



**Hochschule Anhalt**

Fachbereich Angewandte Biowissenschaften  
und Prozesstechnik

# **Vergleich verschiedener Kalibriersubstanzen für die kontinuierliche Messung organischer Kohlenstoffbelastung mittels UV-Sonde in Hamburger Fließgewässern**

## **Bachelorarbeit**

zur Erlangung des akademischen Grades

Bachelor of Engineering

(B.Eng.)

von: Metaxia Zapounidou, Matrikelnummer: 4048428

geboren am 06.09.1973

Studiengang: Lebensmitteltechnologie

Gutachter: **Prof. Dr. Klaus Lorenz**

**Diplom-Ingenieur Werner Blohm**

Hamburg, den 20.06.2014

## **Selbständigkeitserklärung**

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Bachelorarbeit selbständig und ohne unerlaubte Hilfe von Dritten erstellt habe. Andere als die in der Bachelorarbeit angegebenen Hilfsmittel wurden nicht verwendet. Die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Stellen sind als solche kenntlich gemacht.

Hamburg, den 20.06.2014

Zapounidou, Metaxia

## **Danksagungen**

Folgenden Menschen möchte ich für Ihre Unterstützung danken:

Meinem Erstbetreuer Professor Doktor Klaus Lorenz von der Hochschule Anhalt und meinem Zweitbetreuer Diplom-Ingenieur Werner Blohm sowie Diplom-Ingenieur Stephan Anke vom Hamburger Wassergütemessnetz für ein sehr interessantes Thema, hilfreicher Kritik und wertvollen Informationen während der Bearbeitung meiner Arbeit.

Des Weiteren seien sehr gedankt:

Petra Möller, Kirsten Vietzke, Arne Mohring, Britta Wolfsteller, Jessica Thiem, Renate Stiller, Sabine Kuczorra, Matthias Stamer, Dr. Bijan Kawiani, Margarethe Jesse und Carmen Gripp.

Ich möchte meinen Freunden danken, die mich immer angespornt haben.

Zu guter Letzt möchte ich meiner Familie danken. Hervorgehoben sei hier meine Schwester Fotini Neochorlis, die mich in sämtlichen Lebenslagen und -situationen unterstützt hat.

# Inhaltsverzeichnis

|   |               |
|---|---------------|
| <b>TABELLENVERZEICHNIS</b>  | <b>III</b>    |
| <b>ABBILDUNGSVERZEICHNIS</b>                                      | <b>IV</b>     |
| <b>ABKÜRZUNG</b>  | <b>VI</b>     |
| <b>FORMELVERZEICHNIS</b>  | <b>VI</b>     |
| <b>1. EINLEITUNG</b>  | <b>- 1 -</b>  |
| <b>2. <i>ERLÄUTERUNG DER AUFGABENSTELLUNG</i></b>                 | <b>- 6 -</b>  |
| <b>3. STAND DES WISSENS UND DER TECHNIK</b>                       | <b>- 7 -</b>  |
| 3.1. Das Hamburger Wassergütemessnetz                             | - 7 -         |
| 3.2. Theorie der Spektroskopie                                    | - 9 -         |
| 3.3. Die Messung des spektralen Absorptionskoeffizienten (SAK254) | - 13 -        |
| <b>4. MATERIALIEN UND METHODEN</b>                                | <b>- 15 -</b> |
| 4.1. Laborgerät   | - 15 -        |
| 4.2. Feldgerät  | - 16 -        |
| 4.3. Chemikalien  | - 19 -        |
| 4.3.1. Tannin   | - 19 -        |
| 4.3.2. Kaliumsorbat   | - 20 -        |
| 4.3.3. Koffein  | - 21 -        |
| 4.4. Beschreibung der Versuchsaufbauten                           | - 23 -        |
| 4.4.1. Laborversuche  | - 23 -        |

|  |               |
|--|---------------|
| 4.4.1.1. Stabilität                                    | - 25 -        |
| 4.4.1.2. Konzentrationsmessungen                       | - 25 -        |
| 4.4.2. Feldversuche                                    | - 31 -        |
| <b>5. AUSWERTUNG DER ERGEBNISSE</b>                    | <b>- 36 -</b> |
| <b>5.1. Labormessungen</b>                             | <b>- 36 -</b> |
| 5.1.1. Stabilität                                      | - 36 -        |
| 5.1.2. Reinstwasser                                    | - 41 -        |
| 5.1.3. Leitungswasser                                  | - 44 -        |
| <b>5.2. Feldmessungen</b>                              | <b>- 52 -</b> |
| 5.2.1. Ein-Punkt-Sondenmessung                         | - 52 -        |
| 5.2.2. Konzentrations-SAK254-Zusammenhang der UV-Sonde | - 57 -        |
| <b>6. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK</b>                 | <b>- 65 -</b> |
| <b>ANHANG</b>  | <b>VIII</b>   |
| <b>QUELLENANGABEN</b>                                  | <b>A</b>      |

