \cdot \frac{V}{V}\right) + \beta_{\text{Gas}} \cdot Q_{\text{gasness}} + \beta_{\text{O}} \cdot \beta_{\text{OFS}} + \beta_{\text{O}} \cdot Q_{\text{fremd}}$$

Abb. 6.64: Wirkung der Korrekturfaktoren aus Tab. 6.20 in den sechs untersuchten Massenbilanzen

Um die Auswirkung der einzelnen Korrekturfaktoren in den Massenbilanzen zu vergleichen, wird eine Zielfunktion eingeführt (Gl. 6.56), welche aus dimensionslosen Grössen besteht.

$$\chi^2 = \frac{W_{P_{ges}}^2}{\sigma_{W_{P, ges}}^2} + \frac{W_{P_{bio}}^2}{\sigma_{W_{P, bio}}^2} + \frac{W_{Q_{faul}}^2}{\sigma_{W_{Q, faul}}^2} + \frac{W_{Fe_{ges}}^2}{\sigma_{W_{Fe, ges}}^2} + \frac{W_{N_{vkb faul}}^2}{\sigma_{W_{N, vkb faul}}^2} + \frac{W_{Gas}^2}{\sigma_{W_{Gas}}^2} \quad (6.56)$$

Die im Nenner der Zielfunktionsterme auftretenden Gewichtungsfaktoren entsprechen den Varianzen der Widersprüche in den einzelnen Massenbilanzen. Diese Werte werden aus den Kap. 6.2.2 bis 6.2.7 beschriebenen Identifizierungsschritten gewonnen. Durch die Division der quadrierten Widersprüche der einzelnen Massenbilanzen mit den Gewichtungsfaktoren wird zusätzlich zur Unsicherheit der Messwerte auch die Unsicherheit der Modellannahmen in der Parameterschätzung berücksichtigt. Werden in einer Bilanz die Unsicherheit von Annahmen mit uniformen Dichtefunktionen beschrieben, so resultiert meist auch eine relativ grosse Varianz des Widerspruchs (siehe z.B. CSB-Bilanz Faulung, Kap. 6.2.7). Eine grosse Varianz des Widerspruchs führt bei der Minimierung der Zielfunktion zu einer Reduktion der Gewichtung dieses Terms. Die Schätzung der Korrekturparameter  $\beta$  erfolgt durch die Minimierung folgender Bedingung:

$$\beta(\text{Frachten}_{mess}, \text{Annahmen}) : \chi^2 = \min \quad (6.57)$$

Frachten<sub>mess</sub> = Jahresmittel der gemessenen P-, N-, Fe-, Q-, TS-Flüsse  
 Annahmen = Angenommene Parameter und Grössen z.B.  $\eta_{CH_4}$ ,  $Fe_{Roh}$

Da die Anzahl der potentiellen Fehlerursachen wesentlich grösser ist als die Zahl der Massenbilanzen können nur Kombinationen von Korrekturfaktoren geschätzt werden. Folgende Kriterien werden als Grundlage für die Beurteilung der Kombinationen angewandt:

- 1.) Durch die geschätzten Korrekturfaktoren dürfen keine signifikant von Null abweichenden Widersprüche in den Massenbilanzen mehr auftreten.
- 2.) Die geschätzten Korrekturfaktoren müssen grösser oder gleich Null sein.
- 3.) Die minimale Anzahl Korrekturfaktoren, welche die Bedingung 1 und 2 erfüllt und die Zielfunktion minimiert wird favorisiert.

Zuerst werden die in Tab. 6.20 dargestellten Korrekturfaktoren einzeln geschätzt. Sind die dargestellten Kriterien nicht erfüllt, so werden Kombinationen mehrerer Parameter geschätzt, um die plausibelsten Fehlerkombinationen nach den oben aufgeführten Kriterien zu selektionieren (siehe Fallbeispiel ARA Morgental).

Zur Berücksichtigung der Unsicherheit von Annahmen und der gemessenen Stofffrachten wird eine Monte-Carlo-Simulationsroutine durchgeführt. Dabei werden die Inputgrössen für die Parameterschätzung (Stofffrachten und Modellannahmen) aufgrund ihrer Verteilungsfunktion variiert und anschliessend eine Parameterschätzung durchgeführt (Abb. 6.65). Die mittleren Schätzungen der Korrekturparameter mit ihren Standardabweichungen werden aus den Resultaten des 10'000-fach wiederholten Simulationsschrittes abgeleitet (Abb. 6.66).

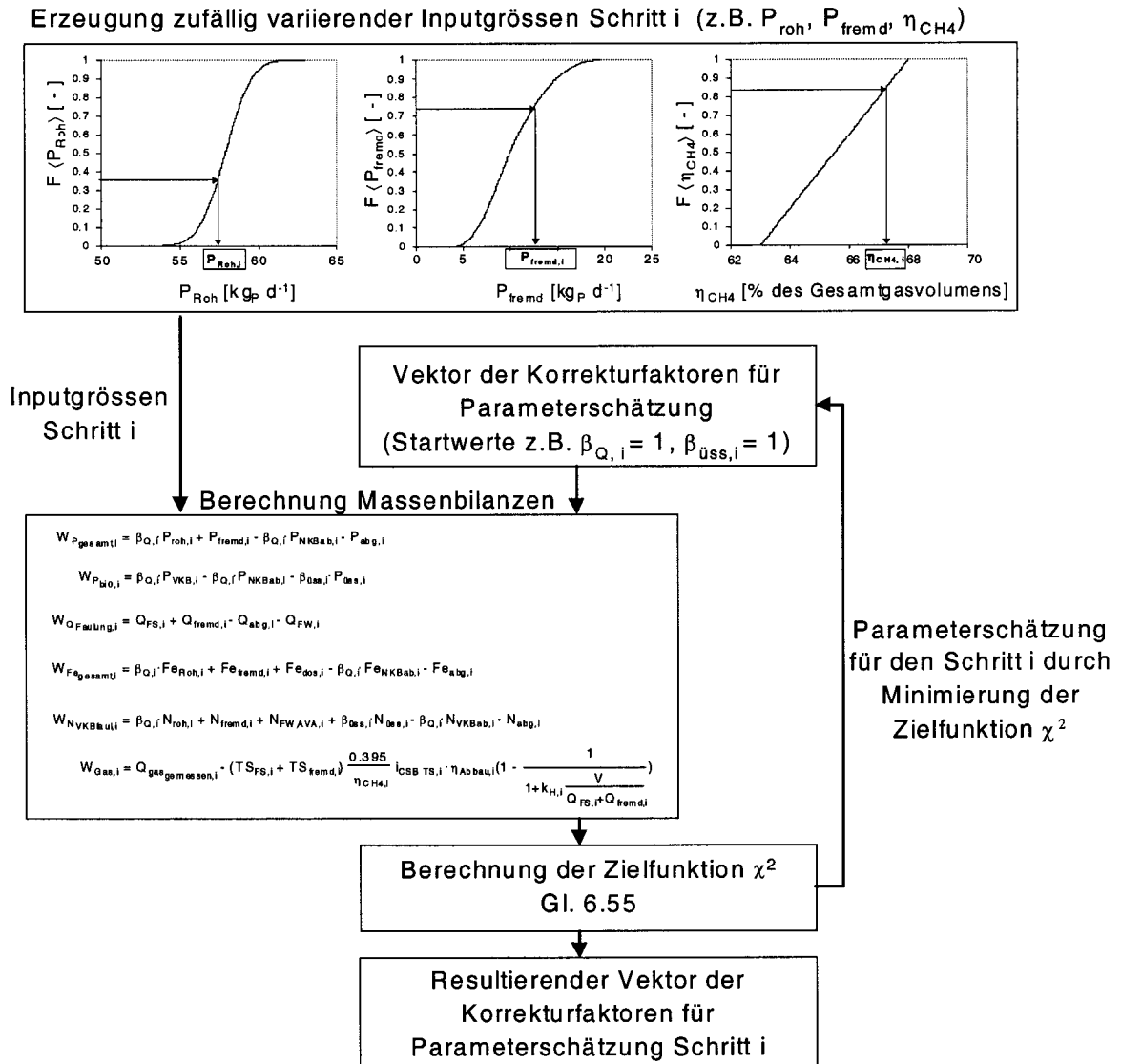


Abb. 6.65: Simulationsschritt zur Schätzung von Korrekturfaktoren (z.B.  $\beta_{Q,i}$ ,  $\beta_{\text{üss},i}$ ).

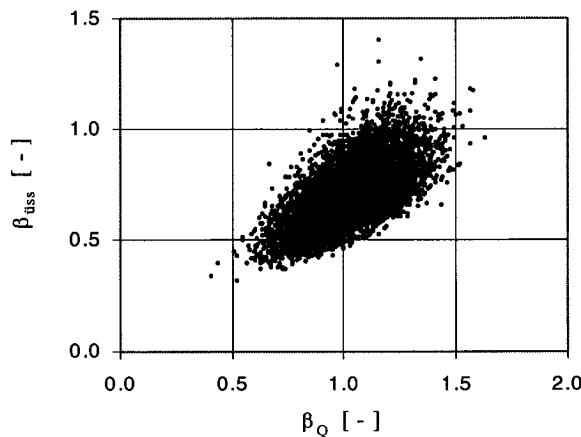


Abb. 6.66: Beispiel der Resultate von 10'000 wiederholten Simulationsschritten aus Abb. 6.65 für die Kombination der Korrekturparameter  $\beta_Q$  und  $\beta_{\text{üss}}$ .



**Fallbeispiel ARA Morgental**

Basierend auf den sechs dargestellten Massenbilanzen für das Fallbeispiel werden die Gewichtungsfaktoren festgelegt (Tab. 6.22). Ohne Korrektur der einzelnen Stoffflüsse ergab sich der unten dargestellte Wert der Zielfunktion (Gl. 6.56).

**Tab. 6.22:** Gewichtungsfaktoren für die Parameterschätzung der Korrekturfaktoren

$\hat{\sigma}_{W_{P,bio}}^2$ [kgP <sup>2</sup> d <sup>-2</sup> ]	$\hat{\sigma}_{W_{P,ges}}^2$ [kgP <sup>2</sup> d <sup>-2</sup> ]	$\hat{\sigma}_{W_{Q,faul}}^2$ [m <sup>6</sup> d <sup>-2</sup> ]	$\hat{\sigma}_{W_{Fe,ges}}^2$ [kgFe <sup>2</sup> d <sup>-2</sup> ]	$\hat{\sigma}_{W_{N,vkb faul}}^2$ [kgN <sup>2</sup> d <sup>-2</sup> ]	$\hat{\sigma}_{W_{CSB,faul}}^2$ [m <sup>6</sup> <sub>Gas</sub> d <sup>-2</sup> ]
6.98 <sup>2</sup>	7.88 <sup>2</sup>	2.29 <sup>2</sup>	24.11 <sup>2</sup>	31.75 <sup>2</sup>	252.7 <sup>2</sup>

$$\chi^2 = \frac{21.37^2}{6.98^2} + \frac{3.37^2}{7.88^2} + \frac{8.58^2}{2.29^2} + \frac{23.84^2}{24.11^2} + \frac{24.74^2}{34.48^2} + \frac{45.4^2}{252.7^2} = 25.74$$

Mit einem Korrekturfaktor lassen sich nicht gleichzeitig alle Massenbilanzen mit signifikant von Null abweichenden Widersprüchen korrigieren. Um diese Bedingung zu erfüllen, wurden die 171 möglichen Kombinationen von zwei Korrekturparametern geschätzt. Davon erfüllen nur 8 Kombinationen die ersten zwei Kriterien auf Seite 164.

**Tab. 6.23:** Kombinationen von Korrekturfaktoren ( $\pm$ Standardabweichung), welche sämtliche der auf Seite 164 dargestellten Kriterien erfüllen.

Rang	$\chi^2$ [—]	$\beta_Q$ [—]	$\beta_{\text{üss}}$ [—]	$\beta_{Q_{fs}}$ [—]	$\beta_{Q_{fremd}}$ [—]	$\beta_{Q_{fw}}$ [—]	$\beta_{P_{vkb}}$ [—]
1	1.76		0.63±0.09			0.90±0.03	
2	1.83		0.63±0.09	1.08±0.02			
3	1.85					0.90±0.03	1.65±0.23
4	1.91			1.08±0.02			1.65±0.23
5	2.61		0.60±0.09		2.14±0.32		
6	3.76				2.09±0.32		1.65±0.23
7	7.65	1.27±0.13				0.90±0.03	
8	7.72	1.27±0.13		1.08±0.02			

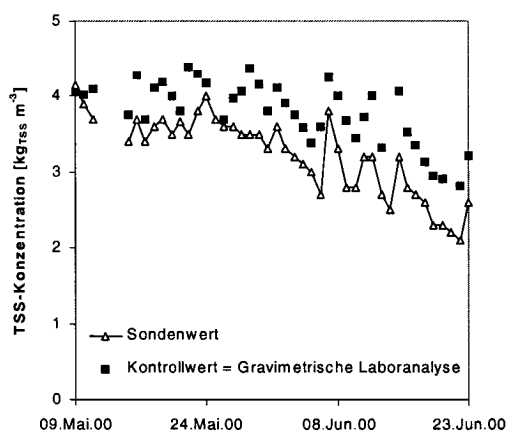
- ▶ Aus Tab. 6.23 wurde die Hypothese abgeleitet, dass eine systematische Messabweichung auf dem Überschusschlammstofffluss den signifikant von Null abweichenden Widerspruch der Phosphorbilanz über die biologische Stufe verursacht. Die Varianten, welche die Fehlerursache der Phosphoranalytik im Ablauf der Vorklä rung oder der Abwasserdurchflussmessung zuweisen, führen zu höheren Zielfunktionswerten.
- ▶ Aufgrund von Tab. 6.23 wird als Grund für den signifikanten Widerspruch der Q-Bilanz über die Faulung eine systematische Abweichung bei der Bestimmung des Faulwasserdurchflusses vermutet. Dieser Korrekturfaktor führt im Vergleich zu anderen Faktoren zum kleinsten Wert der Zielfunktion.
- ▶ Die eingeführte Zielfunktion in der Lokalisierungsphase liefert Hypothesen für zielgerichtete Versuche zur Analyse systematischer Fehlerursachen. Durch die formulierten Bedingungen kann die grosse Anzahl möglicher Fehlerquellen zur Erklärung der signifikant von Null abweichenden Widersprüche stark eingeschränkt werden.

### 6.2.9 Validierung Fallbeispiel ARA Morgental

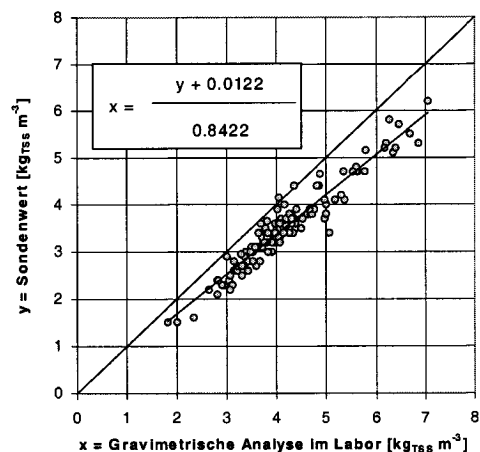
Anhand der in Kap. 6.2.2 bis 6.2.7 nicht genutzten Routinedaten der ARA für das Jahr 2000 und einer detaillierten Phosphorbilanz über die biologische Stufe vom 9. Mai bis 23. Juni 2000 sollen die Ergebnisse der in der Identifizierungsphase analysierten Massenbilanzen des Jahres 1999 validiert werden. Es ergeben sich folgende Fragestellungen:

- Da die mobile Feststoffsonde zur Bestimmung der TSS-Konzentration im Überschussschlamm nach Angabe des ARA-Personals gegen Ende des Jahres 1999 neu kalibriert wurde, stellt sich die Frage, ob die Hypothese des fehlerbehafteten Überschussschlammstoffflusses nach der Neukalibrierung abgelehnt werden kann.
- Können durch die zusätzliche Messung des Phosphorgehaltes im Belebtschlamm  $i_{PTSS}$  die Identifizierungsmöglichkeiten systematischer Messabweichungen mit der Phosphorbilanz über die biologische Stufe verbessert werden?
- Sind die Ergebnisse der Bilanzen, welche im Jahr 1999 keine signifikant von Null abweichenden Widersprüche zeigten, mit Daten des Jahres 2000 validierbar?
- Lässt sich die Hypothese der signifikanten Messabweichung auf der Bestimmung der dosierten Faulwasservolumina mit den Daten des Jahres 2000 bestätigen?
- Sind die Standardabweichungen auf den Widersprüchen der Massenbilanzen mit denjenigen von 1999 vergleichbar?

Um die Hypothese der fehlerbehafteten Überschussschlammstoffflüsse zu kontrollieren, wurde die von der ARA eingesetzte mobile Feststoffsonde (siehe Anhang C.3) während der Messkampagne vom 9. Mai bis zum 23. Juni 2000 mit gravimetrischen TSS-Analysen kontrolliert (Abb. 6.67). Es zeigte sich trotz der Neukalibrierung ein systematischer Kalibrierfehler. Für die Bilanzen des Jahres 2000 wurden deshalb die TSS-Konzentrationen des Überschussschlammes mit der in Abb. 6.67 dargestellten Funktion korrigiert.



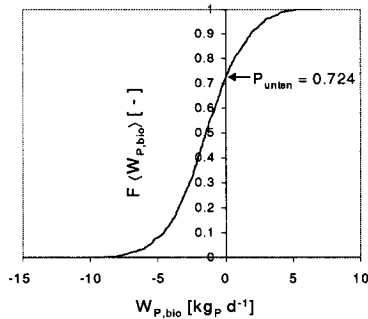
(a) Vergleichsmessungen BB 1



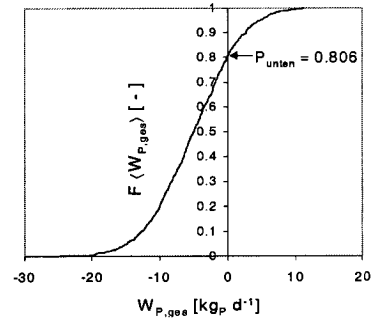
(b) Korrekturfunktion mit Vergleichsmessungen BB1 bis 6

**Abb. 6.67:** Gravimetrische Laboranalysen zur Kontrolle der Messwerte einer mobilen Feststoffsonde (ARA Morgental 9.Mai bis 23. Juni 2000).

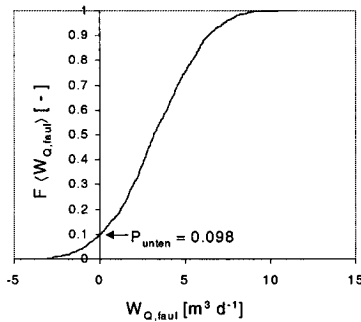
- Nach der Korrektur der TSS-Konzentrationen tritt in der Phosphorbilanz über Belebungsbecken und Nachklärung des Datenjahres 2000 kein signifikant von Null abweichender Widerspruch mehr auf (Abb. 6.68, Teilfigur a). Daraus kann geschlossen werden, dass im Datensatz 2000 der Überschussschlamm nicht mehr systematisch verfälscht wird. Dieses Resultat wird durch die in Kap. 4.4 gezeigten Kontrollversuche für die Durchflussmessung bestätigt.



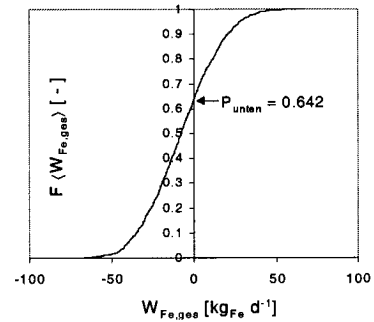
(a) P-Bilanz Belebungsbecken und Nachklärung



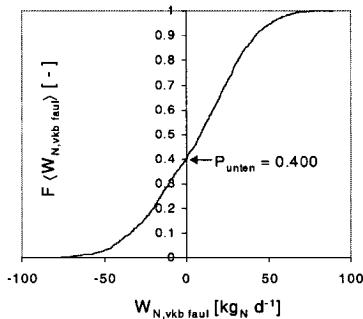
(b) P-Bilanz Gesamtanlage



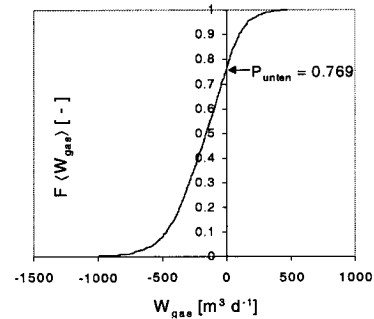
(c) Q-Bilanz Faulung



(d) Fe-Bilanz Gesamtanlage



(e) N-Bilanz Vorklämung und Faulung



(f) CSB-Bilanz Faulung

**Abb. 6.68:** Kumulative Verteilungsfunktion der Widersprüche der sechs verschiedenen Massenbilanzen für das Datenjahr 2000, ARA Morgental (P-Bilanz biologische Stufe: 9.Mai bis 23. Juni 2000).

Die Phosphorgehalte des Belebtschlammes wurden im Jahr 2000 nur während einer Intensivmesskampagne (Frommhold, 2000) analysiert. Deshalb wurde anstelle der Jahresbilanz für Phosphor über das Teilsystem des Belebungsbeckens und der Nachklärung diese 46-tägige Bilanzierungsperiode analysiert. Infolge der verkürzten Bilanzdauer und instationärem Betrieb der biologischen Stufe wurde die Akkumulation von Phosphor im System bei der Bilanz über Belebungsbecken und Nachklärung mitberücksichtigt.

Mit dem Validierungsdatensatz des Jahres 2000 konnten die Ergebnisse der Massenbilanzen bestätigt werden, welche im Datenjahr 1999 keine signifikant von Null abweichenden Widersprüche zeigten (Abb. 6.68, Teilfiguren b,d,e und f). Die Standardabweichungen auf den Widersprüchen der Massenbilanzen konnten mit dem Datensatz ebenfalls reproduziert werden (Tab. 6.24). Verminderte Standardabweichungen treten bei den Phosphorbilanz über das Belebungsbecken und die Nachklärung im Jahr 2000 auf. Die Verbesserung der Identifizierungsmöglichkeiten systematischer Abweichungen resultiert aufgrund der zwei Mal wöchentlich in allen sechs Becken analysierten Phosphorgehalten des Belebtschlammes.

**Tab. 6.24:** Widersprüche ( $\pm$  Standardabweichung) in den Jahre 1999 und 2000

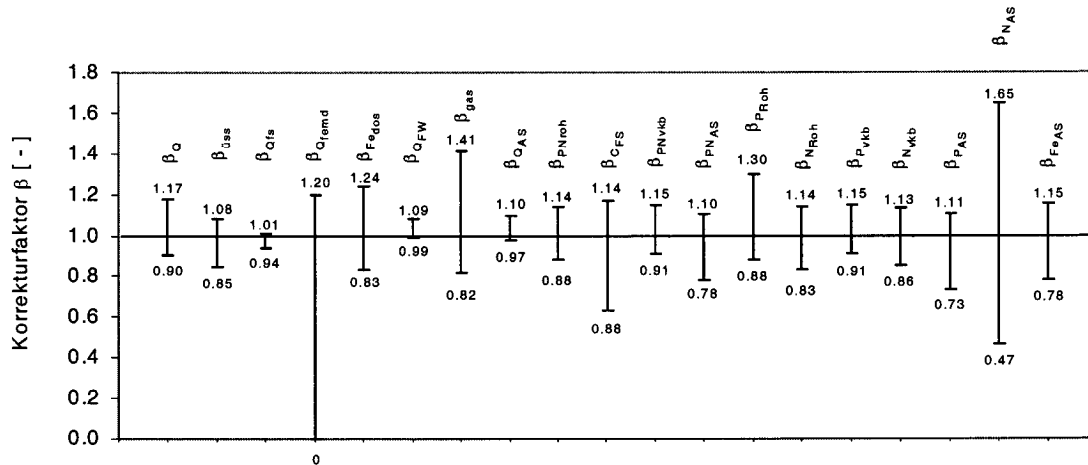
	$W_{P,bio}$ [kg <sub>P</sub> d <sup>-1</sup> ]	$W_{P,ges}$ [kg <sub>P</sub> d <sup>-1</sup> ]	$W_{Q,faul}$ [m <sup>3</sup> d <sup>-1</sup> ]	$W_{Fe,ges}$ [kg <sub>Fe</sub> d <sup>-1</sup> ]	$W_{N,vkb\ faul}$ [kg <sub>N</sub> d <sup>-1</sup> ]	$W_{gas}$ [m <sup>3</sup> <sub>Gas</sub> d <sup>-1</sup> ]
1999	<b>-21.37</b> ±6.98	<b>-3.37</b> ±7.88	<b>-8.58</b> ±2.25	<b>23.84</b> ±24.11	<b>27.64</b> ±34.43	<b>45.4</b> ±252.7
Widerspruch in % von Input <sup>16</sup>	66.4	5.3	7.7	11.4	4.5	2.9
2000	<b>-1.43</b> ±2.49	<b>-5.07</b> ±5.84	<b>3.28</b> ±2.43	<b>-7.45</b> ±20.9	<b>5.84</b> ±27.94	<b>-176.79</b> ±223.6
Widerspruch in % von Input	3.2	9.0	2.5	3.4	1.1	11.8

- Die Hypothese der systematischen verfälschten Faulwasserdurchflussbestimmung kann durch die Bilanzergebnisse von 2000 nicht bestätigt werden. Der Widerspruch im Jahr 2000 ist mit 2.5% bezogen auf die Summe aus Frisch- und Fremdschlamm noch kleiner als 1999 (=7.7% der Summe aus Frisch- und Fremdschlamm).

Da im Datensatz 2000 keine signifikant von Null abweichenden Widersprüche auftreten, wird er als frei von systematischen Messabweichungen angenommen. Es stellt sich die Frage, wie grosse systematische Messabweichungen mit dem betreffenden Datensatz und den sechs Massenbilanzen hätten identifiziert werden können. Es wurde deshalb für die 19 verschiedenen Fehlerursachen berechnet, welche Grenzwerte der Korrekturfaktoren in mindestens einer Massenbilanz einen signifikant von Null abweichenden Widerspruch verursacht hätten (Abb. 6.69).

- Aus Abb. 6.69 ist ersichtlich, dass für den Datensatz 2000 eine Abweichung auf der Abwasserdurchflussmessung von +17% resp. -10% des Messwertes zu einem signifikant von Null abweichenden Widerspruch geführt hätte. Beim Überschussschlamm hätte eine systematische Messabweichungen von +8% resp. -15% zu einem signifikanten Testergebnis geführt.

<sup>16</sup> =  $100 \cdot |\text{Widerspruch}| / \text{Summe Inputfrachten}$  (CSB-Bilanz Faulung =  $100 \cdot |\text{Widerspruch}| / Q_{Gas, mess}$ )



**Abb. 6.69:** Grenzwerte der Korrekturfaktoren, welche im Jahr 2000 in mindestens einer Bilanz einen signifikant von Null abweichenden Widerspruch verursacht hätten

- ▶ Die Kontrollmethode ist für den vorliegenden Datensatz nicht sensitiv auf systematische Abweichungen der Klärgasmessung und der TR-Analysen im Frischschlamm. Bei der Klärgasmessung können mit dem Datensatz 2000 nur Messabweichungen identifiziert werden, welche grösser als  $\pm 30\%$  des Messwertes sind. Dies ist auf die Auswirkungen der Unsicherheit von Modellannahmen und TR-Analytik zurückzuführen. Durch eine Erhöhung der Analysehäufigkeit des Frischschlammes liesse sich die Sensitivität verbessern (siehe Kap. 6.2.7).
- ▶ Auf Messabweichungen des Fremdschlammdurchflusses und der Stickstoffanalytik im Abgabeschlamm reagiert die Kontrollmethode ebenfalls nicht sensitiv, da diese beiden Fehlerursachen in den betroffenen Bilanzen nur kleine Stoffflüsse beeinflussen.

### 6.2.10 Schlussfolgerungen

#### ▶ Identifikation systematischer Abweichungen

Die gezeigte Kombination von Massenbilanzen mit stochastischer Simulation erlaubt mit Routinedaten kommunaler Abwasserreinigungsanlagen (=Messwerte der Eigenüberwachung) und mitberücksichtigten Modellannahmen und Erfahrungswerten eine Formulierung redundanter Gleichungssysteme. Damit wird eine quantitative Identifikation systematischer Messabweichungen unter Berücksichtigung der Unsicherheit von Messwerten, Modellannahmen und Erfahrungswerten ermöglicht.

Bei signifikant von Null abweichenden Widersprüchen in den Massenbilanzen unterstützt die Methode eine zielgerichtete Suche nach den Fehlerursachen für die auftretenden systematischen Abweichungen.

Durch die Analyse der Routinedaten mit Massenbilanzen wird der Aufwand von Zusatzversuchen für eine Datenkontrolle auf ein Minimum beschränkt. Dies ist ein wesentliches Kriterium für die Akzeptanz der Datenkontrolle beim ARA-Personal.

Da das Kontrollkonzept vor allem systematische Messabweichungen auf den Durchflussmessungen und Probenahmen analysiert, sollte zur Kontrolle der Stofffrachten im Ablauf der Nachklärung und im Zulauf zur biologischen Stufe zusätzlich die Analytik mit den in

Kap. 4.2 gezeigten Methoden überprüft werden. Vor detaillierten Zusatzversuchen sollten vorhandene Parallelanalysen aus der Fremdüberwachung analysiert werden, um den zusätzlichen Messaufwand zu minimieren.

Mit dem vorhandenen Datensatz der Anlage und zusätzlichen Analysen des Phosphorgehaltes im Belebtschlamm betrug die Grösse identifizierbarer systematischer Messabweichungen auf den Durchflussmessungen des Zulaufes, Überschuss-, Frisch- und Abgabeschlammes  $\pm 10-17\%$  des Messwertes.

#### ► Einbezug der Unsicherheit von Modellwissen und Erfahrungswerten

Die stochastische Simulation erlaubt die quantitative Berücksichtigung von Modellwissen und Erfahrungswerte bei der Beurteilung systematischer Messabweichungen. Mit der Modellierung der Annahmen als uniform über eine gewählte Bandbreite verteilte Zufallsvariablen wird dem Umstand Rechnung getragen, dass häufig nur Unsicherheitsbereiche der Annahmen angegeben werden können.

Mit Hilfe von Fehlerfortpflanzungsrechnungen kann für die vorliegende Datengrundlage analysiert werden, wie sich die Unsicherheit der gewählten Annahmen auf die Identifizierungsmöglichkeiten von systematischen Messabweichungen auswirken.

#### ► Erforderliche Datengrundlage und massgebende Messgrössen zur Identifizierung systematischer Messabweichungen

Die Methode basiert auf Routinedatensätzen von kommunalen Abwasserreinigungsanlagen mit einer Ausbaugrösse von mehr als 10'000 Einwohnerwerten. Als Verfahrensschema wurde eine Belebtschlammanlage mit erhöhter Phosphorelimination (Phosphatfällung mit Eisensalzen) und einer anaerob mesophilen Schlammbehandlung gewählt.

Die betrachteten Rohabwasseranalysen für totalen Phosphor und Stickstoff sind trotz des in der Schweiz gesetzlich geforderten Nachweises der Gesamtelimination für Ammonium und Gesamtphosphor<sup>17</sup> nicht auf allen für erhöhte Nährstoffelimination ausgelegten Abwasserreinigungsanlagen verfügbar. Der Grund für einen Verzicht auf diese Messungen liegt bei der heiklen Probenahme im Rohabwasser. Im Kap. 4.1 wurde mit Kontrollversuchen und redundanten Massenbilanzen über die Vorklärung gezeigt, dass eine repräsentative Probenahme im Rohabwasser möglich ist.

Aus dem Fallbeispiel der ARA Morgental resultierten folgende Erkenntnisse:

- Die Identifizierungsmöglichkeiten systematischer Messabweichungen auf Abwasserdurchflussmessungen und den abgezogenen Überschussschlammvolumina lassen sich durch Messung der heute meist nicht verfügbaren Phosphorgehalte des Belebtschlammes  $i_{P\ TSS}$  deutlich vergrössern. Diese Analyse ist auch mit einfachen Analytikmethoden (Photometer und Küvettentestsätze) zuverlässig durchführbar (siehe Kap. 4.2). Es wird vorgeschlagen, diese Analyse einmal monatlich durchzuführen, wobei die stochastischen Eigenschaften dieser Messgrösse im Jahresverlauf noch untersucht werden sollten.
- Im gezeigten Kontrollkonzept werden auch die Stoffanalysen im Abgabeschlamm durch die kontrollierende Gewässerschutzbehörde berücksichtigt. Es zeigte sich, dass vor allem die zufällige Unsicherheit der Phosphoranalyse in der P-Bilanz über

<sup>17</sup>Schweizerische Gewässerschutzverordnung (GSchV) vom 28. Oktober 1998. Für Anlagen im Einzugsgebiet von Seen und für Anlagen ab 10'000 EW im Einzugsgebiet des Rheins unterhalb von Seen.

die Gesamtanlage von zentraler Bedeutung ist (siehe Kap. 6.2.3). Phosphor im Abgabelschlamm sollte deshalb zwei bis vier Mal pro Jahr analysiert werden.

- Die Analyse von Eisen im Abgabelschlamm ermöglicht bei Anlagen mit erhöhter P-Elimination durch Phosphatfällung mit Eisensalzen die Formulierung einer redundanten Eisenbilanz über die Gesamtanlage. Diese Bilanz ist vor allem für die finanziell relevante Kontrolle der Abgabelschlammstoffflüsse von Bedeutung. Im Klärschlamm-Analyseprogramm sollte Eisen deshalb ebenfalls enthalten sein.
- Für eine Optimierung des Messaufwandes bei der Erhebung von Routinedaten auf kommunalen Kläranlagen ist eine klare Zieldefinition für jede Anlage notwendig. Diese beinhaltet neben der Festlegung der relevanten Stoffflüsse, die erforderlichen statistischen Kenngrößen (z.B. Jahresmittel, 85%-Quantil), die tolerierbare zufällige Unsicherheit auf den statistischen Kenngrößen und die gewünschte Grösse identifizierbarer systematischer Messabweichungen. Basierend auf der vorhandenen Datengrundlage können mit Hilfe der stochastischen Simulation die Konsequenzen unterschiedlicher Messprogramme aufgezeigt werden.

#### ► Übertragbarkeit der Methodik auf Abwasserreinigungsanlagen mit anderen Verfahrensführungen

Die gezeigte Methodik kann unter Berücksichtigung des jeweiligen Anlageschemas auf andere kommunale Abwasserreinigungsanlagen übertragen werden. Die Konsequenzen einzelner alternativer Verfahrensführungen (im Vergleich zu Abb. 6.1) auf das Kontrollkonzept sind untenstehend erläutert:

##### VERFAHREN MIT FESTSITZENDER BIOMASSE

Die gezeigte Methode ist nicht nur für Belebtschlammverfahren anwendbar, sondern auch für andere Verfahren wie z.B. Tropfkörper, Tauchtropfkörper. Allerdings können beim Betrieb eines solchen Verfahrens mit einer Vorfällung die in Kap. 6.2.2 und 6.2.6. gezeigten Annahmen zu den Phosphor- und Stickstoffgehalten des abgezogenen Überschussschlammes nicht übernommen werden. Für diese Fälle sollten Literaturdaten zur Beurteilung der Variabilität der Annahmen berücksichtigt werden.

##### ÜBERSCHUSSSCHLAMMABZUG

Ob der Überschussschlammabzug aus dem Rücklaufschlamm oder direkt aus der biologischen Stufe erfolgt, spielt für die Anwendbarkeit des Konzeptes keine Rolle. Eine separate Überschussschlammwässerung bedingt Anpassungen der P-Bilanz über Belebungs- und Nachklärbecken und der N-Bilanz Vorklärbecken und Faulung.

##### BIOLOGISCHE PHOSPHORELIMINATION

Werden keine Eisensalze für die Phosphorelimination eingesetzt, so verliert die Eisenbilanz über die Gesamtanlage ihren Wert. Die Eisenfracht im Abgabelschlamm wird dann vor allem von der Eisenfracht im Rohabwasser beeinflusst. Dies hat zur Folge, dass ohne Analysen der Eisenkonzentration im Rohabwasser die Unsicherheit des Widerspruches einer derartigen Eisenbilanz sehr gross wird. Zusätzlich ist zu beachten, dass die im Kap. 6.2.2 gezeigten Annahmen für den Phosphorgehalt des Belebtschlammes auf Daten von Anlagen mit chemischer Phosphorelimination basieren und deshalb für Anlagen mit biologischer Phosphorelimination nicht angewandt werden können.

# Kapitel 7

## Kontrolle kurzer Messkampagnen

### 7.1 Zielsetzung

Kurze intensive Messkampagnen über die biologische Stufe werden oft als Grundlage zur Planung neuer Verfahrensverführungen oder bei grösseren Erweiterungsprojekten durchgeführt. Da für die Validierung und Parameterschätzung bei dynamischen Belebtschlammmodellen die Anzahl erforderlicher Messgrössen gross ist und für die meisten Fragestellungen Messreihen mit einer hohen Auflösung notwendig sind, erstrecken sich diese kurzen Messkampagnen häufig nur über einzelne Wochen. Will man solche Datensätze mit Hilfe einer redundanten Phosphorbilanz auf systematische Messabweichungen überprüfen, so ergibt sich im Gegensatz zu der im Kap. 6.2.2 beschriebenen Methode das Problem, dass die Akkumulation im System nicht immer vernachlässigbar ist. Es sollen deshalb folgende Fragen beantwortet werden:

- Wie kann die erforderliche Bilanzierungsdauer abgeschätzt werden, um die Akkumulation in einer redundanten Phosphorbilanz über die biologische Stufe vernachlässigen zu können?
- Wie lassen sich bei kurzen Messkampagnen die Zulauf- und Überschussschlammfrachten der biologischen Stufe mit einer redundanten Phosphorbilanz unter zusätzlicher Berücksichtigung der Akkumulation mit statistischen Methoden überprüfen?

### 7.2 P-Bilanz biologische Stufe: Dynamische Betrachtung

Für die Datenkontrolle der In- und Outputstoffflüsse bei der biologischen Stufe ist in der Literatur schon mehrfach vorgeschlagen worden, die Messdaten mit Hilfe einer redundanten Phosphorbilanz zu überprüfen (Gujer, 1989; Schweighofer, 1994; Svardal et al., 1998; Nowak, 2000; Meijer et al., 2001). Diese Bilanz wird häufig zur Datenkontrolle verwendet, da die messtechnische Erfassung sämtlicher In- und Outputstoffflüsse für totalen Phosphor um die biologische Stufe einer Kläranlage möglich ist. Unter Vernachlässigung der Speicherung von Belebtschlamm in der Nachklärung und der Abbildung des Belebungsbeckens als ein Rührkessel mit konstantem Volumen  $V_{BB}$  kann für Phosphor über das in Abb. 7.1 dargestellte Teilsystem "Biologie und Nachklärung" folgende Bilanz formuliert werden (Gl. 7.1).

$$V_{BB} \cdot \frac{dC_{PBB}}{dt} = Q_{BBzu} \cdot C_{Pzu} - Q_{üss} \cdot C_{TSSüss} \cdot i_{PTSS} - (Q_{BBzu} - Q_{üss}) \cdot C_{Pab} \quad (7.1)$$



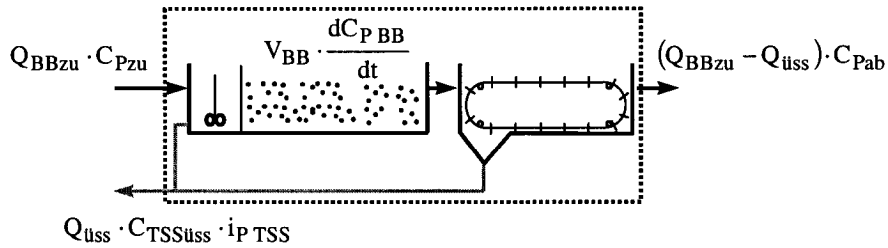


Abb. 7.1: Phosphorstoffflüsse des Teilsystems "Biologie und Nachklärung"

Die Phosphorkonzentration in der Biologie  $C_{PBB}$  wird aus der TSS-Konzentration in der Biologie  $C_{TSSBB}$  und dem Phosphorgehalt im Belebtschlamm  $i_{PTSS}$  berechnet:

$$\underbrace{V_{BB} \cdot \left( \frac{dC_{TSSBB}}{dt} \cdot i_{PTSS} + \frac{di_{PTSS}}{dt} \cdot C_{TSSBB} \right)}_{\text{Akkumulation Biologie}} = \underbrace{Q_{BBzu} \cdot C_{Pzu}}_{\text{Zulauf Biologie}} - \underbrace{Q_{uss} \cdot C_{TSSuss} \cdot i_{PTSS}}_{\text{Überschussschlamm}} - \underbrace{(Q_{BBzu} - Q_{uss}) \cdot C_{Pab}}_{\text{Ablauf Nachklärung}} \quad (7.2)$$

In der praktischen Anwendung werden meist Mittelwerte der einzelnen Stoffflüsse über eine Messkampagne der Länge  $\Delta t$  bilanziert (Gl. 7.3). Entspricht die Messdauer  $\Delta t$  einem Vielfachen des Schlammalter, so kann der Akkumulationsterm auf der linken Seite von Gl. 7.3 vernachlässigt werden. Es stellt sich die Frage, wie lange diese Bilanzierungszeit sein muss, damit die Akkumulation tatsächlich vernachlässigbar ist und man aufgrund eventuell auftretender Widersprüche aus der Phosphorbilanz auf vorliegende systematische Fehler schließen kann.

$$\underbrace{\frac{L_{P,BB,t} - L_{P,BB,0}}{\Delta t}}_{\bar{P}_{Akk}} = \bar{P}_{BBzu} - \bar{P}_{uss} - \bar{P}_{NK Bab} \quad (7.3)$$

$L_{P,BB,t}$  = Phosphorlager im Belebungsbecken bei Messkampagnenende [kgP]

$L_{P,BB,0}$  = Phosphorlager im Belebungsbecken bei Beginn der Messkampagne [kgP]

$\bar{P}_{Akk}$  = Mittlere täglich akkumulierte P-Fracht [kgP d<sup>-1</sup>]

$\bar{P}_{BB, zu}$  = Mittlere tägliche P-Fracht im Zulauf [kgP d<sup>-1</sup>]

$\bar{P}_{uss}$  = Mittlere tägliche P-Fracht im Überschussschlamm [kgP d<sup>-1</sup>]

$\bar{P}_{NK Bab}$  = Mittlere tägliche P-Fracht im Ablauf Nachklärung [kgP d<sup>-1</sup>]

Um den Akkumulationsterm vernachlässigen zu können, muss das Verhältnis  $\lambda$  (Gl.7.4) zwischen der mittleren Akkumulation  $\bar{P}_{Akk}$  und der Inputfracht  $\bar{P}_{BBzu}$  vernachlässigbar klein werden.

$$\lambda = \frac{\bar{P}_{Akk}}{\bar{P}_{BBzu}} = \frac{L_{P,BB,t} - L_{P,BB,0}}{\Delta t \cdot \bar{P}_{BBzu}} \quad (7.4)$$

Mit dem dimensionslosen Faktor  $\varphi$  (Gl.7.5), der die relative Veränderung des Phosphorlagers im Vergleich zum Anfangslager  $L_{P, BB, 0}$  beschreibt, kann Gl. 7.4 neu formuliert werden:

$$\varphi = \frac{L_{P, BB, t} - L_{P, BB, 0}}{L_{P, BB, 0}} \quad (7.5)$$

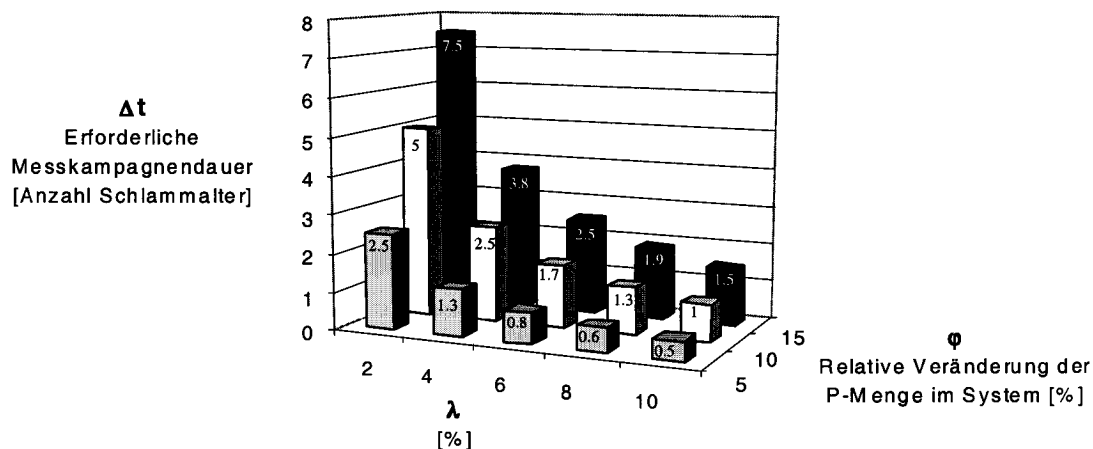
$$\lambda = \frac{\varphi \cdot L_{P, BB, 0}}{\Delta t \cdot \bar{P}_{BBzu}} \quad (7.6)$$

Näherungsweise kann das Schlammalter zu Beginn der Messkampagne  $\theta_{x, 0}$  folgendermassen beschrieben werden (Gl. 7.7).

$$\theta_{x, 0} \approx \frac{L_{P, BB, 0}}{\bar{P}_{üss} + \bar{P}_{NK Bab}} \approx \frac{L_{P, BB, 0}}{\bar{P}_{BBzu}} \quad (7.7)$$

Damit resultiert eine Beziehung zur Beschreibung der erforderlichen Messkampagnendauer  $\Delta t$  in Funktion der relativen Veränderung der Phosphormenge im System  $\varphi$ , des gerade noch tolerierten Verhältnisses  $\lambda$  und des Schlammalters zu Beginn der Messkampagne  $\theta_{x, 0}$  (Gl.7.8). In Abb. 7.2 ist die erforderliche Messkampagnendauer  $\Delta t$  für unterschiedliche Faktoren  $\lambda$  und  $\varphi$  dargestellt.

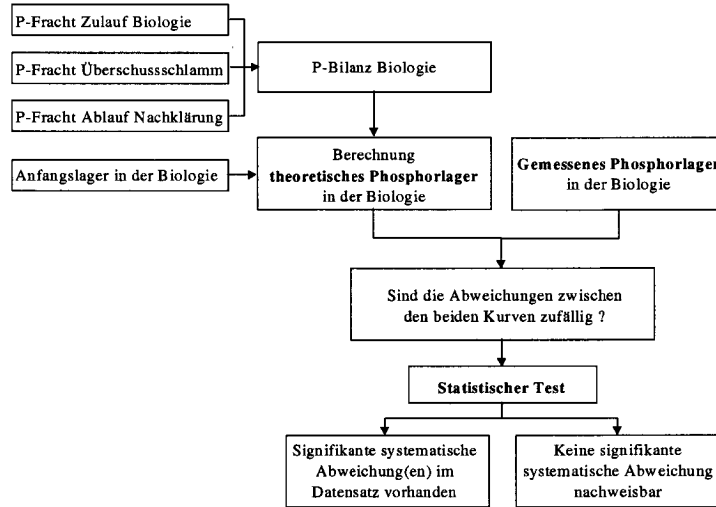
$$\Delta t \geq \frac{\varphi}{\lambda} \cdot \theta_{x, 0} \quad (7.8)$$



**Abb. 7.2:** Erforderliche Messkampagnendauer  $\Delta t$  in Funktion von  $\varphi$ , der relativen Veränderung der Phosphormenge im System über die Messkampagne und einem gewählten zulässigen Verhältnis  $\lambda$  zwischen der vernachlässigten mittleren Akkumulation  $\bar{P}_{Akk.}$  und der mittleren Zulaufkraft  $\bar{P}_{BBzu}$

Betrachtet man beispielsweise eine Messkampagne über eine Dauer von ungefähr zwei Schlammaltern, so resultiert bei einer Veränderung der Phosphormasse im System zwischen 5 und 15% ein Modellfehler infolge vernachlässigter Akkumulation zwischen 3% und 8% der Zulaufkraft (Abb. 7.2). Dieser Modellfehler ist beträchtlich, wenn man mit der Phosphorbilanz systematische Messabweichungen in der Grössenordnung von 10 bis 15% identifizieren will. Da die angenommene Veränderung der Phosphormasse im System auch bei angestrebtem stationärem Betrieb auftreten kann (z.B. Regenereignis), sollten die Auswirkungen einer vernachlässigten Akkumulation bei der Identifizierung systematischer Abweichungen genau beurteilt werden.

Um kurze Messkampagnen mit einer redundanten Phosphorbilanz zu kontrollieren, wird ein Ansatz zur Berücksichtigung der Akkumulation aufgezeigt. Die vorgeschlagene Methode basiert auf einem Vergleich des gemessenen Phosphorlagers in der Biologie und des aus den In- und Outputstoffflüssen berechneten theoretischen Phosphorlagers (Abb. 7.3). Signifikante Abweichungen zwischen diesen beiden Kurven werden als Entscheidungskriterium für die Identifizierung systematischer Messabweichungen im vorliegenden Datensatz verwendet.



**Abb. 7.3:** Vorgehen bei der Identifizierung systematischer Messabweichungen mit Hilfe einer Phosphorbilanz unter Berücksichtigung der Akkumulation

Das gemessene Phosphorlager an einem beliebigen Messtag  $m$  in der biologischen Stufe kann unter Vernachlässigung der Schlammmenge in der Nachklärung aufgrund von Gl. 7.9 bestimmt werden. Für die TSS-Konzentration  $C_{TSSBB,m}$  im Belebungsbecken muss der Tagesmittelwert eingesetzt werden. Da sich die Zusammensetzung des Belebtschlammes über den Zeitraum eines Tages nur unwesentlich verändert, kann für die Phosphorfraction des Belebtschlammes  $i_{PTSS,m}$  der Messwert einer Stichprobe eingesetzt werden.

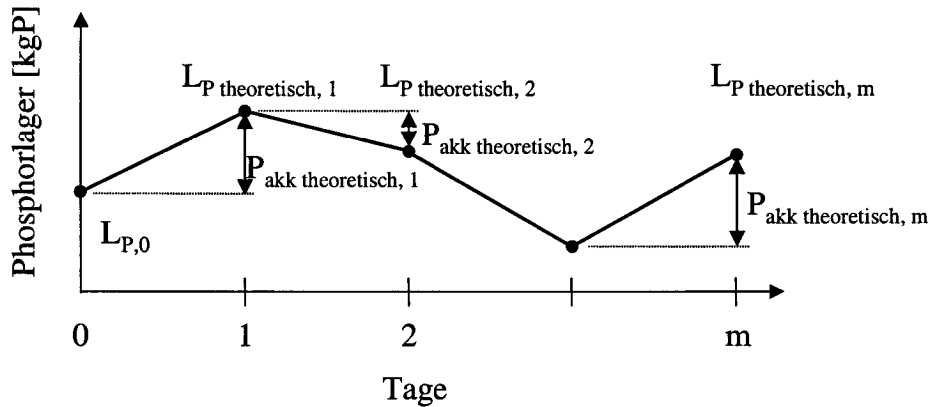
$$L_{P\ mess,m} = V_{BB} \cdot C_{TSSbb,m} \cdot i_{PTSS,m} \quad (7.9)$$

In Abb. 7.4 ist die Berechnung des theoretischen Phosphorlagers am Messtag  $m$  schematisch dargestellt. Zum Phosphorlager bei Beginn der Messkampagne  $L_{P0}$  werden die über die betrachteten  $m$  Messtage summierten Akkumulationsterme addiert (Gl. 7.10).

$$L_{P\ theoretisch,m} = L_{P0} + \sum_{j=1}^m P_{akk\ theoretisch,j} \quad (7.10)$$

Die einzelnen Akkumulationsterme  $P_{akk\ theoretisch,j}$  können direkt aus der Phosphorbilanz über die biologische Stufe (Gl. 7.2) berechnet werden (Gl. 7.11).

$$P_{akk\ theoretisch,j} = \underbrace{Q_{BBzu,j} \cdot C_{Pzu,j}}_{P\ Zulauf,j} - \underbrace{Q_{üss,j} \cdot C_{TSSüss,j} \cdot i_{PTSS,j}}_{P\ Überschussschlamm,j} - \underbrace{(Q_{BBzu,j} - Q_{üss,j}) \cdot C_{Pab,j}}_{P\ Ablauf,j} \quad (7.11)$$



**Abb. 7.4:** Berechnung des theoretischen Phosphorlagers in der Biologie am Messtag  $m$  aus dem Anfangswert  $L_{P,0}$  und den täglichen Akkumulationstermen

Die berechnete Akkumulation wird als "theoretisch" bezeichnet, da man bei diesem Schritt der Analyse noch nicht weiss, ob es sich beim berechneten Wert tatsächlich um Akkumulation handelt. Liegt mindestens ein systematischer Messfehler vor, berechnet man mit Gl. 7.11 die Summe aus tatsächlicher Akkumulation und dem Widerspruch infolge des systematischen Fehlers. Treten im Datensatz keine systematischen Abweichungen auf, so weicht das theoretische Phosphorlager  $L_{P,theoretisch,m}$  nicht systematisch vom gemessenen Phosphorlager  $L_{P,mess,m}$  ab. Der unbekannte Parameter  $L_{P,0}$  (=Anfangslager) bei der Berechnung des theoretischen Lagers (Gl. 7.10) wird mit Hilfe eines Datensatzes von  $n$  Messwerten für  $L_{P,mess,m}$  durch Minimierung der Summe der Abweichungsquadrate ( $SS = \text{Sum of Squares}$ ) durch die Bedingung (Gl. 7.13) geschätzt.

$$SS(L_{P,mess}, L_{P,0}) = \sum_{m=1}^n (L_{P,mess,m} - L_{P,theoretisch,m}(L_{P,0}))^2 \quad (7.12)$$

$$L_{P,0}(L_{P,mess}) : \quad SS(L_{P,mess}, L_{P,0}) = \min \quad (7.13)$$

Zur Beurteilung systematischer Unterschiede zwischen der beiden Kurven untersucht man die Differenzen (=Residuen  $R_m$ ) zwischen dem gemessenen und dem theoretischen Lager:

$$\begin{aligned} R_m &= L_{P,mess,m} - \hat{L}_{P,theoretisch,m} \\ &= L_{P,mess,m} - \hat{L}_{P,0} + \sum_{j=1}^m P_{akk,theoretisch,j} \end{aligned} \quad (7.14)$$

Als Kriterium für eine systematische Abweichung zwischen den beiden Kurven wird untersucht, ob ein signifikanter Trend in der Residuensequenz vorliegt<sup>1</sup>. Tritt in den Residuen ein signifikanter Trend auf, so ist die mit Gl. 7.11 berechnete theoretische Phosphorakkumulation nicht alleine auf Akkumulation zurückzuführen, sondern auch auf zumindest eine unbekannte systematische Messabweichung in den bilanzierten In-

<sup>1</sup>Es ist zu beachten, dass die Residuen aufgrund der Berechnungsmethode auch bei zufälligen Abweichungen eine Autokorrelation aufweisen. In einem ersten Ansatz wird diese Autokorrelation hier vernachlässigt. Die Auswirkungen dieser Autokorrelation sollten allerdings weiter untersucht werden.

und Outputstoffflüssen. Um die Residuen bezüglich eines signifikanten Trends zu kontrollieren, wird folgendes Regressionsmodell an die Residuen angepasst:

$$R_m = \beta \cdot t_m + \alpha \quad (7.15)$$

$R_m$  = Residuum am Messtag  $m$  [ $kgP$ ]

$t_m$  = Messtag  $m$  [ $d$ ]

$\beta$  = Steigung [ $kgP d^{-1}$ ]

$\alpha$  = Achsenabschnitt [ $kgP$ ]

(7.16)

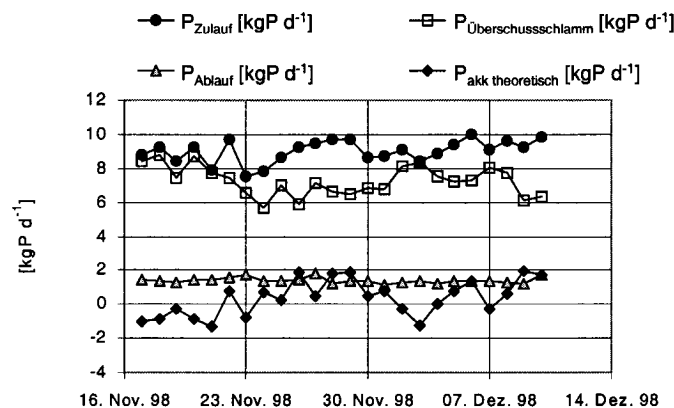
Mit dem in Tab. 7.1 gezeigten t-Test kann die geschätzte Steigung  $\hat{\beta}$  analysiert werden. Für die Berechnung der Varianz der geschätzten Steigung siehe z.B. Stahel (1995).

**Tab. 7.1:** t-Test für die Trendanalyse von Residuen

Nullhypothese $H_0$	Alternativhypothese $H_A$	Verwerfungsbereich der Nullhypothese $H_0$
$\beta = 0$	$\beta \neq 0$	$-q_{0.975}^{\nu=n-2} \cdot \sqrt{\text{var}(\hat{\beta})} > \hat{\beta} > q_{0.975}^{\nu=n-2} \cdot \sqrt{\text{var}(\hat{\beta})}$

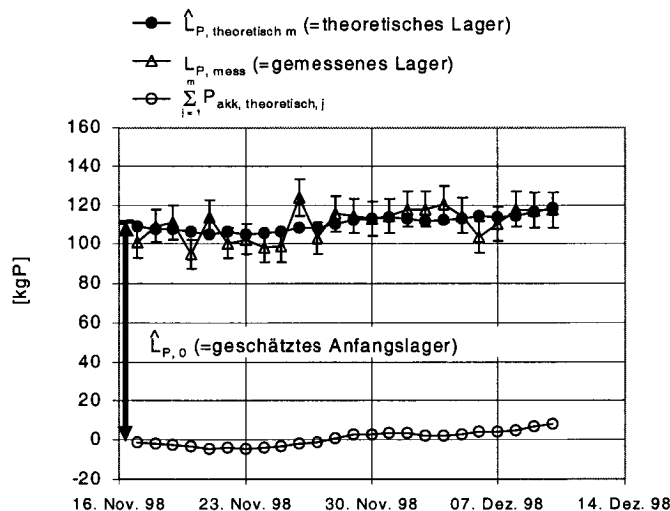
### 7.3 Fallbeispiel ARA Bassersdorf

Anhand eines Beispieldatensatzes der ARA Bassersdorf (DasGupta, 1999) soll die Methode des Vergleichs von gemessenem und berechnetem Phosphorlager aufgezeigt werden. In Abb. 7.5 sind die Phosphorstoffflüsse und die theoretische Akkumulation  $P_{akk\ theoretisch,j}$  für eine Messkampagne über 24 Tage dargestellt.



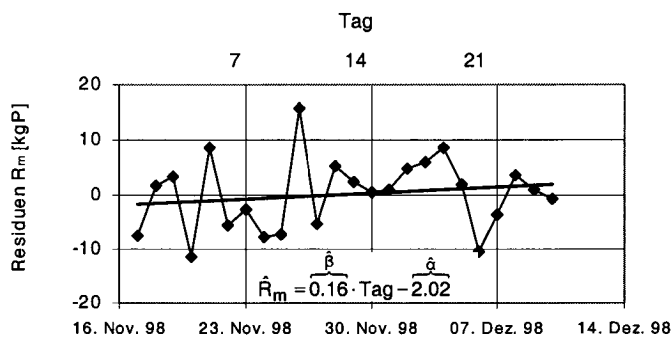
**Abb. 7.5:** P-Stoffflüsse und theoretische Akkumulation für eine Phosphorbilanz über die Biologie der ARA Bassersdorf

Um das theoretische Lager berechnen zu können, wird in einem ersten Schritt an jedem Messtag die Summe der theoretische Akkumulation seit Beginn der Messkampagne berechnet (Abb. 7.6). Anschliessend wurde mit den Messwerten des P-Lagers nach Gl. 7.12 und 7.13 das Anfangslager  $\hat{L}_{P0}$  bestimmt. Mit Hilfe dieser Parameterschätzung ist es möglich, das theoretische Phosphorlager  $\hat{L}_{P\ theoretisch\ m}$  mit Gl. 7.10 zu berechnen.



**Abb. 7.6:** Vergleich des theoretischen und gemessenen P-Lagers für die Phosphorbilanz über die Biologie der ARA Bassersdorf. Die Standardabweichung ( $\pm\hat{\sigma}$ ) des gemessenen Phosphorlagers beträgt  $\pm 7.8\%$  vom jeweiligen Messwert.

Da das theoretische Lager während praktisch der gesamten Messkampagne innerhalb der Messunsicherheit des gemessenen Lagers verläuft (Abb. 7.6), liegt die Vermutung nahe, dass keine signifikanten systematischen Effekte im Datensatz vorliegen. Um zu prüfen, ob tatsächlich kein Modellfehler und damit auch kein systematischer Fehler vorliegt, wurde für die Residuen  $R_m$  eine lineare Trendlinie berechnet (Abb. 7.7).



**Abb. 7.7:** Residuen mit linearer Trendlinie berechnet aus dem Vergleich zwischen dem theoretischen und gemessenen P-Lager für die Phosphorbilanz über die Biologie der ARA Bassersdorf.

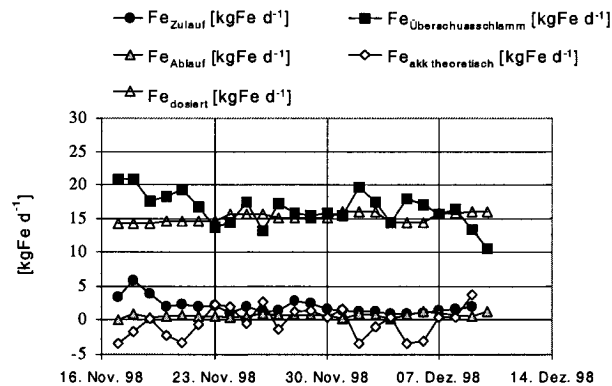
**Tab. 7.2:** Ergebnisse des t-Tests für die Trendanalyse der Residuen im Fallbeispiel der ARA Bassersdorf.

Nullhypothese $H_0$	Alternativhypothese $H_A$	Verwerfungsbereich der Nullhypothese $H_0$
$\beta = 0$	$\beta \neq 0$	$-q_{0.975}^{\nu=n-2} \cdot \sqrt{\text{var}(\hat{\beta})} > \hat{\beta} > q_{0.975}^{\nu=n-2} \cdot \sqrt{\text{var}(\hat{\beta})}$ $-2.07 \cdot \sqrt{0.0084} > \hat{\beta} > 2.07 \cdot \sqrt{0.0084}$
		$-0.19 < 0.16 < 0.19$
		Nullhypothese NICHT abgelehnt

Der t-Test lehnt die Nullhypothese  $H_0 : \beta = 0$  für das betrachtete Fallbeispiel nicht ab (Tab. 7.2). Es kann deshalb kein signifikanter Trend identifiziert werden.

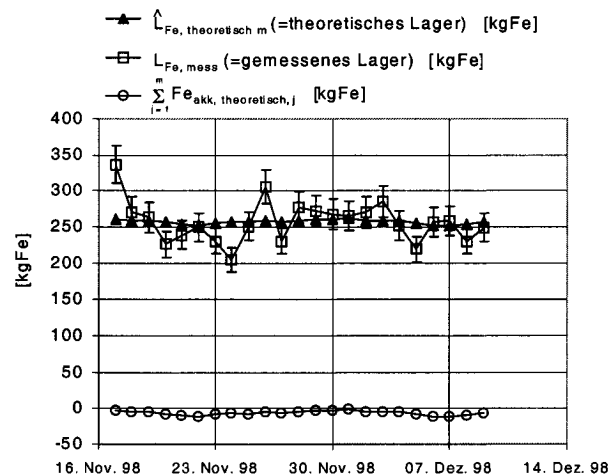
- Aus der Residuenanalyse wird deutlich, dass sich das theoretische und das gemessene Phosphorlager in Abb. 7.6 nicht systematisch unterscheiden. Mit der Phosphorbilanz sind für das gezeigte Beispiel keine systematischen Abweichungen nachweisbar.

Es stellt sich die Frage, ob nicht auch sich gegenseitig aufhebende systematische Fehler auf dem Zulaufstofffluss und dem abgezogenen Überschussschlamm dieses Ergebnis hätten verursachen können. Zur Beurteilung dieser Frage und der Validierung der Ergebnisse der Phosphorbilanz wurde eine zusätzliche Eisenbilanz über die biologische Stufe mit der in Kap. 7.2 beschriebenen Methode analysiert (Abb. 7.9).



**Abb. 7.8:** Fe-Stoffflüsse und theoretische Akkumulation für eine Eisenbilanz über die Biologie der ARA Bassersdorf

Die Auswertung der Eisenbilanz zeigt auch keine systematischen Abweichungen zwischen dem gemessenen und dem berechneten Lager in der biologischen Stufe. Da die Eisenfracht im Zulauf zur biologischen Stufe klein ist im Vergleich zur dosierten Eisenfracht bei der Simultanfällung bietet sich eine Eisenbilanz über die biologische Stufe vor allem zur Kontrolle des Überschussschlammes an.



**Abb. 7.9:** Vergleich des theoretischen und gemessenen Fe-Lagers für die Eisenbilanz über die Biologie der ARA Bassersdorf.

## 7.4 Schlussbemerkungen

- ▶ Bei kurzen intensiven Messkampagnen über die biologische Stufe kann die Akkumulation bei der Identifizierung von systematischen Messabweichungen mit Massenbilanzen nicht immer vernachlässigt werden. Es wurde ein Ansatz gezeigt, um die erforderliche Messkampagnendauer für eine Vernachlässigung der Akkumulation abzuschätzen.
- ▶ Die gezeigte Methode zur Kontrolle der Zulauf- und Überschussschlammstoffflüsse der biologischen Stufe sollte bei der Überwachung intensiver Messkampagnen mit den Kontrollmethoden für die Analytik und On-line-Messgeräte ergänzt werden (Kap. 4.2.5 und 4.3). Dadurch ist es möglich auch die nicht bilanzierten Stickstoff- und CSB-Stoffflüsse zu überwachen.
- ▶ Der in Kap. 6.2.1 eingeführte Ablauf bei der Analyse systematischer Messabweichungen in Routinedatensätzen (siehe Abb. 6.5 auf Seite 116) gilt auch für kurze intensive Messkampagnen. Dies hat zur Folge, dass nach der in Kap. 7.2 gezeigten Identifizierungsphase eine Lokalisierung der Fehlerursachen durchgeführt werden muss. Sind längere Routinedatensätze verfügbar, so kann die gezeigte Methode aus Kap. 6.2.8 bei der Lokalisierung verwendet werden. Bei einem Überschussschlammabzug aus dem Rücklaufschlamm liefert eine redundante TSS-Bilanz über die Nachklärung wertvolle Information über die TSS-Analysen im Überschussschlamm.
- ▶ Um die Grösse identifizierbarer systematischer Messabweichungen in Funktion der Messkampagnenlänge, des Schlammalter und der stochastischen Eigenschaften der verschiedenen Messgrössen zu quantifizieren, sollten mit dem gezeigten Identifizierungsansatz Monte-Carlo-Simulationen durchgeführt werden.



Seite Leer /  
Blank leaf

# Kapitel 8

## Fazit

- ▶ **Die Kontrolle von Kläranlagendaten sollte als Gemeinschaftsaufgabe aller Datennutzer betrachtet werden.**

Die Daten von Abwasserreinigungsanlagen dienen verschiedenen Datennutzern (z.B. Betreiber der Anlage, Gewässerschutzbehörde, Ingenieurbüro) als Grundlage zur Lösung ihrer Fragestellungen. Da diese Aufgaben sich teilweise unterscheiden, resultieren auch verschiedene Anforderungen der einzelnen Nutzer an die erfassten Messgrößen, Analysehäufigkeit und Methoden zur Quantifizierung der Messunsicherheit. In dieser Arbeit wurden verschiedene Ansätze aufgezeigt, um den Beteiligten eine quantitative Kontrolle der zufälligen und systematischen Messabweichungen ihrer genutzten Daten zu ermöglichen. Um diese Kontrolle möglichst effizient zu betreiben, sollten die Informationen über die analysierten Messgrößen, verwendete Messeinrichtungen, Resultate der Kontrollen und abgeleiteter Handlungsbedarf zwischen allen Datennutzern ausgetauscht werden. Für die Werterhaltung der langjährigen Messreihen ist eine periodische Analyse und Diskussion der Zielsetzung des Messprogrammes sowie der Messunsicherheit des vorhandenen Datenmaterials von entscheidender Bedeutung.

- ▶ **Der wahre Wert einer Messgröße ist nie bekannt.**

Mit Hilfe einer redundanten (=überbestimmten) Informationsgrundlage lassen sich jedoch systematische Abweichungen identifizieren. Dies bedeutet, dass neben der eigentlichen Messung zusätzliche Information über die Messgröße oder den Messprozess verfügbar sein muss. In dieser Arbeit wurden verschiedene Möglichkeiten zur Erzeugung einer redundanten Informationsgrundlage für die Kontrolle von Kläranlagendaten aufgezeigt (z.B. Massenbilanz, Aufstockversuch mit Referenzsubstanz).

- ▶ **Die heute in der Schweiz vorhandenen Routinedatensätze auf kommunalen Abwasserreinigungsanlagen mittlerer Ausbaugröße lassen eine quantitative Analyse systematischer Messabweichungen zu.**

Auf Abwasserreinigungsanlagen mit einer Ausbaugröße von mehr als 10'000 Einwohnerwerten liegen in der Schweiz meist umfangreiche Routinedatensätze vor. Um in diesen Datensätzen systematische Messabweichungen zu identifizieren und Hypothesen über mögliche Fehlerursachen abzuleiten, wurde eine Methode entwickelt, welche überbestimmte Massenbilanzen für Phosphor, Stickstoff, CSB und Eisen mit einer stochastischen Simulationsroutine verbindet. Dieser Ansatz berücksichtigt neben der Unsicherheit vorhandener Messgrößen auch die Unsicherheit von Annahmen, welche zur Formulierung überbestimmter Massenbilanzen notwendig sind. Ein Fallbeispiel zeigte auf, dass mit den vorhandenen Daten und Jahresbilanzen systematische Messabweichungen von 15-30% der Bilanzinputfrachten identifiziert werden können. Durch eine Ergänzung der heutigen

Messprogramme mit einzelnen Zusatzmessungen (Phosphoranalysen des Belebtschlammes, Eisenanalysen des Abgabeschlammes, CSB-Analysen des Frischschlammes) lassen sich die identifizierbaren Messabweichungen auf 10-20% der Bilanzinputfrachten reduzieren.

- **Die vorhandenen Parallelanalysen der kontrollierenden Gewässerschutzbehörde sollten mit statistischen Tests ausgewertet werden.**

Die heute vorhandenen Kontrollmessungen der Gewässerschutzbehörden zur Beurteilung der Analytik der Anlagen beinhalten wertvolle Information zur Beurteilung zufälliger und systematischer Messabweichungen der Routineanalytik. Es wurde aufgezeigt, wie sich durch die statistische Analyse der Differenzen zwischen dem Gewässerschutzlabor und der kontrollierten Anlage der Handlungsbedarf in Bezug auf systematische Messabweichungen und ungenügender Präzisionseigenschaften evaluieren lässt. Basierend auf den Parallelanalysen bei 33 Abwasserreinigungsanlagen im Kanton Zürich wurde untersucht, wie sich die Anzahl der Kontrollanalysen auf die Möglichkeiten zur Identifizierung systematischer Messabweichungen auswirkt. Es zeigte sich, dass zur Identifizierung von systematischen Messabweichungen im Bereich von 10-20% des Kontrollwertes der kontrollierenden Gewässerschutzbehörde ungefähr 8 jährliche Parallelanalysen notwendig sind.

- **Messgeräte zur kontinuierlichen Analyse von Messgrößen sollten mit Qualitätsregelkarten überwacht werden.**

Für kontinuierlich betriebene Messgeräte (On-line- und In-line-Sensoren) wurde ein Kontrollkonzept entwickelt, welches dem Anlagepersonal eine Überwachung mit zusätzlichen Stichproben und Qualitätsregelkarten ermöglicht. Das Konzept liefert der kontrollierenden Person durch die Kombination von Qualitätsregelkarten mit unterschiedlichen Kriterien die Entscheidungsgrundlage für eine variable und damit effiziente Steuerung des Kontrollaufwandes.

- **Vor aufwändigen Kontrollexperimenten sollte eine theoretische Fehleranalyse und eine auf vorhandener Literatur basierende Versuchsplanung durchgeführt werden.**

Für die einzelnen Fehlergruppen der Probenahme, Analytik und Durchflussmessung wurden aufgrund vorhandener Literatur einzelne Fehlerquellen für eine theoretische Analyse aufgezeigt. Da die angewandten Messverfahren sehr vielfältig sind und sich laufend verändern, sollten Ideensammlungen über potentielle Fehlerquellen periodisch aktualisiert werden. Solche theoretischen Fehleranalysen haben den Vorteil, dass sehr viele Einflussfaktoren mit geringem Aufwand qualitativ geprüft werden können. Mit den gezeigten Kontrollexperimenten lassen sich zufällige und systematische Messabweichungen bei der Probenahme, Analytik, On-line-Messgeräten und der Durchflussmessung quantifizieren. Um den analytischen Aufwand zu optimieren, wurde in der Diskussion der einzelnen Methoden aufgezeigt, wie sich die Experimente in Funktion der geforderten Identifikationsmöglichkeiten systematischer Messabweichungen planen lassen. Sind die Resultate derartiger Kontrollexperimente für interessierte Fachpersonen zugänglich (z.B. in Abwasserverbänden, Einzugsgebieten, Kläranlagennachbarschaften), entsteht eine wertvolle Datengrundlage für eine effiziente Versuchsplanung.

► **Die stochastische Simulation ist ein äusserst wertvolles Instrument für die Versuchsplanung.**

Am Beispiel der Kontrolle einer Durchflussmesseinrichtung mit einem NaCl-Tracerversuch wurde diskutiert, wie sich mit einer stochastischen Simulation die Unsicherheit von Kontrollexperimenten quantifizieren lässt. Mit Hilfe der stochastischen Simulation lassen sich auch bei On-line-Messgeräten die Möglichkeiten von verschiedenen Messprogrammen (Grundkontrollrhythmus, Mehrfachbestimmungen) zur Identifizierung systematischer Abweichungen beurteilen. Diese Analyse der Fähigkeiten eines gewählten Kontrollkonzeptes kann vor allem für den Entwurf von sicheren Regelkonzepten von grosser Bedeutung sein.

► **Die Gesamtunsicherheit von Dimensionierungsfrachten der biologischen Stufe wird massgeblich durch die Unsicherheit infolge systematischer Messabweichungen der Durchflussmessung, Probenahme und Analytik beeinflusst.**

Basierend auf einem stochastischen Simulationsansatz und den Kontrollversuchen zur Beschreibung der systematischen Messabweichungen der Durchflussmessung, Probenahme, Analytik wurde eine Methode entwickelt, um die Unsicherheit von Dimensionierungsfrachten (=85%-Quantile) der biologischen Stufe<sup>1</sup> zu quantifizieren. Ein auf Abwasserreinigungsanlagen im Kanton Zürich und St. Gallen basierendes Fallbeispiel zeigte, dass die resultierende Breite der 95%-Vertrauensintervalle  $\pm 30\text{-}40\%$  der Dimensionierungsfrachten betragen, wenn keine Kontrollversuche zur Quantifizierung systematischer Messabweichungen vorliegen. Diese grosse Unsicherheit bestätigt die Relevanz der quantitativen Analyse systematischer Messabweichungen in Datensätzen kommunaler Abwasserreinigungsanlagen.

► **Bei der Kontrolle kurzer intensiver Messkampagnen über die biologische Stufe mit einer redundanten Phosphorbilanz muss der Einfluss der Akkumulation genau untersucht werden.**

Die Kombination einer redundanten Phosphorbilanz mit den Methoden der Regressionsanalyse erlaubt die Identifizierung von systematischen Messabweichungen bei kurzen intensiven Messkampagnen über die biologische Stufe unter zusätzlicher Berücksichtigung der Akkumulation. Durch eine Kombination der gezeigten Methode mit den Ansätzen zur Kontrolle der On-line-Messgeräte (Kap. 4.3) und der verwendeten Analytik (Kap. 4.2.5) können auch die nicht bilanzierten CSB- und Stickstoffflüsse überwacht werden.

---

<sup>1</sup>Dimensionierungsfrachten = 85%-Quantile der Frachten für BSB<sub>5</sub>, totalen Phosphor und Ammoniumstickstoff im Zulauf zur biologischen Stufe.

## 8.1 Offene Fragen

Aus der vorliegenden Arbeit resultieren folgende Fragestellungen, welche weiter untersucht werden sollten:

- Wie können die Kontrollmethoden durch eine kostengünstige Softwareunterstützung vereinfacht werden? Welche Risiken entstehen durch eine automatisierte Datenkontrolle?
- Wie können die Identifizierungsmöglichkeiten systematischer Messabweichungen mit den vorgestellten Methoden verbessert werden? (z.B. Berücksichtigung zusätzlicher Massenbilanzen, verbesserte Modellansätze zur Beschreibung der Unsicherheit von Annahmen, Kombination mit Korrelationsanalysen etc.)
- Wie sensitiv sind verschiedene Dimensionierungsansätze auf zufällige und systematische Messabweichungen in den Inputgrößen? Welche Konsequenzen ergeben sich daraus für die erforderlichen Messprogramme und die Kontrolle der Daten?
- Wie gross ist die tolerierbare Messunsicherheit bei verschiedenen Regelkonzepten? Welche Konsequenzen ergeben sich daraus für die Kontrolle der verwendeten Datensätze?
- Wie kann der Mess- und Kontrollaufwand in Bezug auf Sicherheit des Betriebes, Betriebs- und Investitionskosten optimiert werden? Welche Konsequenzen ergeben sich daraus für die Organisation der Qualitätssicherung?
- Wie können Anreize für eine verbesserte Kontrolle der Datengrundlage geschaffen werden?

# Anhang A

## Nomenklatur

### Abkürzungen

AS	Abgabeschlamm
ARA	Abwasserreinigungsanlage
BB	Belebungsbecken
Bio	Biologische Stufe (=Belebungsbecken und Nachklärung)
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf
FIA	Flow Injection Analysis
Fremd	Fremdschlamm
FS	Frischschlamm (=Primär- und Überschussschlamm)
FW	Faulwasser
GV	Glühverlust
IC	Ionenchromatographie
ICP	Inductively Coupled Plasma
MID	Magnetisch induktive Durchflussmessung
NKB	Nachklärbecken
PN	Probenahme
PNG	Probenahmegerät
ÜSS	Überschussschlamm
RLS	Rücklaufschlamm
Roh	Rohabwasser
SA	Schlammalter
TSS	Totale suspendierte Stoffe
TR	Trockenrückstand
VKB	Vorklärbecken
VI	Vertrauensintervall

### Bezeichnungen

$\hat{\phantom{x}}$		Schätzung (z.B. geschätzte Standardabweichung $\hat{\sigma}$ )
$\sim$		Verteilt gemäss (z.B. normalverteilte Zufallsvariable $X$ mit Erwartungswert $\mu$ und Varianz $\sigma^2$ : $X \sim \mathcal{N}(\mu, \sigma^2)$ )
$a$	[wird angegeben]	Achsenabschnitt bei linearer Regression
$b$	[wird angegeben]	Steigung bei linearer Regression
$\alpha$	[%]	Signifikanz-Niveau eines Tests <span style="float: right;">Seite 191</span>
$C$	$[mg_{XY} L^{-1}]$	Konzentration der Summe von gelösten und partikulären Stoffen
$\Delta_{XY}$	$[kg_{XY}]$	Absolute Veränderung der Masse eines Stoffes <span style="float: right;">Seite 129</span>

$\varphi$	[%]	Relative Veränderung der Masse eines Stoffes	Seite 129
$f$	[wird angegeben]	Dichtefunktion: $f(x) = F'(x)$	
$F$	[ - ]	Kumulative Verteilungsfunktion: $F(x)$	
$g$		Erdbeschleunigung = $9.81 \text{ m sec}^{-2}$	
$H_0$		Nullhypothese	
$H_A$		Alternativhypothese	
$i_{jk}$	$[g_j g_k^{-1}]$	Spezifischer Gehalt an j bezogen auf k (z.B. $i_{PTSS}$ = Phosphorgehalt bezogen auf TSS [ $g_P g_{TSS}^{-1}$ ])	
$k_H$	$[d^{-1}]$	Hydrolysekonstante	
$L$	$[kg]$	Lager = Masse eines Stoffes im System	
$\lambda$	[%]	Modellfehler in einer Massenbilanz bei vernachlässigter Akkumulation	Seite 129
$\mu$	[wird angegeben]	Erwartungswert: $\mu = \varepsilon(X_i)$	
$n$		Stichprobenumfang $x_1, x_2, \dots, x_n$	
$\mathcal{N}$		Normalverteilung	
$\nu$		Freiheitsgrad	
$P$		Wahrscheinlichkeit	
$\pi$		= 3.14159265	
$q_\alpha$	[wird angegeben]	Quantil für das Signifikanzniveau $\alpha$	Seite 191
$Q$	$[m^3 d^{-1}]$	Durchfluss	
$\theta_X$	$[d]$	Schlammalter	
$\theta_h$	$[d]$	Hydraulische Aufenthaltszeit	
$r$	$[g_{XY} m^{-3} d^{-1}]$	Reaktionsgeschwindigkeit eines Stoffes	
$r_\tau$	[ - ]	Autokorrelation mit Lag $\tau$ (Der Lag entspricht dem zeitlichen Abstand der mit der Autokorrelation betrachteten Zeitpunkte)	Seite 102
$R$	[wird angegeben]	Residuum	
$\sigma$	[wird angegeben]	Standardabweichung	
$\sigma^2$	[wird angegeben]	Varianz	
$s_y$	[wird angegeben]	Reststandardabweichung	
$s_{x_0}$	[wird angegeben]	Verfahrensstandardabweichung	
$S$	$[mg_{XY} L^{-1}]$	Konzentration gelöster Stoffe	
$t$	$[d]$	Zeit	
$T$	$[^\circ C]$	Temperatur	
$\tau$	$[d]$	Lag, entspricht dem zeitlichen Abstand der mit der Autokorrelation $r_\tau$ betrachteten Zeitpunkte.	Seite 102
$V$	$[m^3]$	Volumen	
$V_{x_0}$	[%]	Verfahrensvariationskoeffizient	
$W$	[wird angegeben]	Widerspruch	
$X$	[wird angegeben]	Zufallsvariable, durch <i>kursive Grossbuchstaben</i> gekennzeichnet	
$x$	[wird angegeben]	Beobachtung, durch <i>kursive Kleinbuchstaben</i> gekennzeichnet	
$\bar{x}$	[wird angegeben]	Arithmetisches Mittel	
$X$	$[g_{XZ} L^{-1}]$	Konzentration partikulärer Stoffe	

### Indices

ab	Ablauf
abbau	Abbaubare Stoffe

AS	Abgabeschlamm
AVA	Abwasserverband Altenrhein
bio	Biologische Stufe (=Belebungsbecken und Nachklärung)
BB	Belebungsbecken
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf
dos	Fällmitteldosierung
faul	Faulung
Fe	Eisen
fremd	Fremdschlamm
FS	Frischschlamm (=Primär- und Überschussschlamm)
Gas	Gasproduktion
gel	Gelöst
ges	Gesamtanlage
i	Zählvariable, i-te Messung
FW	Faulwasser
N	Stickstoff
NH <sub>4</sub>	Summe aus NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> und NH <sub>3</sub>
NKB	Nachklärbecken
mess	Messwert
Modell	Modellierter, berechneter Wert
P	Phosphor
part	Partikulär
RLS	Rücklaufschlamm
roh	Rohabwasser
TSS	Totale suspendierte Stoffe
üss	Überschussschlamm
VKB	Vorklärbecken
zu	Zulauf



Seite Leer /  
Blank leaf

## Anhang B

# Quantile einer Verteilung

Ein Quantil  $q_{1-\alpha}$  einer Verteilung entspricht einem Grenzwert (Stahel, 1995). Die Überschreitungswahrscheinlichkeit  $\alpha$  dieses Grenzwertes entspricht der Fläche unter der Dichtefunktion zwischen  $q_{1-\alpha}$  und  $\infty$ . In Abb. B.1 und Gl. B.1 ist dieser Zusammenhang am Beispiel einer t-Verteilung dargestellt.

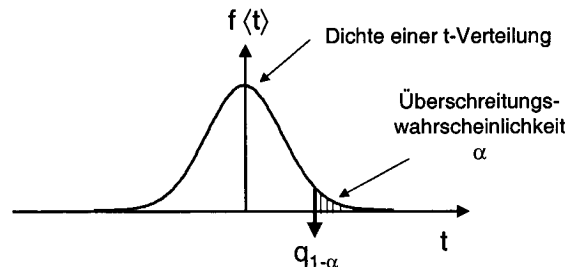


Abb. B.1: Quantil  $q_{\alpha}$  einer t-Verteilung (Einseitige Fragestellung).

$$\alpha = \int_{q_{1-\alpha}}^{\infty} f(t) dt \quad [-] \quad (\text{B.1})$$

Bei der Berechnung eines Vertrauensintervalls ist meist das zweiseitige Vertrauensintervall eines geschätzten Parameters gesucht. Da dann sowohl die Über- wie Unterschreitungswahrscheinlichkeit  $\alpha/2$  betragen soll, müssen die massgebenden Quantile für diese Wahrscheinlichkeiten berechnet werden (Abb. B.2)

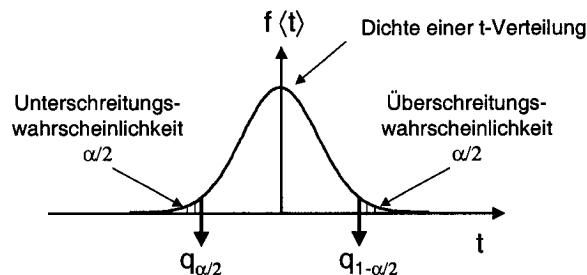


Abb. B.2: Quantile  $q_{\alpha/2}$  und  $q_{1-\alpha/2}$  einer t-Verteilung (Zweiseitige Fragestellung).

Für t-Verteilungen unterschiedlicher Freiheitsgrade  $\nu$  werden in Tabelle B.1 die Quantile für  $\alpha = 5\%$  und  $1\%$  sowohl für die einseitige Fragestellung  $q_{1-\alpha}$  als auch für die zweiseitige Fragestellung  $q_{1-\alpha/2}$  angegeben.

**Tab. B.1:** Quantile der t-Verteilung für verschiedene Freiheitsgrade  $\nu$

Freiheitsgrad $\nu$	$q_{0.95}$	$q_{0.975}$	$q_{0.99}$	$q_{0.995}$
1	6.31	12.7	31.8	63.7
2	2.92	4.30	6.97	9.93
3	2.35	3.18	4.54	5.84
4	2.13	2.78	3.75	4.60
5	2.02	2.57	3.37	4.03
6	1.94	2.45	3.14	3.71
7	1.90	2.37	3.00	3.50
8	1.86	2.31	2.90	3.36
9	1.83	2.26	2.82	3.25
10	1.81	2.23	2.76	3.17
11	1.80	2.20	2.72	3.11
12	1.78	2.18	2.68	3.06
13	1.77	2.16	2.65	3.01
14	1.76	2.15	2.62	2.98
15	1.75	2.13	2.60	2.95
16	1.75	2.12	2.58	2.92
17	1.74	2.11	2.57	2.90
18	1.73	2.10	2.55	2.88
19	1.73	2.09	2.54	2.86
20	1.73	2.09	2.53	2.85
21	1.72	2.08	2.52	2.83
22	1.72	2.07	2.51	2.82
23	1.71	2.07	2.50	2.81
24	1.71	2.06	2.49	2.80
25	1.71	2.06	2.49	2.79
26	1.71	2.06	2.48	2.78
27	1.70	2.05	2.47	2.77
28	1.70	2.05	2.47	2.76
29	1.70	2.05	2.46	2.76
30	1.70	2.04	2.46	2.75
100	1.66	1.98	2.37	2.63
200	1.65	1.97	2.35	2.60

# Anhang C

## Material und Methoden

### C.1 Analytik

**Tab. C.1:** Verwendete analytische Methoden bei den für die Präzisionseigenschaften unter Betriebsbedingungen analysierten 5 Messkampagnen.

	Matrix	Messkampagne	Analysemethode		
			Probenaufbereitung	Messgerät	Messprinzip
CSB <sub>tot</sub>	Roh	Soerensen (1997)	Homogenisiert, verdünnt mit Reinstwasser	Hach DR2000	Test 430, Druckaufschluss im Teströhrchen bei 150°C, 2h in conc. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . Dichromat (Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> ) wirkt als Oxidationsmittel, Quecksilbersulfat (HgSO <sub>4</sub> ) kopleziert störendes Chlorid, Silbersulfat (Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) wirkt als Katalysator, photometrische Messung des Dichromatverbrauchs (=Gelbfärbung) bei 420nm. Arbeitsbereich nach Hersteller 0-150mg <sub>CSB</sub> L <sup>-1</sup>
	VKB <sub>ab</sub>	Soerensen (1997) Brandenberger (1998) DasGupta (1999)	Homogenisiert, verdünnt mit Reinstwasser	Hach DR2000	Test 430, siehe oben
		Frommhold (2000)	Homogenisiert	Dr.Lange Cadas 30s	LCK 114, Druckaufschluss siehe oben, photometrische Messung der Cr <sup>3+</sup> -Produktion (=Grünfärbung) bei 605nm. Arbeitsbereich 150-1500mg <sub>CSB</sub> L <sup>-1</sup>
	NKB <sub>ab</sub>	Fux und Plüss (1997)	Homogenisiert	Hach DR2000	Test 430, siehe Seite 193
		Frommhold (2000)	Homogenisiert	Dr.Lange Cadas30s	LCK 414, photometrische Messung Dichromatverbrauch bei 348nm, Arbeitsbereich 5-60mg <sub>CSB</sub> L <sup>-1</sup>
	<i>Fortsetzung auf nächster Seite</i>				

	Matrix	Messkampagne	Analysemethode		
			Probenaufbereitung	Messgerät	Messprinzip
CSB <sub>tot</sub>	Bio	Soerensen (1997) Brandenberger (1998) DasGupta (1999)	Homogenisiert, verdünnt mit Reinstwasser	Hach DR2000	Test 435, photometrische Messung der Cr <sup>3+</sup> -Produktion (=Grünfärbung) bei 620nm. Arbeitsbereich 150-1500mg <sub>CSB</sub> L <sup>-1</sup>
		Frommhold (2000)	Homogenisiert	Dr.Lange Cadas30s	LCK 014, photometrische Messung der Cr <sup>3+</sup> -Produktion (=Grünfärbung) bei 605nm. Arbeitsbereich nach Hersteller 1000-10000 mg <sub>CSB</sub> L <sup>-1</sup>
CSB <sub>gel</sub>	VKB <sub>ab</sub>	Fux und Plüss (1997) Brandenberger (1998)	Filtriert 0.7µm, GFF Whatman	Hach DR2000	Test 430, siehe Seite 193
		Frommhold (2000)	Filtriert 0.45µm	Dr.Lange Cadas30s	LCK 314, photometrische Messung des Dichromatverbrauchs (=Gelbfärbung) bei 448nm. Arbeitsbereich nach Hersteller 15-150 mg <sub>CSB</sub> L <sup>-1</sup>
<p><b>Literatur zur CSB-Analytik:</b> APHA (1995), DIN 38409 (1980); Dobbs und Williams (1963); Himebaugh und Smith (1979); Janicke (1983); Moser und Thonhauser (1992); Schwister und Achterath (1995); WTW (1996)</p>					
P <sub>tot</sub>	Roh	Soerensen (1997)	Homogenisiert, 10ml Probe mit 10ml einer Kaliumperoxodisulfatlösung versetzt(50g K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> auf 1L Reinstwasser), 1h Aufschluss im Autoklaven bei 121°C und 1.1bar, mit Reinstwasser quantitativ in 50 ml Masskolben überführt.	FIA, ASIA Ismatec AG, CH- Glattbrugg	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> -P-Analyse mit Molybdänblau-Methode und FIA. Die Probelösung reagiert mit einer sauren Ammoniummolybdat-Kaliumantimon(III)-oxitartrat-Lösung. Dabei bildet sich mit dem vorliegenden Orthophosphat Heteropolymolybdän-Phosphorsäure, welche durch Zugabe von Ascorbinsäure zu Phosphormolybdänblau reduziert wird. Photometrische Messung bei 635nm. Arbeitsbereich 0.1-4.89mg <sub>P</sub> L <sup>-1</sup>

Fortsetzung auf nächster Seite

	Matrix	Messkampagne	Analysemethode		
			Probenaufbereitung	Messgerät	Messprinzip
P <sub>tot</sub>	VKB <sub>ab</sub>	Soerensen (1997) Fux und Plüss (1997) Brandenberger (1998)	Homogenisiert, 10ml Probe mit 10ml einer Kaliumperoxodisulfatlösung versetzt(50g K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> auf 1L Reinstwasser), 1h Aufschluss im Autoklaven bei 121°C und 1.1bar, mit Reinstwasser quantitativ in 50 ml Masskolben überführt.	FIA, ASIA Ismatec AG, CH-Glattbrugg	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> -P-Analyse mit Molybdänblau-FIA-Methode, siehe Seite 194
		Brandenberger (1998) DasGupta (1999) Frommhold (2000)	Homogenisiert	Dr.Lange Cadas30s	Test LCK 348 und 350, PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> -P-Analyse mit Molybdänblau-Methode, photometrische Messung bei 890nm, Arbeitsbereich 0.5-5 resp. 2-20 mg <sub>P</sub> L <sup>-1</sup> .
	NKB <sub>ab</sub>	Brandenberger (1998) DasGupta (1999) Frommhold (2000)	Homogenisiert	Dr.Lange Cadas30s	Test LCK 349, PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> -P-Analyse mit Molybdänblau-Methode, photometrische Messung bei 890nm, Arbeitsbereich 0.05-1.5 mg <sub>P</sub> L <sup>-1</sup>
	Bio	Soerensen (1997) Fux und Plüss (1997) Brandenberger (1998)	Homogenisiert, 10ml der 10-fach mit Reinstwasser verdünnten Probe mit 10ml einer Kaliumperoxodisulfatlösung versetzt(50g K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> auf 1L Reinstwasser), 1h Aufschluss im Autoklaven bei 121°C und 1.1bar, mit Reinstwasser quantitativ in 50 ml Masskolben überführt.	FIA, ASIA Ismatec AG, CH-Glattbrugg	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> -P-Analyse mit Molybdänblau-FIA-Methode, siehe Seite 194
<i>Fortsetzung auf nächster Seite</i>					

Matrix	Messkampagne	Analysemethode			
		Probenaufbereitung	Messgerät	Messprinzip	
$P_{tot}$	Bio	Brandenberger (1998) Frommhold (2000)	Homogenisiert, 10-fache Ver- dünnung mit Reinstwasser	Dr.Lange Cadas30s	Test LCK 350, $PO_4^{3-}$ -P- Analyse mit Molybdänblau- Methode, photometrische Messung bei 890nm, Ar- beitsbereich 2-20 $mgP L^{-1}$
$PO_4^{3-}$ -P	VKB <sub>ab</sub>	Fux und Plüss (1997)	Filtriert 0.7 $\mu$ m, GFF Whatman	FIA, ASIA Ismatec AG, CH- Glattbrugg	$PO_4^{3-}$ -P-Analyse mit Molybdänblau-FIA- Methode, siehe Seite 194
		Frommhold (2000)	Filtrieren 0.45 $\mu$ m	Dr.Lange Cadas30s	Test LCK 350, $PO_4^{3-}$ -P- Analyse mit Molybdänblau- Methode, photometrische Messung bei 890nm, Ar- beitsbereich 2-20 $mgP L^{-1}$
	NKB <sub>ab</sub>	Fux und Plüss (1997)	Filtriert 0.45 $\mu$ m	FIA, ASIA Ismatec AG, CH- Glattbrugg	$PO_4^{3-}$ -P-Analyse mit Molybdänblau-FIA- Methode, siehe Seite 194, Arbeitsbereich 0.1-3.26 $mgP L^{-1}$
		Frommhold (2000)	Filtrieren 0.45 $\mu$ m	Dr.Lange Cadas30s	Test LCK 349, $PO_4^{3-}$ -P- Analyse mit Molybdänblau- Methode, photometrische Messung bei 890nm, Arbeitsbereich 0.05-1.5 $mgP L^{-1}$
<p><b>Literatur zur <math>PO_4^{3-}</math>/<math>P_{tot}</math>-Analytik:</b> APHA (1995); Blomqvist et al. (1993); Burton (1973); CEN (1996); de Haas et al. (1990); DIN 38405, Teil 11 (1983); Drummond und Maher (1995); Johnes und Heathwaite (1992); Harwood et al. (1969); Kläntschli et al. (1996); Langner und Hendrix (1982); LAWA (1991); Moser (1998); Pai et al. (1990); Ruzicka und Stewart (1975); Ruzicka und Hansen (1988); WTW (1996)</p>					
$N_{tot}$	Roh	Soerensen (1997)	Homogenisiert, 10ml Probe + 10ml $K_2S_2O_8$ - Lösung (20g $K_2S_2O_8$ + 5g $NaOH$ auf 1L Reinst- wasser), 1h Aufschluss im Autokla- ven, 121°C, 1.1 bar, mit NaOH auf pH8 titriert, quan- titativ mit Reinstwasser in 100ml- Masskolben überführt.	FIA, ASIA Ismatec AG, CH- Glattbrugg	( $NO_3^- + NO_2^-$ )-N-Analyse, Reduktion von $NO_3^-$ zu $NO_2^-$ mit Cadmiumreduk- tor, <b><math>NO_2^-</math>-N-Analyse mit Sulfanilamid- Naphthylamin-Methode:</b> in saurer Lösung bilden $NO_2^-$ -Ionen mit Sulfani- lamid Diazoniumsalze. Mit N-(1-Naphtyl)- äthylendiamin bildet sich daraus ein rosaroter Azofarbstoff, photome- trische Messung bei 555nm. Arbeitsbereich $NO_3^- + NO_2^-$ -N-Analyse 0.9-7.22 $mgN L^{-1}$ .
Fortsetzung auf nächster Seite					

Matrix	Messkampagne	Analysemethode			
		Probenaufbereitung	Messgerät	Messprinzip	
N <sub>tot</sub>	VKB <sub>ab</sub>	Soerensen (1997) Fux und Plüss (1997) Brandenberger (1998)	Homogenisiert, Aufschluss analog Rohabwasser, siehe Seite 196.	FIA, ASIA Ismatec AG, CH-Glattbrugg	(NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> +NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> )-N-Analyse, Reduktion von NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> zu NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> mit Cadmiumreduktor, NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> -N-Analyse mit Sulfanilamid-Naphtylamin-Methode siehe Seite 196.
		DasGupta (1999) Frommhold (2000)	Homogenisiert	Dr.Lange Cadas30s	Test Laton LCK 338, Peroxodisulfataufschluss, <b>NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Analyse:</b> Nitrationen reagieren in schwefel- und phosphorsaurer Lösung mit <b>2.6-Dimethylphenol</b> zu einem Nitrophenol, photometrische Analyse bei 345nm. Arbeitsbereich 20-100 mg <sub>N</sub> L <sup>-1</sup> .
NKB <sub>ab</sub>		Brandenberger (1998)	Homogenisieren, Aufschluss analog Rohabwasser, siehe Seite 196.	FIA, ASIA Ismatec AG, CH-Glattbrugg	(NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> +NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> )-N-Analyse, Reduktion von NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> zu NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> mit Cadmiumreduktor, NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> -N-Analyse mit Sulfanilamid-Naphtylamin-Methode siehe Seite 196.
		DasGupta (1999) Frommhold (2000)	Homogenisiert	Dr.Lange Cadas30s	Test Laton LCK 338, siehe oben. Arbeitsbereich 20-100 mg <sub>N</sub> L <sup>-1</sup> .
Bio		Soerensen (1997) Fux und Plüss (1997) Brandenberger (1998)	Homogenisiert, 10-fach verdünnte Probe mit 10ml K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> -Lösung versetzt, Aufschluss und Titration siehe oben.	FIA, ASIA Ismatec AG, CH-Glattbrugg	(NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> +NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> )-N-Analyse, Reduktion von NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> zu NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> mit Cadmiumreduktor, NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> -N-Analyse mit Sulfanilamid-Naphtylamin-Methode siehe Seite 196.
		Frommhold (2000)	Homogenisiert, 10-fach verdünnt	Dr.Lange Cadas30s	Test Laton LCK 338, siehe oben. Arbeitsbereich 20-100 mg <sub>N</sub> L <sup>-1</sup> .

**Literatur zur N<sub>tot</sub>-Analytik:** APHA (1995); Braun et al. (1991); Dimmler (2000); Johnes und Heathwaite (1992); Langner und Hendrix (1982); LAWA (1991); Moser (1998); Nydahl (1978); Smart et al. (1981)

Fortsetzung auf nächster Seite



Matrix	Messkampagne	Analysemethode			
		Probenaufbereitung	Messgerät	Messprinzip	
(NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> +NH <sub>3</sub> )-N	VKB <sub>ab</sub>	Fux und Plüss (1997) Brandenberger (1998) DasGupta (1999)	Filtriert 0.7µm, GFF Whatman	FIA, ASIA Ismatec AG, CH- Glattbrugg	(NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> +NH <sub>3</sub> )-N- <b>Analyse mit FIA- Methode</b> (CEN, 1997), die filtrierte ammoniumhal- tige Probe wird mit einer NaOH-Lösung vermischt, so dass alles Ammonium der Ursprungsprobe als Ammoniak vorliegt. Das Ammoniak wird in einer Diffusionszelle aus der Lösung über eine hy- drophobe semipermeable Membran abgetrennt und von einem Akzep- torstrom aufgenommen, welcher einen pH-Indikator enthält (Bromkresolpurpur- Lösung). Aufgrund der pH-Verschiebung tritt eine Farbänderung auf, welche photometrisch bei 605nm gemessen wird. Arbeitsbereich 0.078-7.76 mg <sub>N</sub> L <sup>-1</sup> .
		Frommhold (2000)	Filtriert 0.45µm	Dr.Lange Cadas30s	Test LCK 303, <b>Indophenolblau- Methode:</b> NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -Ionen reagieren bei pH 12.6 mit Hypochloritionen und Sa- licylationen in Gegenwart von Natriumprussid- Natrium als Katalysator zu Indophenolblau. Arbeitsbe- reich 2-47mg <sub>N</sub> L <sup>-1</sup>
	NKB <sub>ab</sub>	Brandenberger (1998)	Filtriert 0.7µm GFF Whatman	FIA, ASIA Ismatec AG, CH- Glattbrugg	(NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> +NH <sub>3</sub> )-N-Analyse mit FIA-Methode (CEN, 1997), siehe oben
		Frommhold (2000)	Filtriert 0.7µm, GFF Whatman	Dr.Lange Cadas30s	Test LCK 403, Arbeitsbe- reich 0.05-2.5 mg <sub>N</sub> L <sup>-1</sup>

**Literatur zur NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Analytik:** APHA (1995); CEN (1997); DIN-38406 (1983); Kläntsch et al. (1996); LAWA (1991); Moser (1998); Ruzicka und Hansen (1988); WTW (1996)

Fortsetzung auf nächster Seite

	Matrix	Messkampagne	Analysemethode		
			Probenaufbereitung	Messgerät	Messprinzip
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> -N	VKB <sub>ab</sub>	Brandenberger (1998)	Filtriert 0.7µm, GFF Whatman, verdünnt mit Reinstwasser	FIA, ASIA Ismatec AG, CH- Glattbrugg	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> -N-Analyse mit Sulfanilamid-Naphtylamin- Methode (Seite 196). Arbeitsbereich 0.1- 0.9mg <sub>N</sub> L <sup>-1</sup>
		Frommhold (2000)	Filtriert 0.7µm GFF Whatman, verdünnt mit Reinstwasser	Dr.Lange Cadas30s	Test LCK 341, NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> -N- Analyse mit Sulfanilamid- Naphtylamin-Methode, Arbeitsbereich 0.015-0.6 mg <sub>N</sub> L <sup>-1</sup>
	NKB <sub>ab</sub>	Brandenberger (1998)	Filtriert 0.7µm, GFF Whatman	FIA, ASIA Ismatec AG, CH- Glattbrugg	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> -N-Analyse mit Sulfanilamid-Naphtylamin- Methode (Seite 196). Arbeitsbereich 0.1- 0.9mg <sub>N</sub> L <sup>-1</sup>
		Frommhold (2000)	Filtriert 0.45µm	Dr.Lange Cadas30s	LCK 341, NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> -N- Analyse mit Sulfanilamid- Naphtylamin-Methode, Arbeitsbereich 0.015-0.6 mg <sub>N</sub> L <sup>-1</sup> .
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N	VKB <sub>ab</sub>	Fux und Plüss (1997) Brandenberger (1998) DasGupta (1999)	Filtrieren 0.7µm, GFF Whatman	FIA, ASIA Ismatec AG, CH- Heerbrugg	Reduktion von NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> zu NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> mit Cadmiumreduk- tor, NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> -N-Analyse mit Sulfanilamid-Naphtylamin- Methode (CEN, 1996; Seite 196). Arbeitsbereich 0.9-7.22mg <sub>N</sub> L <sup>-1</sup> .
		Frommhold (2000)	Filtrieren 0.7µm	Dr.Lange Cadas30s	LCK 339, NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -Analyse mit Dimethyl-phenol- Methode (Seite 197), Arbeitsbereich 0.23- 13.5mg <sub>N</sub> L <sup>-1</sup>
	NKB <sub>ab</sub>	Fux und Plüss (1997) Brandenberger (1998) DasGupta (1999)	Filtrieren 0.7µm, GFF Whatman	FIA, ASIA Ismatec AG, CH- Glattbrugg	Reduktion von NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> zu NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> mit Cadmiumreduk- tor, NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> -N-Analyse mit Sulfanilamid-Naphtylamin- Methode (CEN, 1996; Seite 196), Arbeitsbereich 0.9-7.22mg <sub>N</sub> L <sup>-1</sup> .
		Frommhold (2000)	Filtriert 0.45µm GFF Whatman	Dr.Lange Cadas30s	LCK 339, NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -Analyse mit Dimethylphenol- Methode (Seite 197). Arbeitsbereich 0.23- 13.5mg <sub>N</sub> L <sup>-1</sup>
Literatur zur NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> /NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -Analytik: APHA (1995); CEN (1996); LAWA (1991); Moser (1998); Ruzicka und Hansen (1988); WTW (1996)					
TSS	Roh	Soerensen (1997)			Filtrieren 0.7µm GFF Wh- atman, Trocknen 24h bei 105°C, auswägen auf Ana- lysenwaage, Mettler Toledo Typ Delta Range AG204

Fortsetzung auf nächster Seite

	Matrix	Messkampagne	Analysemethode		
			Probenaufbereitung	Messgerät	Messprinzip
TSS	VKB <sub>ab</sub>	Soerensen (1997) Fux und Plüss (1997) Brandenberger (1998) DasGupta (1999)			Filtrieren 0.7µm GFF Whatman, Trocknen 24h bei 105°C, auswägen auf Analysenwaage, Mettler Toledo Typ Delta Range AG204
	NKB <sub>ab</sub>	Fux und Plüss (1997) Brandenberger (1998) DasGupta (1999)			Filtrieren 0.7µm GFF Whatman, Trocknen 24h bei 105°C, auswägen auf Analysenwaage, Mettler Toledo Typ Delta Range AG204
	Bio	Soerensen (1997) Fux und Plüss (1997) Brandenberger (1998) DasGupta (1999)			Filtrieren Papierfaltenfilter, Trocknen 24h bei 105°C, auswägen auf Analysenwaage, Mettler Toledo Typ Delta Range AG204

**Tab. C.2:** Verwendete analytische Methoden für die Zusatzversuche (Analyse linearer Kalibrierfunktionen, Aufstock- und Verdünnungsexperimente).

	Matrix	Referenzmaterial für Standard- und Aufstocklösungen	Analysemethode		
			Messgerät	Messprinzip	Probenaufbereitung bei Aufstockversuchen
CSB <sub>tot</sub>	VKB <sub>ab</sub>	Kaliumhydrogenphthalat 1000 mg <sub>CSB</sub> L <sup>-1</sup> , Hach 22539-29	Hach DR2000	Test 435 (Seite 193), Kalibrierbereich 100-800mg <sub>CSB</sub> L <sup>-1</sup>	Homogenisieren
			Hach DR4000	Test 2720, Kalibrierbereich 120-960mg <sub>CSB</sub> L <sup>-1</sup>	
			Dr.Lange Cadas30s	Test 514, Kalibrierbereich 120-960mg <sub>CSB</sub> L <sup>-1</sup>	
	NKB <sub>ab</sub>	Kaliumhydrogenphthalat 1000 mg <sub>CSB</sub> L <sup>-1</sup> , Hach 22539-29	Hach DR2000	Test 430 (Seite 193), Kalibrierbereich 5-40mg <sub>CSB</sub> L <sup>-1</sup>	
			Hach DR4000	Test 2700, Kalibrierbereich 5-40mg <sub>CSB</sub> L <sup>-1</sup>	
			Dr. Lange Cadas 30	Test LCK 414, Kalibrierbereich 5-40mg <sub>CSB</sub> L <sup>-1</sup>	

Fortsetzung auf nächster Seite

	Matrix	Referenzmaterial für Standard- und Aufstocklösungen	Analysemethode		
			Messgerät	Messprinzip	Probenaufbereitung bei Aufstockversuchen
(NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> +NH <sub>3</sub> )-N	VKB <sub>ab</sub>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -Stammlösung Merck 1.19812, 1000mg <sub>NH<sub>4</sub><sup>+</sup></sub> L <sup>-1</sup>	Hach DR2000	Test 'N Tube Salicylat-Methode No.10031, Kalibrierbereich 5.43-43.44mg <sub>N</sub> L <sup>-1</sup>	Filtriert 0.7µm
			Hach DR4000	Test HCT 102, Kalibrierbereich 3.88-31.03mg <sub>N</sub> L <sup>-1</sup>	
			Dr.Lange Cadas30s	Test LCK 303, Indophenolblau-Methode (Seite 198), Kalibrierbereich 7.76-34.91mg <sub>N</sub> L <sup>-1</sup>	
			FIA, ASIA Ismatec AG CH-Glattbrugg	(NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> +NH <sub>3</sub> )-N-Analyse mit FIA-Methode (CEN, 1997), siehe Seite 198, Kalibrierbereich 7.76-34.91mg <sub>N</sub> L <sup>-1</sup> für Analyse 4-fach mit Reinstwasser verdünnt	
	NKB <sub>ab</sub>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -Stammlösung Merck 1.19812, 1000mg <sub>NH<sub>4</sub><sup>+</sup></sub> L <sup>-1</sup>  NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -Stammlösung Merck 1.19812, 1000mg <sub>NH<sub>4</sub><sup>+</sup></sub> L <sup>-1</sup>	Hach DR2000	Test 'N Tube Salicylat-Methode No.10023, Kalibrierbereich 0.2-1.9mg <sub>N</sub> L <sup>-1</sup>	Filtriert 0.45µm
			Hach DR4000	Test HCT 100, Kalibrierbereich 0.12-0.99mg <sub>N</sub> L <sup>-1</sup>	
			Dr.Lange Cadas30s	Test 304, Indophenolblau-Methode (Seite 198), Kalibrierbereich 0.23-1.86mg <sub>N</sub> L <sup>-1</sup>	
			FIA, ASIA Ismatec AG CH-Glattbrugg	(NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> +NH <sub>3</sub> )-N-Analyse mit FIA-Methode (CEN, 1997), siehe Seite 198, Kalibrierbereich 0.04-3.11mg <sub>N</sub> L <sup>-1</sup>	
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N	VKB <sub>ab</sub>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -Stammlösung Merck 1.19811, 1000mg <sub>NO<sub>3</sub><sup>-</sup></sub> L <sup>-1</sup>	Hach DR2000	Test 10020, Chromotropsäuremethode, Kalibrierbereich 0.57-4.53mg <sub>N</sub> L <sup>-1</sup>	Filtriert 0.7µm
			Dr.Lange Cadas30s	Test LCK 339, NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -Analyse mit Dimethylphenol-Methode (Seite 197), Kalibrierbereich 0.45-6.81mg <sub>N</sub> L <sup>-1</sup>	

Fortsetzung auf nächster Seite

	Matrix	Referenzmaterial für Standard- und Aufstocklösungen	Analysemethode		
			Messgerät	Messprinzip	Probenaufbereitung bei Aufstockversuchen
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N	VKB <sub>ab</sub>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -Stammlösung Merck 1.19811, 1000mg <sub>NO<sub>3</sub><sup>-</sup></sub> L <sup>-1</sup>	FIA, ASIA Ismatec AG CH- Glattbrugg	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N-Analyse mit Cadmiumreduktor und anschliessender NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> -N-Analyse mit Sulfanilamid-Naphtylamin-Methode (CEN, 1996; Seite 196), Kalibrierbereich 0.64-8.84mg <sub>N</sub> L <sup>-1</sup>	Filtriert 0.45µm
			Hach DR2000	Test 10020, Chromotropsäuremethode, Kalibrierbereich 1.81-14.49mg <sub>N</sub> L <sup>-1</sup>	Filtriert 0.45µm
			Hach DR4000	Test HCT 106, NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -Analyse mit Dimethylphenol-Methode (Seite 197), Kalibrierbereich 1.58-12.68 mg <sub>N</sub> L <sup>-1</sup>	
			Dr.Lange Cadas30s	Test LCK 339, NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -Analyse mit Dimethylphenol-Methode (Seite 197), Kalibrierbereich 0.56-7.79 mg <sub>N</sub> L <sup>-1</sup>	
			FIA, ASIA Ismatec AG CH- Glattbrugg	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N-Analyse mit Cadmiumreduktor und anschliessender NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> -N-Analyse mit Sulfanilamid-Naphtylamin-Methode (CEN, 1996; Seite 196), Kalibrierbereich 0.64-8.84mg <sub>N</sub> L <sup>-1</sup>	
			IC, Dionex DX300, Dionex Corporation, Sunnyvale CA, USA	Ionenchromatograph mit einer AS11 (4mm)-Säule und einem Hydroxid-Eluent (Fließrate 1ml Min <sup>-1</sup> , Kalibrierbereich 0.56-7.79mg <sub>N</sub> L <sup>-1</sup>	

Fortsetzung auf nächster Seite

	Matrix	Referenzmaterial für Standard- und Aufstocklösungen	Analysemethode		
			Messgerät	Messprinzip	Probenaufbereitung bei Aufstockversuchen
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> -N	NKB <sub>ab</sub>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> - Stammlösung Merck 1.19899, 1000mg <sub>NO<sub>2</sub><sup>-</sup></sub> L <sup>-1</sup>	FIA, ASIA Ismatec AG CH-Glattbrugg	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> -N-Analyse mit Sulfanilamid-Naphtylamin-Methode (CEN, 1996; Seite 196), Kalibrierbereich 0.08-1.05mg <sub>N</sub> L <sup>-1</sup>	Filtriert 0.45µm
			IC, Dionex DX300, Dionex Corporation, Sunnyvale CA, USA	Ionenchromatograph siehe oben. Kalibrierbereich 0.08-1.05mg <sub>N</sub> L <sup>-1</sup>	
N <sub>tot</sub>	VKB <sub>ab</sub>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> - Stammlösung Merck 1.19811, 1000mg <sub>NO<sub>3</sub><sup>-</sup></sub> L <sup>-1</sup>	FIA, ASIA Ismatec AG CH-Glattbrugg	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N-Analyse mit Cadmiumreduktor und anschließender NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> -N-Analyse mit Sulfanilamid-Naphtylamin-Methode (CEN, 1996; Seite 196), Kalibrierbereich 2.26-27.11mg <sub>N</sub> L <sup>-1</sup>	Homogenisieren, 10ml Probe und 10ml K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> -Lösung (20g <sub>K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub></sub> und 5g <sub>NaOH</sub> auf 1L Reinstwasser), 1h Aufschluss im Autoklaven, 121°C, 1.1 bar, mit NaOH auf pH8 titriert, quantitativ mit Reinstwasser in 100ml-Masskolben überführt.
			NKB <sub>ab</sub>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> - Stammlösung Merck 1.19811, 1000mg <sub>NO<sub>3</sub><sup>-</sup></sub> L <sup>-1</sup>	
	Hach DR4000	Test HCT 111, Kalibrierbereich 4.53-36.22mg <sub>N</sub> L <sup>-1</sup>			
	Dr.Lange Cadas30s	Test Laton 238, Peroxodisulfataufschluss, NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -Analyse mit Dimethylphenol-Methode (Seite 197), Kalibrierbereich 4.53-36.22mg <sub>N</sub> L <sup>-1</sup>			
	FIA, ASIA Ismatec AG CH-Glattbrugg	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N-Analyse mit Cadmiumreduktor und anschließender NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> -N-Analyse mit Sulfanilamid-Naphtylamin-Methode (CEN, 1996; Seite 196), Kalibrierbereich 2.26-27.11 mg <sub>N</sub> L <sup>-1</sup>	Homogenisieren		

Fortsetzung auf nächster Seite

	Matrix	Referenzmaterial für Standard- und Aufstocklösungen	Analysemethode		
			Messgerät	Messprinzip	Probenaufbereitung bei Aufstockversuchen
$PO_4^{3-}$ -P	VKB <sub>ab</sub>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> - Stammlösung Merck 1.19898, 1000mg <sub>PO<sub>4</sub><sup>3-</sup></sub> L <sup>-1</sup>	Hach DR4000	Test HCT 122, Molybdänblau-Methode (Seite 194), Kalibrierbereich 0-150mg <sub>CSB</sub> L <sup>-1</sup>	Filterieren 0.7µm
			FIA, ASIA Ismatec AG CH-Glattbrugg	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> -P-Analyse mit Molybdänblau-Methode (Seite 194), Kalibrierbereich 0.65-4.57mg <sub>PL</sub> <sup>-1</sup>	Filterieren 0.45µm
	NKB <sub>ab</sub>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> - Stammlösung Merck 1.19898, 1000mg <sub>PO<sub>4</sub><sup>3-</sup></sub> L <sup>-1</sup>	Hach DR2000	PhosVer 3 Artikel No.2209, Kalibrierbereich 0.07-0.52mg <sub>PL</sub> <sup>-1</sup>	Filterieren 0.45µm
			Hach DR4000	Test HCT 123, Molybdänblau-Methode (Seite 194), Kalibrierbereich 0.26-2.09mg <sub>PL</sub> <sup>-1</sup>	
			Dr.Lange Cadas30s	LCK 349, Molybdänblau-Methode (Seite 194), Kalibrierbereich 0.13-1.05mg <sub>PL</sub> <sup>-1</sup>	
	P <sub>tot</sub>	VKB <sub>ab</sub>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> - Stammlösung Merck 1.19898, 1000mg <sub>PO<sub>4</sub><sup>3-</sup></sub> L <sup>-1</sup>	Hach DR4000	Test HCT 122, Molybdänblau-Methode (Seite 194), Kalibrierbereich 2.29-18.28mg <sub>PL</sub> <sup>-1</sup>
Dr.Lange Cadas30s				LCK 350, Molybdänblau-Methode (Seite 194), Kalibrierbereich 2.29-18.28mg <sub>PL</sub> <sup>-1</sup>	
FIA, ASIA Ismatec AG CH-Glattbrugg				PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> -P-Analyse mit Molybdänblau-Methode (Seite 194), Kalibrierbereich 0.65-4.57mg <sub>PL</sub> <sup>-1</sup>	Homogenisiert, Kaliumperoxodisulfataufschluss wie auf Seite 194
NKB <sub>ab</sub>		PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> - Stammlösung Merck 1.19898, 1000mg <sub>PO<sub>4</sub><sup>3-</sup></sub> L <sup>-1</sup>	Hach DR2000	PhosVer 3 Artikel No.2209, Kalibrierbereich 0.13-1.05mg <sub>PL</sub> <sup>-1</sup>	Homogenisiert
			Hach DR4000	Test HCT 123, Molybdänblau-Methode (Seite 194), Kalibrierbereich 0.13-1.96mg <sub>PL</sub> <sup>-1</sup>	

Fortsetzung auf nächster Seite

	Matrix	Referenzmaterial für Standard- und Aufstocklösungen	Analysemethode		
			Messgerät	Messprinzip	Probenaufbereitung bei Aufstock- versuchen
P <sub>tot</sub>	NKB <sub>ab</sub>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> - Stammlösung Merck 1.19898, 1000mg <sub>PO<sub>4</sub><sup>3-</sup></sub> L <sup>-1</sup>	Dr. Lange Cadas 30	LCK 349, Molybdänblau- Methode (Seite 194), Kalibrier- bereich 0.13- 1.05mg <sub>P</sub> L <sup>-1</sup>	
	Bio	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> - Stammlösung Merck 1.19898, 1000mg <sub>PO<sub>4</sub><sup>3-</sup></sub> L <sup>-1</sup>	Dr.Lange Cadas30s	LCK 350, Molybdänblau- Methode (Seite 194), Kalibrier- bereich 3.26- 17.94mg <sub>P</sub> L <sup>-1</sup>	Homogenisiert, 10- fach verdünnt mit Reinstwasser
			FIA, ASIA Ismatec AG CH- Glattbrugg	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> -P-Analyse mit Molybdänblau- Methode (Seite 194), Kalibrier- bereich 0.33- 6.2mg <sub>P</sub> L <sup>-1</sup>	Homogenisiert, 10-fach verdünnt mit Reinstwasser, K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> -Aufschluss wie auf Seite 195



## C.2 NaCl-Tracerversuch

### Tracerlösung

Als Tracer wurde handelsübliches Auftausalz (Natriumchlorid) der Schweizer Rheinsalinen mit heissem Trinkwasser gelöst. Die NaCl-Konzentration des Tracers betrug bei den drei Versuchen zwischen 190 und 210  $\text{mg}_{\text{NaCl}} \text{L}^{-1}$  (Löslichkeitsgrenze bei  $15^\circ\text{C} = 360 \text{ mg}_{\text{NaCl}} \text{L}^{-1}$  (ISO, 1973)). Die analytische Bestimmung der Chloridkonzentration in der Tracerlösung ist infolge des in Kap. 4.4.3 beschriebenen Aufstockversuches und der verwendeten Analogie beim Tracerversuch im Abwasserkanal nicht notwendig. Die Dichte der Tracerlösung betrug beim ersten Versuch  $1.122 \text{ [kg L}^{-1}\text{]}$ , beim zweiten Versuch  $1.136 \text{ [kg L}^{-1}\text{]}$  und beim dritten Versuch  $1.152 \text{ [kg L}^{-1}\text{]}$ .

### Leitfähigkeitssonden

Es wurden 5 Standardleitfähigkeitsmesszellen der Firma WTW (Wissenschaftlich Technische Werkstätten Weilheim) verwendet. Nach der Einmischstelle wurden eine Sonde vom Typ LF340 (Sonde 3 in Abb. 4.39), eine Sonde vom Typ LF191 (Sonde 4) und eine Sonde vom Typ LF96 (Sonde 5) verwendet. Die Hintergrundleitfähigkeit wurde mit zwei Geräten vom Typ LF96 (Sonde 1 und 2) analysiert. Sämtliche Sonden wurden mit den gleichen zwei KCl-Standards kalibriert ( $2\text{mS cm}^{-1}$  und  $0.5\text{mS cm}^{-1}$ ). Die Sonden verfügen über eine interne Temperaturkorrektur. Während der Versuche betrug die Abwassertemperatur konstant  $17.1^\circ\text{C}$ . Um Temperatureinflüsse trotz der Temperaturkorrektur experimentell auszuschliessen, wurden die Proben bei der Aufstockversuchen auf  $17^\circ\text{C}$  temperiert.

### Datenlogger

Es wurden 2 Datenlogger vom Typ Multisens Version 5.0 und Version 4.c der Firma Micromec verwendet.

### Labormaterial

Zur Kontrolle der pipettierten Tracerlösung bei der Standardaddition wurde eine Analysenwaage vom Typ Delta Range AG204 der Firma Mettler Toledo verwendet. Die Standardadditionen wurden in 2500ml Messkolben vom Typ A hergestellt.

### Dosiereinrichtung

Zur Bestimmung der dosierten Tracerlösung wurde eine Dosiereinrichtung (Abb. C.1) verwendet, welche eine konstante Druckhöhe vor der Dosierpumpe garantierte.

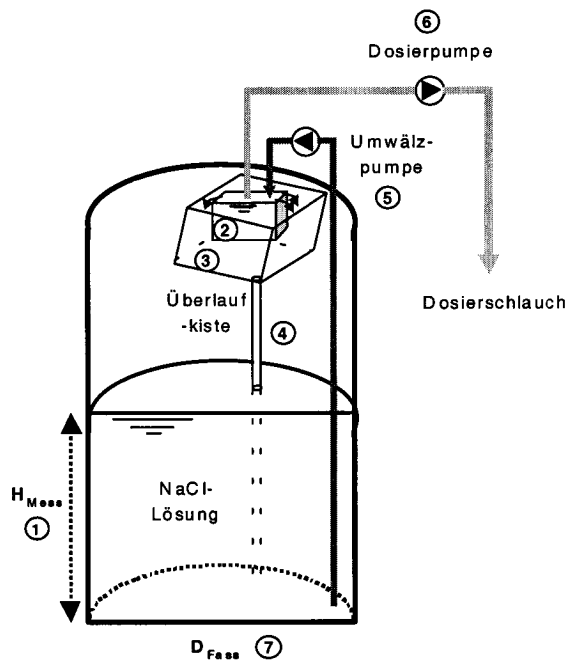


Abb. C.1: Dosiereinrichtung für die konstant dosierte NaCl-Tracerlösung

- 1 Zur Höhenmessung im Speicherfass wurde ein senkrecht an der Fassaussenseite befestigter Doppelmeter mit Milimetereinteilung verwendet.
- 2 Mit Hilfe einer kleinen Plastikkiste, welche als ständig gefüllter **Dosiertank** diente, konnte die Druckhöhe vor der Dosierpumpe konstant gehalten werden.

- 3 Der Überlauf aus dem Dosiertank wurde in eine schräg eingehängte **Überlaufkiste** abgeleitet.
- 4 Aus der Überlaufkiste wurde über einen im tiefsten Punkt eingesetzten Schlauch (Innendurchmesser = 18mm, Aussendurchmesser = 24mm) sämtliche Tracerlösung direkt ins Speicherfass abgeleitet. In der Überlaufkiste wurde kein Tracer akkumuliert. Der Vorteil der Überlaufkiste ist die Beruhigung des Überlaufes (Trichterwirkung), um ein möglichst wellenfreies Tracerniveau im Speicherfass zu erreichen. Die Querschnittsfläche des Schlauches beträgt 1.04 ‰ der Fassquerschnittsfläche.
- 5 Der Umwälzkreislauf der Tracerlösung bestand aus einem Schlauch mit einem Innendurchmesser von 10mm (Aussendurchmesser = 15mm) und einer **Umwälzpumpe** (Schlauchquetschpumpe vom Typ RGL 85 der Firma Heidolph), welche mit einer Pumpleistung von 8 L/Min betrieben wurde.
- 6 Als **Dosierpumpe** wurde eine Schlauchquetschpumpe vom Typ RGL 85 der Firma Heidolph eingesetzt, die mit einer über alle drei Teilversuche konstant gehaltenen Pumpleistung betrieben wurde. Diese für jeden Teilversuch kontrollierte Pumpleistung wurde über die Niveaumessung am Fass und Auslitern für jeden Teilversuch neu ermittelt (siehe Abb. 4.42). Der Dosierschlauch hatte einen Innendurchmesser von 10mm (Aussendurchmesser = 15mm).
- 8 Als **Speicherfass** wurde ein zylinderförmiges Plastikfass mit ebenem Boden und einer Gesamthöhe von 1210mm verwendet. Der Innendurchmesser  $d_{Fass}$  betrug 744.5 mm mit einer experimentell ermittelten Standardabweichung von +/-1mm (15 Messungen mit dem Doppelmeter).

### Bestimmung des Durchflusses der dosierten Tracerlösung

Der Durchfluss der Dosierpumpe  $Q_{Dosiert}$  wurde aufgrund der Höhenmessung im Speicherfass nach Gl. C.1 für jeden der vier Teilversuche berechnet.

$$\begin{aligned}
 Q_{Dosiert} &= \frac{\Delta h \cdot \pi \cdot \frac{d_{Fass}^2}{4}}{\Delta t} && [L \text{ sec}^{-1}] \\
 &= \frac{(h_{Anfang} - h_{Ende}) \cdot \pi \cdot \frac{d_{Fass}^2}{4}}{\Delta t} && [L \text{ sec}^{-1}] \quad (C.1)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 h_{Anfang} &= \text{Tracerniveau im Fass bei Versuchsbeginn} && [dm] \\
 h_{Ende} &= \text{Tracerniveau im Fass bei Versuchsende} && [dm] \\
 \Delta t &= \text{Dosierzeit} && [sec] \\
 d_{Fass} &= \text{Innendurchmesser des Speicherfasses} && [dm]
 \end{aligned}$$

Zur Bestimmung des Tracerniveaus am Anfang und am Ende jedes Versuches wurden die während des Teilversuches  $n$ -fach erfassten Datenpaare  $[t_1, h_1], [t_2, h_2], \dots, [t_n, h_n]$  mit Hilfe eines Regressionsmodelles ausgewertet (Abb. C.2 und Gl. C.2). Mit diesem Ansatz konnte kontrolliert werden, ob der berechnete Tracerdurchfluss  $Q_{Dosiert}$  über den ganzen Teilversuch konstant war und keine Artefakte infolge der Dosiereinrichtung auftraten. Die unbekannt Parameter  $\beta$  und  $h_{Anfang}$  können mit der Methode der kleinsten Quadrate mit Hilfe der  $n$  gemessenen Datenpaare  $[t_1, h_1], [t_2, h_2], \dots, [t_n, h_n]$  nach den Berechnungsformeln für die Parameter der einfachen linearen Regression mit

Achsenabschnitt (Stahel, 1995) bestimmt werden (Gl. C.3 und C.4).

$$h_i = \beta \cdot t_i + h_{Anfang} + \epsilon_i \quad [dm] \quad (C.2)$$

$$\epsilon_i \sim \mathcal{N}(0, \sigma^2)$$

$$\begin{aligned} h_i &= \text{Tracerniveau im Fass beim } i\text{-ten Datenpaar} && [dm] \\ h_{Anfang} &= \text{Anfangsniveau (=unbekannter Parameter)} && [dm] \\ \beta &= \text{Steigung (=unbekannter Parameter)} && [dm \text{ sec}^{-1}] \\ t_i &= \text{Zeitpunkt der } i\text{-ten Höhenmessung} && [sec] \\ \epsilon_i &= \text{Zufälliger, normalverteilter Fehler} && \\ &\text{mit Erwartungswert } 0 \text{ und Varianz } \sigma^2 && [dm] \end{aligned}$$

$$\hat{\beta} = \frac{\sum_{i=1}^n (h_i - \bar{h}) \cdot (t_i - \bar{t})}{\sum_{i=1}^n (t_i - \bar{t})^2} \quad (C.3)$$

$$\hat{h}_{Anfang} = \bar{h} - \hat{\beta} \cdot \bar{t} \quad (C.4)$$

Die Residuen der Regressionsgeraden werden mit Gl. C.5 berechnet.

$$R_i = h_{i, mess} - (\hat{\beta} \cdot t_i + \hat{h}_{Anfang}) \quad (C.5)$$

Als Schätzfunktion für die Varianz  $\sigma^2$  kann aus den Residuen  $R_i$  nach Gl. C.6 die empirische Varianz  $\hat{\sigma}^2$  berechnet werden (Stahel, 1995).

$$\hat{\sigma}^2 = \frac{1}{n-2} \sum_{i=1}^n R_i^2 \quad (C.6)$$

Mit der empirischen Varianz  $\hat{\sigma}^2$  kann nun mit Gl. die Varianz  $var\langle \hat{h}_T \rangle$  einer geschätzten Höhe  $\hat{h}_T$  zu einem beliebigen Zeitpunkt  $T$  des Versuches berechnet werden (Stahel, 1995):

$$var\langle \hat{h}_T \rangle = \hat{\sigma}^2 \left( \frac{1}{n} + \frac{(T - \bar{t})^2}{\sum_{i=1}^n (t_i - \bar{t})^2} \right) \quad (C.7)$$

Nun ist es möglich mit dem Gausschen Fehlerfortpflanzungsgesetz (Gl. 3.23) die Varianz des Tracerdurchflusses  $Q_{Dosierte}$  zu berechnen:

$$var\langle Q_{Dosierte} \rangle = \frac{\pi^2}{16 \cdot \Delta t^2} \left( 4d_{Fass}^2 \Delta_d^2 \cdot var\langle d_{Fass} \rangle + d_{Fass}^4 \cdot var\langle \Delta_d \rangle \right) \quad (C.8)$$

$$= \frac{\pi^2}{16 \cdot \Delta t^2} \left( 4d_{Fass}^2 \Delta_h^2 \cdot var\langle d_{Fass} \rangle + d_{Fass}^4 (var\langle h_{Anfang} \rangle + var\langle h_{Ende} \rangle) \right) \quad (C.9)$$

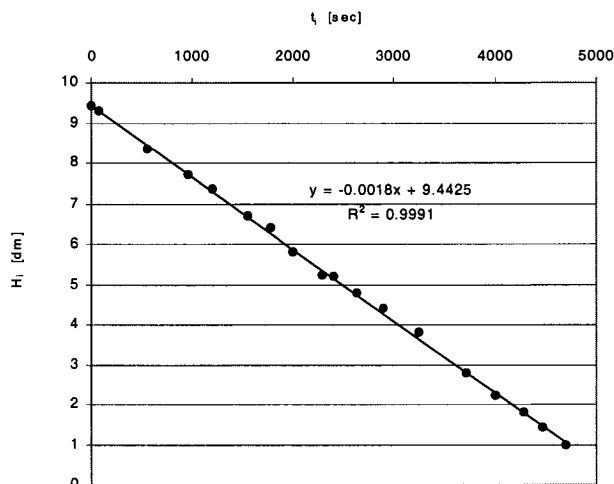


Abb. C.2: Höhenmessung im Speicherfass der beschriebenen Dosiereinrichtung (Versuch 1).

### C.3 Abwasserreinigungsanlage Morgental

Die 1971-1973 erbaute Abwasserreinigungsanlage Morgental (Aarbon, Kanton St.Gallen, Schweiz) reinigt das vorwiegend kommunale Abwasser von 9 Verbandsgemeinden. Das Verfahrensschema ist in Abb. C.3 dargestellt.

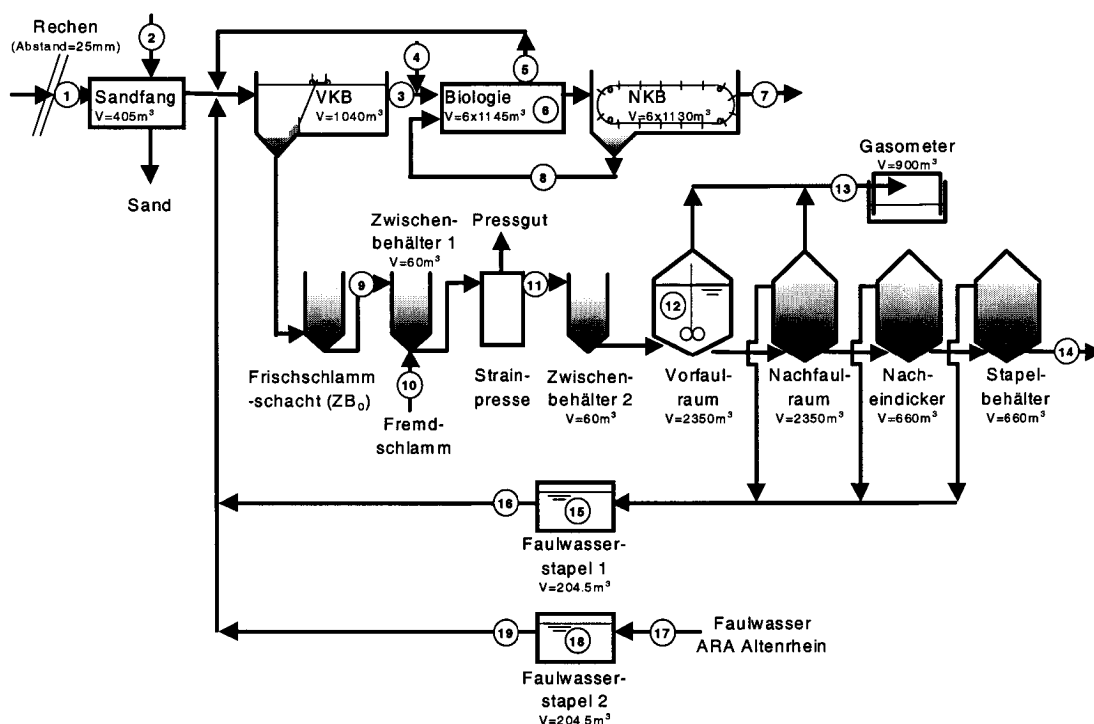


Abb. C.3: Verfahrensschema der ARA Morgental 1999 mit den in der vorliegenden Arbeit genutzten Messstellen. Der Nachfaulraum wird als ungerührter Schlammstapel betrieben.

**Tab. C.3:** Messstellen, Messprinzipien und Gerätetypen ARA Morgental (Stand Juni 2000, nur für die vorliegende Arbeit genutzte Messstellen werden beschrieben). Analysen an der EAWAG sind mit \* gekennzeichnet.

No.	Bezeichnung	Q-Messung	Probenahme	Analytik	
1	Rohabwasser		Celp Promat 100, volumenproportionale 24h-Sammelprobe	P	Homogenisierte Probe, Dr.Lange Spectrophotometer Cadas 30, LCK 348
				N	Homogenisierte Probe, Dr.Lange Spectrophotometer Cadas 30, LCK 338
				Fe*	<b>Aufschluss:</b> 3ml homogenisierte Probe mit 1ml conc. HNO <sub>3</sub> und 1ml H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> und 7 ml Reinstwasser versetzt, Mikrowellenaufschluss (MLS 1200) in Druckgefäßen mit stufenweise 250-300-400-250 Watt Leistung. <b>ICP-Messung:</b> (Spectroflame, Spectro Analytical Instruments)
2	Vorfällung FeSO <sub>4</sub>	Vegason 51V..53V, Vegamat 614V, Firma Vega D-Schiltach		Fe/ Fe*	<b>ARA-Daten:</b> C <sub>Fe</sub> -Angabe pro Charge durch Lieferant (Firma Dudler, CH-Altenrhein). <b>Validierungsmesskampagne:</b> Fe-Analysen analog Messstelle 1 (Verdünnung 1:25'000)
3	VKB <sub>ab</sub>		IBUK PNV 12T/T, volumenproportionale 24h-Sammelprobe	P	Homogenisierte Probe, Dr.Lange Spectrophotometer Cadas 30, LCK 348
				N	Homogenisierte Probe, Dr.Lange Spectrophotometer Cadas 30, LCK 338
			IBUK PNV 12T/T, volumenproportionale 24h-Sammelprobe	CSB	Homogenisierte Probe, Dr.Lange Spectrophotometer Cadas 30, LCK 114
				NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N	0.45µm filtrierte Probe, Dr.Lange Spectrophotometer Cadas 30, LCK 303. Messung erfasst Summe aus NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> und NH <sub>3</sub> .
<i>Fortsetzung auf nächster Seite</i>					

No.	Bezeichnung	Q-Messung	Probenahme	Analytik	
3	VKB <sub>ab</sub>			Fe*	Fe-Analyse, siehe Messstelle 1
4	Simultanfällung FeSO <sub>4</sub>	analog Vorfällung		Fe/ Fe*	analog Vorfällung, Messstelle 2
5	Überschussschlamm	MID, SC 80A, Krohne AG, CH-Basel. Einzeln gesteuerter Abzug aus den 6 Strassen des Belebungsbeckens, mit einem MID gemessen	Manuelle Stichproben aus allen 6 Teilstrassen für gravimetrische Analyse, in-situ-Messung mit Handfeststoffsonde. Für die Bilanzen wurde der tägliche Mittelwert aus allen 6 Teilstrassen verwendet.	TS	<b>Gravimetrisch:</b> Filtration mit Filter Schleicher + Schuell No. 589, 24h in Trockenschrank bei 105°C, wägen. <b>Handsonde:</b> Handtrübungs- sonde HS-1, Dr. Lange, CH-Hegnau.
6	Biologie		<b>Validierungsmesskampagne:</b> Manuelle Stichproben aus allen 6 Teilstrassen zur Bestimmung des $i_P, TS^-$ , $i_N, TS^-$ und $i_{CSB, TS^-}$ -Gehalt des Belebtschlammes. Für die Bilanzen wurde der tägliche Mittelwert aus allen 6 Teilstrassen verwendet.	TS	Filtration mit Filter Schleicher + Schuell No. 589, 24h in Trockenschrank bei 105°C, wägen.
				P	10-fach verdünnter homogenisierter Belebtschlamm, Dr.Lange Spectrophotometer Cadas 30, LCK 350
				N	10-fach verdünnter homogenisierter Belebtschlamm, Dr.Lange Spectrophotometer Cadas 30, LCK 338
				CSB	Homogenisierter Belebtschlamm, Dr.Lange Spectrophotometer Cadas 30, LCK 014
				Fe*	10-fach verdünnter homogenisierter Belebtschlamm, Fe-Analyse siehe Messstelle 1.
7	NKB <sub>ab</sub>	Rechteckwehr mit Referenzecholot HT-D, Firma Züllig (CH-Rheineck). Für Validierungsmesskampagne zusätzliche Niveaumessung (Radar, Vegapuls 54, Firma Vega D-Schiltach).	IBUK PNV, Firma Seitz CH-Berneck, volumenproportionale 24h-Sammelprobe	P	Homogenisierte Probe, Dr.Lange Spectrophotometer Cadas 30, LCK 349

Fortsetzung auf nächster Seite

No.	Bezeichnung	Q-Messung	Probenahme	Analytik	
7	NKB <sub>ab</sub>			N	Homogenisierte Probe, Dr.Lange Spectrophotometer Cadas 30, LCK 338
				CSB	Homogenisierte Probe, Dr.Lange Spectrophotometer Cadas 30, LCK 314
				Fe*	Fe-Aufschluss siehe Messstelle 1, Fe-Analyse AAS
				TSS	0.45µm Filtration, 24h in Trockenschrank bei 105°C, wägen.
				NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N	0.45µm filtrierte Probe, Dr.Lange Spectrophotometer Cadas 30, LCK 304. Messung erfasst Summe aus NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> und NH <sub>3</sub>
				NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N	0.45µm filtrierte Probe, Dr.Lange Spectrophotometer Cadas 30, LCK 339
		Manuelle Stichproben aus Ablaufrinne nach Q-Messung	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> -N	0.45µm filtrierte Probe, Dr.Lange Spectrophotometer Cadas 30, LCK 641	
			T	Pt 100, Firma Züllig CH-Rheineck	
8	Rücklaufschlamm	Keine Q-Messung. In allen 6 Teilstrassen auf 2 Stufen betriebene Schneckenpumpen (Stufe 1 = 62.2 L sec <sup>-1</sup> , Stufe 2 = 89.2 L sec <sup>-1</sup> )	Manuelle Stichproben aus allen 6 Teilstrassen für gravimetrische Analyse, in-situ-Messung mit Handfeststoffsonde. Für die Bilanzen wurde der tägliche Mittelwert aus allen 6 Teilstrassen verwendet.	TS	<b>Gravimetrisch:</b> Filtration mit Filter Schleicher + Schuell No. 589, 24h in Trockenschrank bei 105°C, wägen. <b>Handsonde:</b> Handtrübungssonde HS-1, Dr. Lange AG, CH-Hegnau.
9	Frischschlamm		Manuelle Stichprobe vom Einlaufrohr in Zwischenbehälter 1	TR	Einmass in tarierte Keramischale, 24h in Trockenschrank bei 105°C, wägen.
10	Fremdschlamm	Keine Q-Messung auf ARA Morgental. Mengenangaben der Fremdschlammlieferanten.			

Fortsetzung auf nächster Seite

No.	Bezeichnung	Q-Messung	Probenahme	Analytik	
11	Frisch- und Fremdschlamm	MID, SC 80AS, Krohne AG, CH-Basel			
12	Vorfaulraum			T	Pt 100
13	Gasproduktion	Thermische Gas-massendurchfluss-messung, 455-06 kurz, Firma Bestobell, CH-Dübendorf			
14	Abgabeschlamm	<b>ARA Morgental:</b> MID, SC 80AS, Krohne AG, CH-Basel <b>ARA Altenrhein:</b> MID, Endress+Hauser, CH-Reinach, BL	Manuelle Stichproben auf der ARA Altenrhein der Abgabeschlammchargen der ARA Morgental	TR	Einmass in tarierte Keramikschale, 24h in Trockenschrank bei 105°C, wägen.
			Manuelle Stichproben des Gewässerschutzlabors Kanton St.Gallen	P	Aufschluss mit Salpetersäure, Analytik ICP
				N	Aufschluss mit Kaliumperoxidisulphat, NO <sub>3</sub> -Analytik IC
				Fe	Mikrowellenaufschluss mit Salpetersäure und Wasserstoffperoxid, Analytik ICP
			TR	Einmass in tarierte Keramikschale, 24h in Trockenschrank bei 105°C, wägen.	
15	Faulwasserstapel 1	<b>Niveaumessung:</b> Druckaufnehmer Typ SN57825, Firma Vega			
16	Faulwasserstapel 1 Ablauf	Keine Q-Messung: Berechnung mit Pumpenlaufzeit von Stellungsmelder Pumpe Tank 1 und aus Niveaumessung ermittelter Pumpenförderleistung (siehe Seite 214 ff.).			
17	Faulwasserstapel 2 Zulauf	<b>Q-Messung ARA Altenrhein:</b> MID, In Faulwasserstapel 2 wurde in den Jahren 1999 und 2000 nur Faulwasser der ARA Altenrhein gespeichert.			

Fortsetzung auf nächster Seite

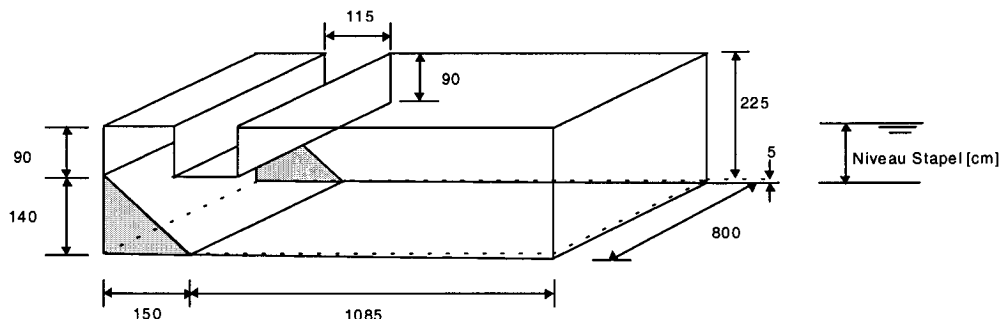


No.	Bezeichnung	Q-Messung	Probenahme	Analytik
18	Faulwasserstapel 2	Niveaumessung: Druckaufnehmer Typ SN57825, Firma Vega		
19	Faulwasserstapel 2 Ablauf	Keine Q-Messung: Berechnung mit Pumpenlaufzeit von Stellungsmelder Pumpe Tank 2 und aus Niveaumessung ermittelter Pum- penförderleistung (siehe unten).		

Zur Ermittlung des dosierten Faulwasservolumens  $V_{FW}$  aus dem Faulwassertank 1 (Abb. C.4) sind als Messdaten nur die Pumpenlaufzeiten  $T_{Pumpe}$  verfügbar. Die Niveaumessungen in Tank 1 können nicht zur Bestimmung der dosierten Faulwassermenge genutzt werden, da der Input in den Tank während der Dosierung nicht gemessen wird. Die dosierte Faulwassermenge wird deshalb mit Hilfe der Pumpenlaufzeiten  $T_{Pumpe}$  und der Förderleistung der Pumpe  $Q_{Pumpe}$  im Auslauf des Tanks berechnet (Gl. C.10).

$$V_{FW} = T_{Pumpe} \cdot Q_{Pumpe} \quad [m^3] \quad (C.10)$$

Die Förderleistung der Faulwasserpumpe aus dem Faulwassertank 2 war aus den Betriebsdaten von 2000 bestimmbar. Da in diesem Becken nur Faulwasser vom Abwasserverband Altenrhein gespeichert wurde, konnte an Tagen ohne Faulwasseranlieferung aus den Niveaumessungen und den Pumpenlaufzeiten die Förderleistung der Pumpe bestimmt werden. Das Ergebnis ist auf den Tank 1 übertragbar, da die Pumpen im Auslauf von Faulwassertank 1 und 2 von identischer Bauart sind. In Abb. C.5 bis C.10 ist die Auswertung von Ereignissen an Tagen ohne Anlieferung von Faulwasser des Abwasserverbandes Altenrhein dargestellt. Die Niveaumessung im Faulwassertank erfolgt mit Hilfe einer Druckmesssonde vom Typ SN57825 der Firma Vega (Schiltach, Deutschland).



**Abb. C.4:** Abmessungen [ cm ] der Faulwassertanks 1 und 2 auf der ARA Morgental. Zur Ermittlung der mittleren Förderleistung der Pumpe  $\bar{Q}_{Pumpe}$  wurden sechs Ereignisse im Niveaubereich zwischen 80 und 15 cm ausgewertet (siehe Abb. C.5 bis C.10). Dadurch hat das Bodengefälle von 5cm und die Ablaufrinne keinen Einfluss auf das Ergebnis.

Die Ergebnisse sind in Tab. C.4 zusammengefasst. Die mittlere Förderleistung  $\bar{Q}_{Pumpe}$  beträgt  $17.188 [L \text{ sec}^{-1}]$ . Mit einer Fehlerfortpflanzungsrechnung<sup>1</sup> wurde für die 6 Ein-

<sup>1</sup>Es wurde angenommen, dass die Abmessungen des Faulwassertanks in Abb. C.4 auf  $\pm 10\text{cm}$  und die Zeitpunkte der Niveaumessung auf  $\pm 60\text{sec}$  genau bestimmbar sind (=95%-Vertrauensintervall). Die Unsicherheit der Niveaumessung wurde aus der Regressionsanalyse (Abb. C.5 bis C.10) berechnet.

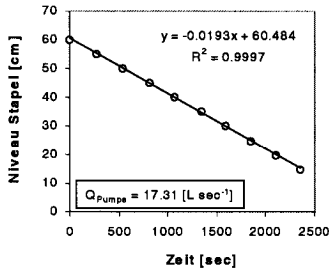


Abb. C.5: Niveau Faulwasserstapel 2 (29. Jan. 2000 15<sup>40</sup>h bis 16<sup>19</sup>h).

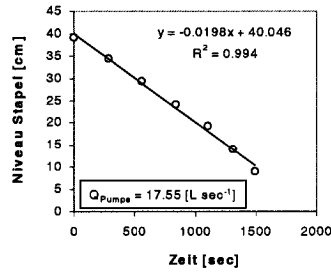


Abb. C.6: Niveau Faulwasserstapel 2 (8. Mai 2000 9<sup>11</sup>h bis 9<sup>36</sup>h).

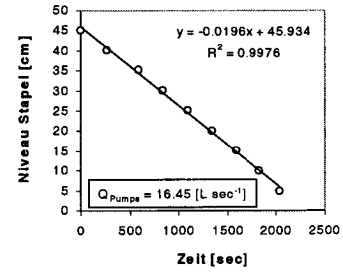


Abb. C.7: Niveau Faulwasserstapel 2 (26. Mai 2000 16<sup>52</sup>h bis 17<sup>26</sup>h).

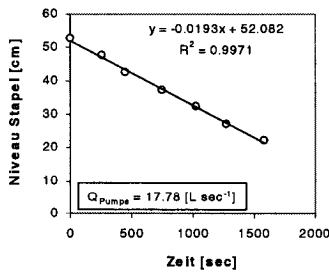


Abb. C.8: Niveau Faulwasserstapel 2 (15. Jun. 2000 17<sup>53</sup>h bis 18<sup>19</sup>h).

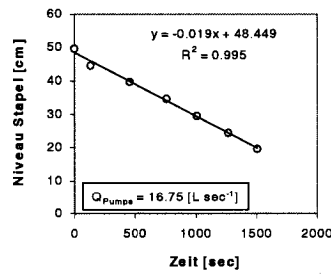


Abb. C.9: Niveau Faulwasserstapel 2 (17. Jun. 2000 16<sup>03</sup>h bis 16<sup>28</sup>h).

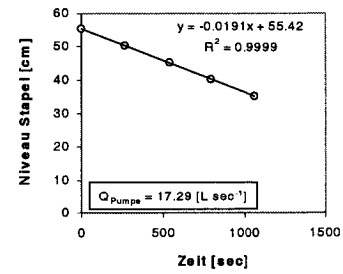


Abb. C.10: Niveau Faulwasserstapel 2 (27. Sep. 2000 8<sup>12</sup>h bis 8<sup>29</sup>h).

zelereignisse die Varianz  $\hat{\sigma}_{\bar{Q}_{Pumpe}}^2$  auf der ermittelten Förderleistung des Einzelversuches berechnet. Daraus wurde mit einer Fehlerfortpflanzungsrechnung die Varianz auf der mittleren Förderleistung  $\hat{\sigma}_{\bar{Q}_{Pumpe}}^2 = 0.0911 [L^2 sec^{-2}]$  ermittelt. Diese im Vergleich zu den Einzelversuchen kleinere Varianz ist auf die Reduktion durch die sechsfache Bestimmung zurückzuführen.

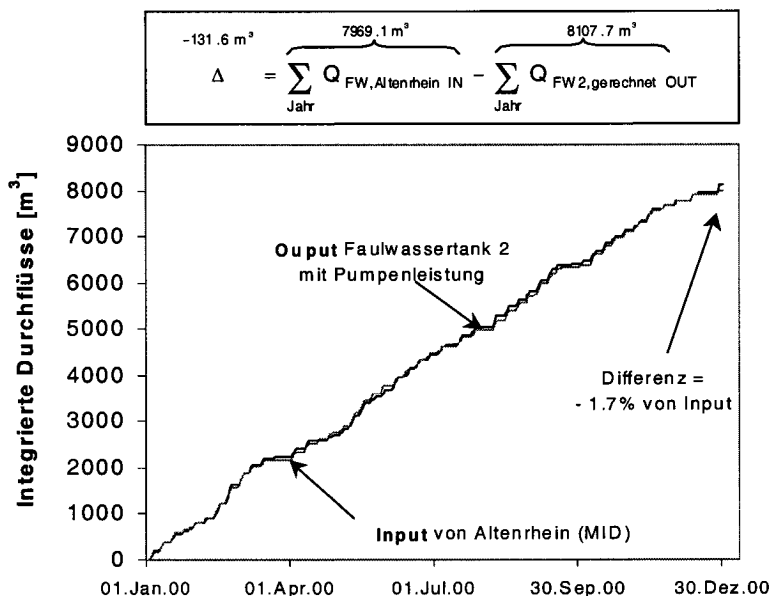
Tab. C.4: Ergebnisse der Auswertung von 6 Pumpereignissen aus dem Faulwassertank 2 zur Ermittlung der mittleren Förderleistung der Faulwasserpumpe  $\bar{Q}_{Pumpe}$ . Während diesen Ereignissen war der Zulauf zum Faulwassertank 2 Null.

Ereignis	$\Delta V$ [m <sup>3</sup> ]	$\Delta T$ [sec]	$Q_{Pumpe}$ [L sec <sup>-1</sup> ]	$\hat{\sigma}_{Q_{Pumpe}}^2$ [L <sup>2</sup> sec <sup>-2</sup> ]
1	40.668	2349	17.31	0.419
2	26.285	1498	17.55	1.594
3	33.501	2037	16.45	1.098
4	28.115	1581	17.78	0.560
5	25.298	1510	16.75	1.412
6	18.294	1058	17.29	1.938

$\bar{Q}_{Pumpe}$  17.188

$\hat{\sigma}_{\bar{Q}_{Pumpe}}^2$  0.0911

Da im Faulwassertank 2 nur das Faulwasser gespeichert wird, welches vom Abwasserverband Altenrhein angeliefert wird, kann die Förderleistung mit unabhängig gemessenen Faulwassermengen von Altenrhein validiert werden. Diese werden auf der ARA Altenrhein mit einer magnetisch induktiven Durchflussmessung erfasst. Zur Validierung wurden die über das Jahr 2000 summierten In- und Outputfrachten miteinander verglichen (Abb. C.11). Die kleine Abweichung von 1.7% zeigt ein sehr gute Übereinstimmung der beiden Bestimmungen der Faulwassermengen an.



**Abb. C.11:** Validierung der Faulwasserberechnung mit der unabhängigen magnetisch induktiven Durchflussmessung des angelieferten Faulwassers des Abwasserverbandes Altenrhein.

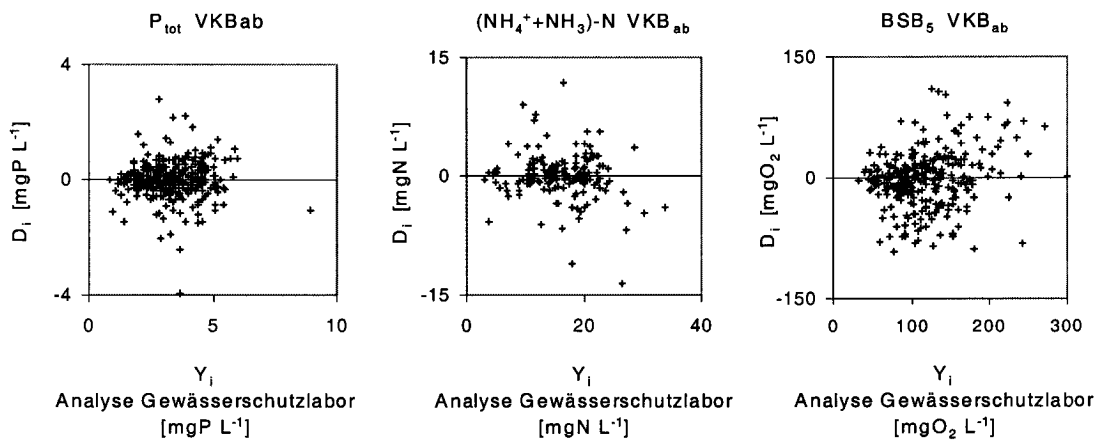
## C.4 Software

Für die statistischen Auswertungen, stochastischen Simulationen und Parameterschätzungen wurde das Programmpaket MATLAB 4.2b (The MathWorks Inc.), SIMULINK (Version 1.3c) und die Statistic Toolbox (Version 1.0a) auf einem PC mit einem 200MHz-Prozessor verwendet. Eine Einführung in das Programm MATLAB gibt z.B. Biran und Breiner (1995).

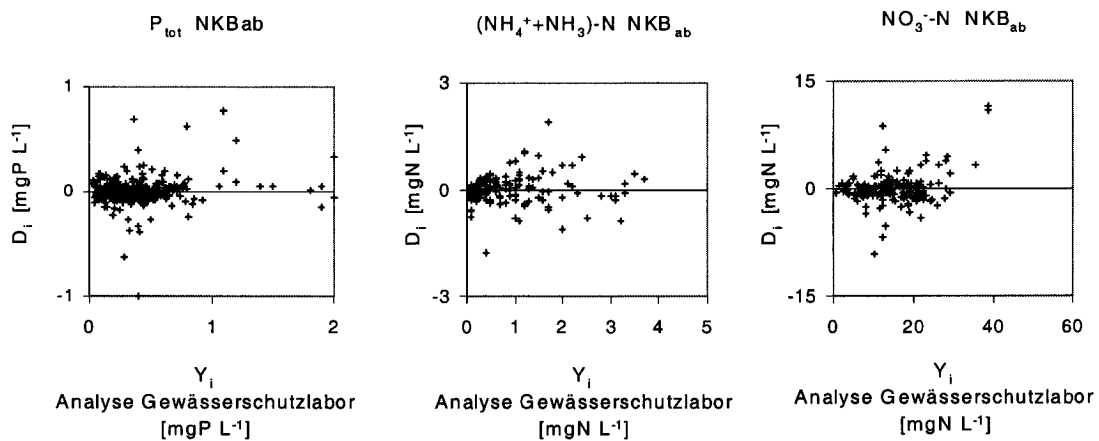
Für Parameterschätzungen und Simulationen bei den Tracerversuchen (Kap. 4.4) und dynamischen Phosphorbilanzen (Kap. 6) wurde das Programm AQUASIM (Version 2.0) eingesetzt (Reichert, 1994, 1998a und 1998b). Dieses Programm ist für die Simulation und Parameterschätzung bei dynamischen Systemen sehr effizient und flexibel einsetzbar.

## Anhang D

# Analyse Fremdüberwachungsdaten



**Abb. D.1:** Kontrolle der Varianzhomogenität mit Tukey-Anscombe-plots (Stahel, 1995) für die Parallelanalysen Ablauf Vorklärunge.



**Abb. D.2:** Kontrolle der Varianzhomogenität mit Tukey-Anscombe-plots (Stahel, 1995) für die Parallelanalysen Ablauf Nachklärunge.

Seite Leer /  
Blank leaf

# Literaturverzeichnis

- APHA,AWWA,WEF (1995). *Standard methods for the examination of water and wastewater*. American Public Health Association, Washington, D. C.
- ATV (1995). *ATV-Handbuch: Betriebstechnik, Kosten, Rechtsgrundlagen der Abwasserreinigung*. Ernst und Sohn, ISBN 3-433-00910-4, Berlin.
- ATV (1999a). *Entwurf (April 1999) Arbeitsblatt ATV-A131 Bemessung von einstufigen Belebungsanlagen*. ATV, Theodor-Heuss-Allee 17,53773 Hennef.
- ATV (1999b). *Merkblatt ATV-M 704 Betriebsmethoden zur Selbstüberwachung von Abwasseranlagen, Mai 1999*. ATV, Theodor-Heuss-Allee 17,53773 Hennef.
- ATV (2000). *Merkblatt ATV-M269 Prozessanalysengeräte für N, P und C in Abwasseranlagen*. ATV, Theodor-Heuss-Allee 17,53773 Hennef.
- Bangerter, B. and Meyer, M. K. (1998). Vollzugskonzept Siedlungsentwässerung (VOKOS) - Instrument zur Prioritätensetzung und Effizienzsteigerung des Kantons Bern. *GWA*, 78(10):781–789.
- Barker, P. S. and Dold, P. (1995). COD and nitrogen mass balances in activated sludge systems. *Wat. Res.*, 29(2):633–643.
- Baumann, P. (1998). "Messgenauigkeit" von On-line-Messgeräten - Anforderung, Garantie und Überprüfung. *Neunte Magdeburger Abwassertage*, pages 115–122.
- Baumann, P. (2001). Online-Messtechnik in Abwasseranlagen. *Korrespondenz Abwasser*, 48(6):786–792.
- Beck, M. B. (1989). Water quality modeling: a review in the analysis of uncertainty. *Water Resources Research*, 23(8):1393–1442.
- Beck, M. B. (1999). Coping with even larger problems, models and data bases. *Wat. Sci. Tech.*, 39(4):129–136.
- Berg, E. L. (1982). *Handbook for sampling and sampling preservation of water and wastewater*. US Environmental Protection Agency, USA.
- Berthouex, P. M. and Hunter, W. G. (1975). Treatment plant monitoring programs: a preliminary analysis. *Journal WPCF*, 47(8):2143–2156.
- Berthouex, P. M., Hunter, W. G., and Pallesen, L. (1978a). Monitoring sewage treatment plants: some quality control aspects. *Journal of quality technology*, 10(4):139–149.
- Berthouex, P. M., Hunter, W. G., Pallesen, L., and Shih, C. Y. (1976). The use of stochastic models in the interpretation of historical data from sewage treatment plants. *Wat. Res.*, 10:689–698.

- Berthouex, P. M., Hunter, W. G., Pallesen, L., and Shih, C. Y. (1978b). Dynamic behaviour of an activated sludge plant. *Wat. Res.*, 12:957-972.
- Binggeli, S. and Kellerhals, E. (1996). *Verfahrensoptimierung Kläranlage Kloten-Opfikon*. Diplomarbeit IHW, ETH Zürich.
- Biran, A. and Breiner, M. (1995). *MATLAB for engineers*. Addison-Wesley, Bonn.
- Blomqvist, S., Hellström, S., and Sjösten, A. (1993). Interference from arsenate, fluoride and silicate when determining phosphate in water by the phosphoantimonylmolybdenum blue method. *Intern. J. Environ. Analy. Chem.*, 54:31-43.
- Bohn, T. (1993). *Wirtschaftlichkeit und Kostenplanung von kommunalen Abwasserreinigungsanlagen*. Schriftenreihe des Instituts für Baubetriebslehre der Universität Stuttgart, ISBN 3-8169-1033-5, Universität Stuttgart.
- Bollrich, G. (1996). *Technische Hydromechanik - Band 1*. Verlag für Bauwesen, ISBN 3-345-00608-1, Berlin.
- Brandenberger, L. (1998). *Phosphorbilanz über das System "Biologie und Nachklärung"*. Diplomarbeit IHW, ETH Zürich.
- Braun, M., Hoffmann, K., Müller, M., Rinne, D., and Seckert-Knopp, W. (1991). Beitrag zur Bestimmung des gesamten gebundenen Stickstoffs und Ermittlung des organisch gebundenen Stickstoffs in der Wasseranalytik. *Z. Wasser-Abwasser-Forschung*, 24:135-147.
- Brookmann, S. K. E. (1997). Estimation of biochemical demand in slurry and effluents using ultra-violet spectrophotometry. *Wat. Res.*, 31(1):372-374.
- Bürgy, H. (1998). Ringversuch mit den Klärwerklabors im Kanton Bern. *KA-Betriebs-Info*, 28(1):774-776.
- Burton, J. D. (1973). Problems in the analysis of phosphorus compounds. *Wat. Res.*, 7:291-306.
- BUWAL (1983). *Richtlinien für die Untersuchung von Abwasser und Oberflächenwasser (Allgemeine Hinweise und Analysemethoden) - 1. Teil: Abwasser*. Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft, 3003 Bern.
- BUWAL (1993). *Kontrolle der Abwasserreinigungsanlagen - Optimierung des Betriebes*. Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft, 3003 Bern.
- BUWAL (1996). *Kontrolle des Betriebes von zentralen Abwasserreinigungsanlagen - Mitteilungen zum Gewässerschutz Nr. 22*. Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft, 3003 Bern.
- BUWAL (1999). *Kontrolle des Betriebes von zentralen Abwasserreinigungsanlagen - Mitteilungen zum Gewässerschutz Nr. 35*. Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft, 3003 Bern.
- Carrette, R., Bixio, D., Rousseau, D., Verdonck, F., Thoeye, C., Meirlan, J., and Vanrolleghem, P. A. (2001). A quantitative risk analysis tool for design/simulation of wastewater treatment plants. In *Proceedings of the 2nd IWA World Water Conference, Berlin*.
- CEN (1996). *EN 1189-1996, Water quality - Determination of phosphorus - Ammonium molybdate spectrometric method*. CEN, Bruxelles, Belgium.

- CEN (1997). *EN ISO 11732:1997, Water quality - Determination of ammonium nitrogen by flow analysis (CFA and FIA) and spectrometric detection*. CEN, Brüssel, Belgium.
- Champ, C. W. and Woodall, W. H. (1987). Exact rules for shewhart control charts with supplementary run rules. *Technometrics*, 29(4):393-399.
- Chatfield, C. (1996). *The analysis of time series*. Chapman and Hall, London, Weinheim, fifth edition.
- Cheeseman, R. V. and Wilson, A. L. (1978). *Manual on analytical quality-control for the water industry, Report TR66*. Water Research Centre, Medmenham, UK, first edition.
- Coleman, H. W. and Steele, W. G. (1998). *Experimentation and uncertainty analysis for engineers*. John Wiley and Sons, ISBN 0-471-12146-0, New York, second edition.
- Crowther, J. M. and Al-Ani, S. (1981). Monitoring of turbidity and suspended solids concentration in wastewater treatment plants. *Wat. Sci. Tech.*, 13:247-254.
- Dahlem, H. W. and Nolting, B. (1998). Betriebskostenoptimierte Planung von Abwasserbehandlungsanlagen. *Schriftenreihe WAR*, 108:29-60.
- DasGupta, R. (1999). *Kosten-Nutzen-Analyse einer zusätzlichen detaillierten Messkampagne zur Optimierung der Denitrifikation einer kommunalen Kläranlage*. Diplomarbeit TU Delft/ EAWAG.
- de Haas, D. W., Lötter, L. H., and Dubery, I. A. (1990). An evaluation of the methods used for the determination of orthophosphate and total phosphate in activated sludge extracts. *Water SA*, 16(1):55-65.
- Dimmler, J. (2000). Gesamtstickstoffbestimmung in kommunalem Abwasser - Vergleichsuntersuchung zwischen DIN-Verfahren und Küvettentests. *KA-Betriebs-Info*, 30(2):923-924.
- DIN (1980). *DIN-Norm 38409, Bestimmung des chemischen Sauerstoffbedarfes*. DIN, Deutsches Institut für Normierung, Beuth Verlag, Berlin.
- DIN (1983a). *DIN-Norm 1319 Teil 3, Grundbegriffe der Messtechnik - Begriffe für die Messunsicherheit und für die Beurteilung von Messgeräten und Messeinrichtungen*. DIN, Deutsches Institut für Normierung, Beuth Verlag, Berlin.
- DIN (1983b). *DIN-Norm 19959 Teil 1+2, Durchflussmessung von Abwasser in offenen Gerinnen und Freispiegelleitungen*. DIN, Deutsches Institut für Normierung, Beuth Verlag, Berlin.
- DIN (1983c). *DIN-Norm 38405 Teil 11, Bestimmung von Phosphorverbindungen*. DIN, Deutsches Institut für Normierung, Beuth Verlag, Berlin.
- DIN (1983d). *DIN-Norm 38406 Teil 5, Bestimmung des Ammonium-Stickstoffs*. DIN, Deutsches Institut für Normierung, Beuth Verlag, Berlin.
- DIN (1986). *DIN-Norm 38402, Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung: Kalibrierung von Analyseverfahren, Auswertung von Analyseergebnissen und lineare Kalibrierfunktionen für die Bestimmung von Verfahrenskenngrößen*. DIN, Deutsches Institut für Normierung, Beuth Verlag, Berlin.



- DIN (1994). *International vocabulary of basic and general terms in metrology*. DIN, Deutsches Institut für Normierung, Beuth Verlag, Berlin.
- DIN (1995). *DIN-Norm 38402 Teil 11, Probenahme von Abwasser*. DIN, Deutsches Institut für Normierung, Beuth Verlag, Berlin.
- DIN (1997). *DIN-ISO 5725-1: 1997-11, Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results - Part 1: General principles and definitions*. DIN, Deutsches Institut für Normierung, Beuth Verlag, Berlin.
- Dobbs, R. A. and Williams, R. T. (1963). Elimination of chloride interference in the chemical oxygen demand test. *Analytical chemistry*, 35(8):1064–1067.
- Draper, N. R. and Smith, H. (1981). *Applied regression analysis*. John Wiley and Sons, New York, Second edition.
- Drummond, L. and Maher, W. (1995). Determination of phosphorus in aqueous solution via formation of the phosphoantimonymolybdenum blue complex Re-examination of optimum conditions for the analysis of phosphate. *Analytica Chimica Acta*, 302:69–74.
- DVGW (1997). *Anforderungen an das Qualitätsmanagement von Wasserlaboratorien - VP800 vorläufige Prüfgrundlage*. DVGW, Bonn.
- EMPA (1998). *Messunsicherheit in der chemischen Analytik, Unterlagen zum Workshop vom 24./ 25. März 1998*. EMPA, CH-8600, Dübendorf.
- EN (1992). *DIN/EN 25814, Bestimmung des gelösten Sauerstoffs - Elektrochemisches Verfahren*. CEN, Bruxelles, Belgium.
- Frommhold, S. (2000). *Studie zur verfahrenstechnischen Optimierung der ARA Morgental unter besonderer Berücksichtigung der messtechnischen Qualitätssicherung*. Diplomarbeit FH Jena/ EAWAG.
- Funk, W., Dammann, V., and Donnevert, G. (1992). *Qualitätssicherung in der analytischen Chemie*. VCH Verlag, ISBN 3-527-28291-2, Weinheim.
- Funk, W., Dammann, V., Vonderheid, C., and Oehlmann, G. (1985). *Statistische Methoden in der Wasseranalytik*. VCH Verlag, ISBN 3-527-26307-1, Weinheim.
- Fux, C. and Plüss, M. (1996). *Verfahrensoptimierung Kläranlage Hausen am Albis*. Diplomarbeit IHW, ETH Zürich.
- Grünebaum, T. and Mock, B. (1998). Die Praxis der Kläranlagenüberwachung in Deutschland. *Wiener Mitteilungen*, 147:31–49.
- Gränicher, H. (1994). *Messung beendet - was nun? Einführung und Nachschlagewerk für die Planung und Auswertung von Messungen*. VDF-Verlag, Stuttgart.
- Grüniger, B. and Huber, P. (1999). *Verfahrensoptimierung ARA Wolfusen*. Diplomarbeit IHW, ETH Zürich.
- Gujer, W. (1989). Modelle und Messungen. 23. *VSA-Fortbildungskurs Engelberg*.
- Gujer, W. (1990). *Biologische Abwasserreinigung*. Vorlesungsskript IHW, ETH Zürich.
- Gujer, W. (1999). *Siedlungswasserwirtschaft*. Springer, Berlin.

- Gujer, W., Henze, M., Mino, T., and van Loosdrecht, M. (1999). Activated sludge model no. 3. *Wat. Sci. Tech.*, 39(1):183–193.
- Gujer, W. and Zehnder, A. J. B. (1983). Conversion processes in anaerobic digestion. *Wat. Sci. Tech.*, 15:127–167.
- Häck, M., Wedi, D., and Marx, W. (1999). Analytische Qualitätssicherung für die Prozessmesstechnik. *Korrespondenz Abwasser*, 46(9):1402–1411.
- Haider, R. and Haider, S. (1998). Overestimated COD values for raw wastewater extracted by vacuum sampling devices due to sedimentation effects. *Wat. Sci. Tech.*, 37(12):293–300.
- Hart, H., Lotze, W., and Woschni, E. G. (1997). *Messgenauigkeit*. Oldenbourg Verlag, ISBN 3-486-22774-2, München, third edition.
- Hartung, J., Elpelt, B., and Klösener, K. (1995). *Statistik*. Oldenbourg Verlag, ISBN 3-486-23387-4, München, tenth edition.
- Harwood, J. E., van Steenderen, R. A., and Kühn, A. L. (1969). A comparison of some methods for total phosphate analysis. *Wat. Res.*, 3:425–432.
- Hemmi, P. and Profos, P. (1988). *Kompendium der Grundlagen der Messtechnik - Kapitel: Grundlegende Begriffe*. Hrsg. P. Profos, Vulkan-Verlag, Essen.
- Hemmi, P. and Profos, P. (1997). *Grundlagen der Messtechnik*. Oldenbourg, München.
- Henze, M., Grady, C. P. L., Gujer, W., v. R. Marais, G., and Matsuo, T. (1987). *Activated Sludge Model No.1*. IAWPRC Scientific and Technical Report No. 1, International Association of water quality (IAWQ), London.
- Henze, M., Gujer, W., Mino, T., Matsuo, T., Wentzel, M. C., and v. R. Marais, G. (1995). *Activated Sludge Model No.2*. IAWQ Scientific and Technical Report No. 3, International Association of water quality (IAWQ), London.
- Himebaugh, D. R. and Smith, M. J. (1979). Semi-micro tube method for chemical oxygen demand. *Analytical chemistry*, 51(7):1085–1087.
- Holmström, H. and Hultmann, B. (1981). Improved operation of municipal wastewater treatment plants in Sweden by use of instrumentation and automation. *Wat. Sci. Tech.*, 13:7–13.
- Höpcke, W. (1980). *Fehlerlehre und Ausgleichsrechnung*. Walter de Gruyter Verlag, Berlin, New York.
- Hornberger, G. M. and Spear, R. C. (1983). An approach to the analysis of behaviour and sensitivity in environmental systems. In Beck, M. B. and van Straten, G., editors, *Uncertainty and forecasting of water quality*. Springer, Berlin.
- Hunt, D. T. E. and Wilson, A. L. (1985). *The chemical analysis of water - general principles and techniques*. The Royal Society of Chemistry, London.
- ISO (1979). *ISO 4373-1979(E) Measurement of liquid flow measurement in open channels - Water level measuring devices*. ISO Standards Handbook 16, ISBN 92-67-10077-7, ISO Central Secrétariat, 1211 Genève.
- ISO (1983). *Measurement for liquid flow measurement in open channels*. ISO Standards Handbook 16, ISBN 92-67-10077-7, ISO Central Secrétariat, 1211 Genève.

- ISO (1990a). *ISO 8466-1, Water quality - Calibration and evaluation of analytical methods and estimation of performance characteristics. Part 1: Statistical evaluation of the linear calibration function*. ISO, Genève, Switzerland.
- ISO (1990b). *ISO/DIS 5725-2, Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results - Part 2: A basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method (draft international standard 25. oct. 1990)*. ISO, Genève, Switzerland.
- ISO (1991). *ISO/DIS 5667-10, Water quality - Sampling. Part 10: Guidance on sampling of wastewater*. ISO, Genève, Switzerland.
- ISO (1993). *ISO 8466-2, Water quality - Calibration and evaluation of analytical methods and estimation of performance characteristics. Part 2: Calibration strategy for non-linear second order calibration functions*. ISO, Genève, Switzerland.
- ISO (1995). *Guide to the expression of uncertainty in measurement, ISBN 92-67-10188-9*. ISO, Genève, Switzerland, first edition.
- ISO (1996). *EN ISO 13395:1996, Water quality - Determination of nitrite nitrogen and nitrate nitrogen and the sum of both by flow analysis (CFA and FIA) and spectrometric detection*. CEN, Brüssel, Belgium.
- ISO (1997). *DIN/ISO 5725-1, Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results - Part 1: General principles and definitions*. ISO, Genève, Switzerland.
- ISO/CD (2000). *ISO/CD 15839, Water quality - On-line sensors/ Analysing equipment for water - Specifications and performance tests. Committee draft (2000 Nov 30)*. ISO, Genève, Switzerland.
- Janicke, W. (1983). *Chemische Oxidierbarkeit organischer Wasserinhaltsstoffe, WaBoLu-Bericht H1*. Dietrich Reimer Verlag, Berlin.
- Jensen, A. L. (1973). Statistical analysis of biological data from preoperational-postoperational industrial water quality monitoring. *Wat. Res.*, 7:1331-1347.
- Jeppsson, U., Alex, J., Pons, M. N., Spanjers, H., and Vanrolleghem, P. A. (2002). Status and future trends of ICA in wastewater treatment - an european perspective. *Wat. Sci. Tech.*, 45(4/5):485-494.
- Johnes, P. J. and Heathwaite, A. L. (1992). A procedure for simultaneous determination of total nitrogen and total phosphorus in freshwater samples using persulphate microwave digestion. *Wat. Res.*, 26(10):1281-1287.
- Kappeler, J. (1991). *Schwimmschlammuntersuchung Kläranlage Limmattal, Dietikon (Teil 1: Vergleich des alten und des neuen Klärblocks, 11.-22. März 1991)*. Technischer Bericht, Ingenieurabteilung, EAWAG, Dübendorf.
- Kaufmann, P. and Volkart, P. (2001). *Durchflussmessungen auf Abwasserreinigungsanlagen: Dokumentation - Kontrolle, Version 2.0*. Amt für Gewässerschutz und Abfallwirtschaft des Kantons Bern und Amt für Umwelt des Kantons Solothurn, GSA, Reiterstrasse 11, 3011 Bern.
- Kölling, C. (1994). *Finite-Element-Simulation der Geschwindigkeitsverteilung in Kanälen und teilgefüllten Rohren*. Dissertation, Mitteilungshefte des Lehrstuhl für Hydraulik und Gewässerkunde der TU München, No. 60, München.

- Kläntschi, N., Lienemann, P., Richner, P., and Vonmont, H. (1996). *Elementanalytik - Instrumenteller Nachweis und Bestimmung von Elementen und deren Verbindungen*. Spektrum Verlag, ISBN 3-86025-134-1, Heidelberg.
- Koch, G. (2002). *Optimierung der ARA Ergolz 1*. Unveröffentlichter technischer Bericht, BUD, Kanton Basel-Landschaft, Liestal.
- Koch, G. and Siegrist, H. (2000). Calibration and validation of an ASM3-based steady-state model for activated sludge systems - part 1: prediction of nitrogen removal and sludge production. *Wat. Res.* in press.
- Koch, M. (1998). Die Praxis der Kläranlagenüberwachung in der Schweiz. *Wiener Mitteilungen*, 147:31-49.
- Kreyszig, E. (1979). *Statistische Methoden und ihre Anwendungen*. Vandenhoeck und Ruprecht, Göttingen, 7th edition.
- Kroiss, H. (1994). Wirklichkeitsnahe Bemessung von kommunalen Kläranlagen - Abschätzung und Bewertung von Sicherheit. In *Essener ATV-Tagung, März 1994*.
- Kroiss, H. (1997). Modell und Wirklichkeit in der Abwasserreinigung. *Wiener Mitteilungen*, 137:236-251.
- Kroiss, H. (1998). Auswirkung der Bemessung und Ausbildung des biologischen Abwasserreinigungsteiles auf die Kosten von Kläranlagen. In *ATV-Fortbildungskurs für Wassergütwirtschaft und Abwassertechnik I/3. 18-20. März Fulda*.
- Laber, J. and Fürhacker, M. (1998). Richtige Probenahme und Konservierung. *Wiener Mitteilungen*, 147.
- Langner, C. L. and Hendrix, P. F. (1982). Evaluation of a persulphate digestion method for particulate nitrogen and phosphorus. *Wat. Res.*, 16:1451-1454.
- LAWA (1991). *AQS-Merkblätter für die Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Probenahme von Abwasser, P8*. Erich Schmidt Verlag, Regensburg, Münster, 1th edition.
- Lehmann, M. (1994a). *Finanzierung der Abwasserentsorgung*. VSA, Zürich.
- Lehmann, M. (1994b). Volkswirtschaftliche Bedeutung der Siedlungswasserwirtschaft. *GWA*, 74(6):442-447.
- Lei, J. H. (1996). *Uncertainty analysis of urban rainfall-runoff modelling*, ISBN 82-7119-966-8. Ph.D. thesis Nr. 1996-76, Department of Hydraulic and Environmental Engineering, Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, Norway.
- Mandel, J. (1991). *Evaluation and control of measurements*. Marcel Dekker, New York, First edition.
- Marchewka, W. (1992). Magnetisch-induktive durchflussmessung in der abwassertechnik. *Schriftenreihe Gesamthochschule Kassel*, 8:71-106.
- Matsché, N. and Ruider, E. (1982). UV-Absorption, ein aussagekräftiger Parameter zur Erfassung der Restverschmutzung von biologisch gereinigtem Abwasser. *Wiener Mitteilungen*, 49.
- Meijer, S. C. F., Loosdrecht, M. C. M. V., and Heijnen, J. J. (2001). Metabolic modelling of full-scale biological nitrogen and phosphorus removing WWTP's. *Wat. Res.*, 35(11):2711-2723.

- Müller, A., van Nieuwkoop, R., and Walter, F. (1993). *Abwasserabgabe für die Schweiz - Schriftenreihe Umwelt Nr. 203*. BUWAL, Bern.
- Montgomery, D. C. (1996). *Introduction to statistical quality control*. John Wiley and Sons, New York, Third edition.
- Moser, D. (1998). Analyseverfahren für die Eigenüberwachung. *Wiener Mitteilungen*, 147.
- Moser, D. and Thonhauser, C. (1992). Probleme bei den Summenparametern CSB, BSB5 und TOC. *Wiener Mitteilungen*, 108.
- Nelissen, A. M. (1999). *Methoden der Qualitätssicherung beim Betrieb kommunaler Kläranlagen*. GWA No. 174, ISBN 3-932590-51-1, Dissertation Institut für Siedlungswasserwirtschaft, TH Aachen.
- Nielsen, M. K. and Önnert, T. B. (1996). Strategies for handling of on-line information for optimizing nutrient removal. *Wat. Sci. Tech.*, 33(1):211-222.
- Nowak, O. (1999). Kostensparende Konzepte zur Nährstoffentfernung bei der Abwasserreinigung. *Wiener Mitteilungen*, 155:353-397.
- Nowak, O., Franz, A., Svardal, K., Müller, V., and Kühn, V. (1999). Parameter estimation for activated sludge models with the help of mass balances. *Wat. Sci. Tech.*, 39(4):113-120.
- Nydahl, F. (1978). On the peroxidisulphate oxidation of total nitrogen in waters to nitrate. *Wat. Res.*, 12:1123-1130.
- Olsson, G. and Newell, B. (1999). *Wastewater treatment systems - modelling, diagnosis and control*. IWA Publishing, London.
- Olsson, G. and Newell, R. (1998). Reviewing, assessing and speculating. *Wat. Sci. Tech.*, 37(12):397-401.
- Omlin, M. and Reichert, P. (1999). A comparison of model extrapolation uncertainty estimation techniques. *Ecological Modelling*, 115(1):45-99.
- Pai, S. C. and Yang, C. C. (1990). Effect of acidity and molybdate concentration on the kinetics of the formation of the phosphoantimonymolybdenum blue complex. *Analytica Chimica Acta*, 229:115-120.
- Port, E. (1994). Anforderungen an die Eigenüberwachung bei kommunalen Kläranlagen. *WAR, TH Darmstadt, ISBN 3-923419-68-6*, 75:353-361.
- Purtschert, I. and Bühler, R. (1993). *Denitrifikationsversuche Kläranlage Glatt - Schlussbericht*. Diplomarbeit IHW, ETH Zürich.
- Röck, C. and Rufer, R. (1994). *Versuche und Messungen auf der Kläranlage Werdhölzli: Denitrifikationsleistungen bei unterschiedlichen Betriebs- und Belastungszuständen*. Diplomarbeit IHW, ETH Zürich.
- Reckhow, K. H., Clements, J. T., and Dodd, R. C. (1990). Statistical evaluation of mechanistic water-quality models. *Journal of Environmental Engineering*, 116(2):250-268.
- Reed, A. H. and Henry, R. J. (1974). Accuracy, precision, quality control and miscellaneous statistics. In *Clinical chemistry: principles and technics*, chapter 12, pages 287-339. Harper and Row, ISBN 0-06-141181-7, Hagerstown.

- Reichert, P. (1994). Aquasim - a tool for simulation and data analysis of aquatic systems. *Wat. Sci. Tech.*, 33(1):21–30.
- Reichert, P. (1997). *Umweltsystemanalyse - Identifikation von Umweltsystemen und Schätzung der Unsicherheit von Modellprognosen*. Skript der Vorlesung 03-304, ETH Zürich, EAWAG Dübendorf.
- Reichert, P. (1998a). *AQUASIM 2.0 - Tutorial*. EAWAG, Dübendorf.
- Reichert, P. (1998b). *AQUASIM 2.0 - User Manual*. EAWAG, Dübendorf.
- Rice, J. A. (1995). *Mathematical statistics and data analysis*, ISBN 0-534-20934-3. International Thomson Publishing, Belmont, California.
- Rieger, L., Siegrist, H., Winkler, S., Saracevic, E., Votava, R., and Nadler, J. (2001). In-situ measurement of ammonium and nitrate in the activated sludge process. *Wat. Sci. Tech.*, 45(4-5):93–100.
- Rossi, L. (1998). *Qualité des eaux de ruissellement urbaines*. Dissertation No. 1789, EPFL, Lausanne.
- Rousseau, D., Verdonck, F., Moerman, O., Carette, R., Thoeye, C., Meirlaen, J., and Vanrolleghem, P. A. (2001). Development of a risk assessment based technique for design/retrofitting of wwtp's. *Wat. Sci. Tech.*, 43(7):287–294.
- Ruzicka, J. and Hansen, E. H. (1988). *Flow injection analysis*. John Wiley and Sons.
- Ruzicka, J. and Stewart, J. W. B. (1975). Flow injection analysis - Part ii. Ultrafast determination of phosphorus in plant material by continuous flow spectrophotometry. *Analytica Chimica Acta*, 79:79–91.
- Ryan, T. P. (2000). *Statistical methods for quality improvement*. John Wiley and Sons.
- Schleypen, P. (1992). Anforderungen der Eigenkontrollverordnung an die Messtechnik auf Kläranlagen - unter Berücksichtigung der bayrischen Eigenüberwachungsverordnung. *Schriftenreihe Gesamthochschule Kassel*, 8:3–15.
- Schlittgen, R. and Streitberg, B. H. J. (1995). *Zeitreihenanalyse*. Oldenbourg Verlag, München, Wien.
- Schneider, H. and Siefert, F. (1991). *Betriebserprobungen und Anforderungsprofile für Messeinrichtungen in Klärwerken*, ISBN 3-927729-12-4. GFA, ATV-Schriftenreihe No. 26, St. Augustin, Deutschland.
- Schulze, G. (1990). *Stand der Technik, Möglichkeiten und Grenzen automatisch arbeitender Abwasserprobenahmegeräte*. Forschungsbericht des Instituts für Wasser-, Boden- und Lufthygiene, Nr. 102 05 305, Berlin-Dahlem.
- Schumann, H. and Schulze, G. (1991). Repräsentative Abwasserprobenahme - Stand, Möglichkeiten, Grenzen. *Korrespondenz Abwasser*, 38:499–509.
- Schweighofer, P. (1994). Möglichkeiten der Plausibilitätsprüfung von Messdaten. *Wiener Mitteilungen*, 116:G1–G41.
- Schwister, K. and Achterath, J. (1995). Statistische Betrachtungen zur Analytik von ausgewählten Abwasserinhaltsstoffen. *Wiener Mitteilungen*, 127:E1–E19.

- Selent, K., Grupe, A., Gudernatsch, H., Grubert, G., Schenk, V., Niessing, W., Kussmaul, H., Schimmer, H., Clasen, J., Eichelsdörfer, D., Tiefenbrunner, F., Brüggmann, L., Wutte, G., and Riegler, E. (1998). *Die Probenahme von Wasser*. Oldenburg Verlag, München, Wien.
- Semmelmann, A. (1998). Überprüfung von Durchflussmessungen - Teil 2: Durchführung in der Praxis. *Wiener Mitteilungen*, 147:85–104.
- Shelley, P. E. (1977). *Sampling of water and wastewater*. Environmental protection agency, PB-272 664, USA.
- Siegrist, H. and Vogt, D. (2001). Two stage anaerobic sludge treatment. In *Proceedings of the 9th world congress of anaerobic digestion, part 2*, pages 147–150.
- Smart, M. M., Reid, F. A., and Jones, J. R. (1981). A comparison of persulfate digestion and the Kjeldahl procedure for determination of total nitrogen in freshwater samples. *Wat. Res.*, 15:919–921.
- Soegard Soerensen, I. (1997). *Detecting systematic deviations-exemplified by steady state mass balancing primary clarifier*. Praktikumsbericht, EAWAG.
- Spatzierer, G. (1998). Zusammenwirken und Beziehungen zwischen Eigenüberwachung, Fremdüberwachung und Betriebsüberwachung. *Wiener Mitteilungen*, 147:325–340.
- Speirs, G. W. and Hill, R. D. (1986). Field verification of on-line instrumentation at a municipal wastewater treatment plant. *Wat. Sci. Tech.*, 19:669–680.
- Stahel, W. A. (1995). *Statistische Datenanalyse*. Vieweg, Braunschweig.
- Stoyan, D., Stoyan, H., and Jansen, U. (1997). *Umweltstatistik*. Teubner, Stuttgart.
- Stumm, W. and Morgan, J. J. (1996). *Aquatic chemistry*. John Wiley and Sons, New York.
- Svardal, K., Nowak, O., and Schweighofer, P. (1998). Datendokumentation und Auswertung - Plausibilitätsanalyse von Messwerten. *Wiener Mitteilungen*, 147:439–475.
- Thomann, M. (2001). *Tracerversuche mit Natriumchlorid im Zulaufkanal von Opfikon*. Unveröffentlichter technischer Bericht, EAWAG.
- Thomann, M., Rieger, L., Frommhold, S., Siegrist, H., and Gujer, W. (2002). An efficient monitoring concept with control charts for on-line sensors. *Wat. Sci. Tech.*, 46(4-5).
- Thomann, R. V. (1970). Variability of waste treatment plant performance. *Journal of the Sanitary Engineering Division, ASCE*, 9(SA3):819–838.
- Thonhauser, C. A. (1998). Grundlagen für Betrieb und Optimierung von On-line Ammonium- und Nitratmonitoren. *Wiener Mitteilungen*, 147:199–247.
- Tschui, M. (1989). *Dynamisches Verhalten der mesophilen anaeroben Schlammstabilisierung*. Dissertation ETHZ Nr. 8958, ETH Zürich.
- Udert, K. M. (1998). *Genauigkeit von Pipetten*. Interner Bericht, Prozess Siedlungswasserwirtschaft, EAWAG, Dübendorf.
- Uhl, M. (1993). *Genauigkeit von Messungen - Grundlagen und Beispiele aus der Stadtentwässerung*. Schriftenreihe für Stadtentwässerung und Gewässerschutz, No. 7, ISSN 0933-60 60, Institut für Wasserwirtschaft, Universität Hannover.

- Valentin, F. (1992). Hinweise zur Zuverlässigkeit von Durchfluss- und Wasserstandsmessungen auf Kläranlagen. *Schriftenreihe Gesamthochschule Kassel*, 8:53–69.
- Van der Heijden, R. T. J. M., Romein, B., Heijnen, J. J., Hellinga, C., and Luyben, K. C. A. M. (1994a). Linear constraint relations in biochemical reaction systems: III. Sequential application of data reconciliation for sensitive detection of systematic errors. *Biotechnology and Bioengineering*, 44:781–791.
- Van der Heijden, R. T. J. M., Romein, B., Heijnen, J. J., Hellinga, C., and Luyben, K. C. A. M. (1994b). Linear constraint relations in biochemical reaction systems: II. Diagnosis and estimation of gross errors. *Biotechnology and Bioengineering*, 43:11–20.
- Vanrolleghem, P. A. and Keesman, K. J. (1996). Identification of biodegradation models under model and data uncertainty. *Wat. Sci. Tech.*, 33(2):91–105.
- Verbanck, M. A. (1995). Capturing and releasing settleable solids - the significance of dense undercurrents in combined sewer flows. *Wat. Sci. Tech.*, 31(7):85–93.
- Voigtländer, A. (1998). *Phosphorbilanzen über die Vorklärung, Biologie und Nachklärung der ARA Bassersdorf*. Praktikumsarbeit EAWAG, Ingenieurabteilung EAWAG Dübendorf.
- Voigtländer, A. (1999). *Analyse der zufälligen und systematischen Fehler auf den Dimensionierungsfrachten und Durchflüssen kommunaler Kläranlagen*. Diplomarbeit TU Dresden/ EAWAG, Ingenieurabteilung EAWAG Dübendorf.
- VOKOS (1997). *Vollzugskonzept Siedlungsentwässerung*. Regierungsrat des Kantons Bern, GSA, Abteilung Abwasserentsorgung, Reiterstrasse 11, 3011 Bern.
- VSA (1999). *VSA-Fachdokumentation Messtechnik in der Siedlungsentwässerung-Kapitel 1 bis 4*. VSA, Zürich.
- VSA (2001). *VSA-Fachdokumentation Messtechnik in der Siedlungsentwässerung-Kapitel 5 bis 9, 12 und 13*. VSA, Zürich.
- VSA (2002). *VSA-Fachdokumentation Messtechnik in der Siedlungsentwässerung-Kapitel 10, 11 und 14-17*. VSA, Zürich.
- Wöhrle, C. and Brombach, H. (1991). Probenahme im Abwasserkanal. *Wasserwirtschaft*, 81(2):60–65.
- Winkler, S., Rieger, L., Thomann, M., Siegrist, H., Bornemann, C., and Fleischmann, N. (2002). In-line monitoring of COD and COD-fractionation: improving dynamic simulation data quality. In *Proceedings of the 3rd IWA World Water Conference, Melbourne*.
- Winter, F. J. and Ogle, D. F. (1984). On-line monitoring data replaces analytical data. *Journal WPCF*, 56(10):1099–1103.
- WTW (1996). *Photometrie-Fibel*. Eigenverlag Wissenschaftlich Technische Werkstätten, Weinheim.
- WTW (1997). *Oxi-Fibel*. Eigenverlag Wissenschaftlich Technische Werkstätten, Weinheim.
- WTW (2000). *Fibel zur ionenselektiven Messtechnik*. Eigenverlag Wissenschaftlich Technische Werkstätten, Weinheim.



- Zipper, T. (1998). Überprüfung von Durchflussmesseinrichtungen - Teil 1: Grundlagen und Anforderungen. *Wiener Mitteilungen*, 147:69–83.
- Züllig, H. (1979). Erfahrungen in der Wasserwirtschaft mit unbedeckten, selbstreinigenden Sauerstoffelektroden. *gwf-Wasser/Abwasser*, (118):227–234.

# Index

- Abwasserabgabe, 5
- Akkumulation, 128, 174
- Analysefunktion, 61
- Analytik
  - Ammonium, 53, 64, 68
  - Analytische Qualitätssicherung AQS, 47
  - Aufstockversuch, 64
  - CSB, 53, 64, 68, 193
  - Fehleranalyse, 45
  - Nitrat, 53, 64, 68
  - Nitrit, 53, 64, 68
  - Parallelanalysen, 54
  - Phosphor, 53, 64, 68
  - Pipetten, 48
  - randomization-Prinzip, 47
  - Stickstoff, 53, 64, 68
  - TSS, 53
  - Verdünnungsversuch, 69
- Ansprechzeit, 78
- AQS, 47
- AR-Modell, 102
- Arbeitsanleitungen, 47
- Arithmetischer Mittelwert, 18
- Aufenthaltszeit, 128, 175
- Aufstockversuch, 82
- Ausreisser, 16, 74, 80
- Ausser-Kontroll-Situation, 74, 84
- Autokorrelation, 102
- Autoregressives Modell, 102
- Betriebsmethoden, 47
- control charts, 80
- Datennutzer
  - Betreiber, 7
  - Gewässerschutzbehörde, 9
  - Ingenieurbüro, 10
- Dimensionierung, 2, 4, 99
- Dreieckverteilung, 26
- Drift, 74, 80
- Durchflussmessung, 138
  - Fehleranalyse, 87
  - Kontrollexperiment, 92
  - Messabweichungen, 2
  - Tracerversuch, 89, 206
  - Wehre, 88
- Echolot, 88, 93
- Eigenüberwachung, 7
- Einheiten, 11
- Erhaltungssatz, 113
- F-Test, 83
- Faulwasser, 138, 152
- Fehlalarm, 75, 81
- Fehleranalyse, 14, 23
- Fehlerfortpflanzung, 26, 92, 123, 208
- Fremdschlamm, 134, 143, 152
- Fremdüberwachung, 8, 54
  - Planung, 57
- Frischschlamm, 37, 155
- Gas, 154
- Gewässerschutzbehörde, 9
  - Fremdüberwachung, 54
- Grundgesamtheit, 17
- In-line-Messgeräte, 74
- Indophenolblau-Methode, 84
- Ionen-selektive Elektrode, 82
- Jahresganglinie, 101
- Kalibrierung, 13, 60, 78, 81
  - Experiment, 61
- Kontrollkarte, 80
- Kontrollversuch, 24
- Kosten
  - Betriebskosten, 5
  - Investitionskosten, 3
- Kumulative Verteilungsfunktion, 115
  - empirische, 17
- Lag, 102
- Leitfähigkeitsmethode, 89
- Linearität, 83
- Lufteinperlverfahren, 88
- Massenbilanz, 23, 113, 117

- CSB Faulung, 117, 154
- Eisen biologische Stufe, 180
- Eisen Gesamtanlage, 117, 141
- Identifizierung systematischer Abweichungen, **113**, 116
- Phosphor biologische Stufe, 117, 118, 173
- Phosphor Gesamtanlage, 117, 128
- Stickstoff VKB und Faulung, 117, 148
- Mehrfachbestimmungen, 50
- Messabweichung, 15
  - grobe, 16
  - systematisch, 22, 116
  - zufällig, 17
- Messnormal, 11, **14**
- Messsystem, 13
- Messtechnik
  - Begriffe, **14**
- MID, 87
- Modellierung, 12, 23, 116, 154
- Monte-Carlo-Simulation, 27, 92, 118, 165
  
- Niveaumessung, 88, 93
- Normalverteilung, 19
  
- On-line-Messgeräte, 8, 74
  - Ansprechzeit, 78
  - Kalibrierung, 78
  - Kontrollkonzept, 84
  - Referenzmethoden, 77
  - Standardunsicherheit, 84
  
- Parallelanalysen, 54
- Parameterschätzung, 60, 164, 177
- Phosphor
  - Belebtschlamm, 119
  - Massenbilanz, **173**
- Pipetten, 48
- Probenahme, 12, **29**
  - Abbauprozesse, 33
  - Frischschlamm, 37
  - Kontrollversuch, **39**
  - Probenahmeort, 32
  - Teilstrassen, 33
  - volumen-proportional, 36
  - zeitproportional, 36
  - Überschussschlamm, 12
- Präzision, 21, 44
  - Betriebsbedingungen, 50
  
- Qualitäts-Regelkarte, 80
  
- Rechteckwehr, 92
  
- Redundanz, 22, 116
- Regression, 60, 90, 178, 208
  - Analysefunktion, 61
  - Prognoseintervall, 61
- repeatability, 21
- reproducibility, 21
- Reststandardabweichung, 60
- Richtigkeit, 44
- Rohabwasser, 39, 133, 142, 151
  
- Shewhart-Qualitätsregelkarten, 80
- Shift, 74, 80
- SI-Basiseinheiten, 11
- Standardabweichung, 18
- Standardnormalverteilung, 19
- Stichprobe, 17
- Stickstoff
  - Belebtschlamm, 150
- Stochastische Simulation, 85, 92, 100, 118, 165
- Stofffracht, 117
  - Fehlerquellen, 29, 99
  
- t-Test, 42, 54, 81, 178
- t-Verteilung, 20
- Tracerversuch, 89, 206
  - Dichteströmung, 93
- Trend, 101, 178
  
- Ultraschall, 88
- Uniforme Verteilung, 25
- Unsicherheit, 25
  
- Varianz, 18
  - eines arithmetischen Mittelwertes, 19
- Varianzanalyse, 131
- Varianzhomogenität, 83
- Venturikanal, 87
- Verdünnungsversuch, 69
- Verfahrensstandardabweichung, 61
- Verfahrensvariationskoeffizient, 61
- Vergleichsbedingungen, 21
- Versuchsplanung, 35, 58, 85, 109, 123, 136, 175
- Vertrauensintervall, 20
  
- Wahrer Wert, 15
- Wehre, 88, 92
- Wiederfindungsrate, 65
- Wiederholbedingungen, 21
- Wochenganglinie, 102
  
- Zeitreihenanalyse, 101, 118

# Lebenslauf

9. Februar 1969 Geboren in Basel
- 1975 - 1980 Primarschule in Allschwil (BL)
- 1980 - 1984 Progymnasium in Allschwil
- 1984 - 1988 Holbeingymnasium in Basel, Matura Typ D (Spanisch)
- 1988 - 1994 Bauingenieur-Studium an der ETH Zürich, Abt. II
- 1991 - 1992 Praktika bei Marchand + Partner AG, Ingenieure und Planer, Bern und bei Wenaweser + Wolfensberger AG, Ingenieure, Zürich
- 1994 - 1996 Assistenz an der ETH Zürich, Professur für Siedlungswasserwirtschaft, IHW
- 1996 - 2002 Dissertation an der EAWAG bei Prof. W. Gujer, Prozess Ingenieurwissenschaften
- 1999 Cambridge Certificate in Advanced English
- seit 2000 Mitglied der VSA-Kommission "Messtechnik in der Siedlungsentwässerung"