## Tabellenverzeichnis

|   |        |
|---|--------|
| <b>TAB. 1:</b> CHROMOPHORE .....  | - 13 - |
| <b>TAB. 2:</b> PIPETTIERSCHEMA DER ERWEITERTEN KALIBRIERUNG .....   | - 27 - |
| <b>TAB. 3:</b> EINGEGRENZTES DOTIERSCHEMA VON KALIUMSORBAT .....  | - 28 - |
| <b>TAB. 4:</b> EINGEGRENZTES DOTIERSCHEMA VON KOFFEIN .....   | - 28 - |
| <b>TAB. 5:</b> DOTIERSCHEMA DER ARBEITSLÖSUNGEN, KOFFEIN.....   | - 34 - |
| <b>TAB. 6:</b> DOTIERSCHEMA KALIUMSORBAT.....   | - 35 - |
| <b>TAB. 7:</b> VERFAHRENSKENNDATEN DER LINEAREN KALIBRIERFUNKTION, TANNIN IN<br>LEITUNGSWASSER .....        | - 45 - |
| <b>TAB. 8:</b> VERFAHRENSKENNDATEN DER KALIBRIERFUNKTION 2. GRADES, TANNIN IN<br>LEITUNGSWASSER .....       | - 45 - |
| <b>TAB. 9:</b> GEGENÜBERSTELLUNG DER UV-ABSORPTIONEN VON KALIUMSORBAT .....                                 | - 51 - |
| <b>TAB. 10:</b> GEGENÜBERSTELLUNG DER UV-ABSORPTIONEN VON KOFFEIN.....                                      | - 51 - |
| <b>TAB. 11:</b> ERGEBNISSE DER EIN-PUNKT-SONDENMESSUNG DES KOFFEINS.....                                    | - 52 - |
| <b>TAB. 12:</b> ZUSAMMENFASSUNG DER STANDARDUNSIKERHEITEN DER KOFFEINMESSUNG                                | - 55 - |
| <b>TAB. 13:</b> ERGEBNISSE DER EIN-PUNKT-SONDENMESSUNG DES KALIUMSORBATS .....                              | - 56 - |
| <b>TAB. 14:</b> ZUSAMMENFASSUNG DER STANDARDUNSIKERHEITEN DER<br>KALIUMSORBATMESSUNG .....                  | - 57 - |
| <b>TAB. 15:</b> GEGENÜBERSTELLUNG VON LABOR- UND FELDMESSUNGEN DES KALIUMSORBATS,<br>MITTELWERTE .....      | - 60 - |
| <b>TAB. 16:</b> GEGENÜBERSTELLUNG VON LABOR- UND FELDMESSUNGEN DES KOFFEINS,<br>MITTELWERTE .....           | - 60 - |
| <b>TAB. 17:</b> VERFAHRENSKENNDATEN DER LINEAREN KALIBRIERFUNKTION, KALIUMSORBAT IN<br>LEITUNGSWASSER ..... | - 63 - |
| <b>TAB. 18:</b> VERFAHRENSKENNDATEN DER KALIBRIERFUNKTION 2. GRADES, KALIUMSORBAT IN<br>LEITUNGSWASSER..... | -63-   |

# Abbildungsverzeichnis

|   |        |
|---|--------|
| <b>ABB. 1:</b> UV-MESSUNG IN DER MESSSTATION BUNTHAUS IM JUNI 2013                                | - 1 -  |
| <b>ABB. 2:</b> ORGANIGRAMM DES INSTITUTS FÜR HYGIENE UND UMWELT                                   | - 3 -  |
| <b>ABB. 3:</b> DAS ELEKTROMAGNETISCHE SPEKTRUM  | - 9 -  |
| <b>ABB. 4:</b> ELEKTRONENÜBERGÄNGE IN ABHÄNGIGKEIT VON DER ENERGIE                                | - 10 - |
| <b>ABB. 5:</b> ELEKTRONENÜBERGÄNGE IN ABHÄNGIGKEIT VON DER WELLENLÄNGE                            | - 11 - |
| <b>ABB. 6:</b> SCHEMATISCHER AUFBAU EINES EINSTRAHLPHOTOMETERS                                    | - 11 - |
| <b>ABB. 7:</b> PHOTOMETER CARY 50 VON VARIAN  | - 15 - |
| <b>ABB. 8:</b> QUERSCHNITT DER MESSSONDE UVAS   | - 17 - |
| <b>ABB. 9:</b> SCHEMATISCHER AUFBAU DER SOFTWARE ENMO®-HYDRO                                      | - 18 - |
| <b>ABB. 10:</b> DARSTELLUNG DER CHEMISCHEN STRUKTUR EINES TANNINS                                 | - 19 - |
| <b>ABB. 11:</b> STRUKTURFORMEL VON KALIUMSORBAT   | - 20 - |
| <b>ABB. 12:</b> STRUKTURFORMEL DES KOFFEINS   | - 21 - |
| <b>ABB. 13:</b> VERSUCHSAUFBAU „LABORVERSUCHE“  | - 24 - |
| <b>ABB. 14:</b> VERSUCHSAUFBAU „FELDVERSUCHE“   | - 32 - |
| <b>ABB. 15:</b> SHEWARD-MITTELWERTSREGELKARTE DER STAMMLÖSUNG TANNIN                              | - 36 - |
| <b>ABB. 16:</b> SHEWARD-MITTELWERTSREGELKARTE DER STAMMLÖSUNG KALIUMSORBAT                        | - 37 - |
| <b>ABB. 17:</b> SHEWARD-MITTELWERTSREGELKARTE DER STAMMLÖSUNG KOFFEIN                             | - 37 - |
| <b>ABB. 18:</b> KALIUMSORBAT-SCAN VON 200-400NM   | -38-   |
| <b>ABB. 19:</b> KOFFEIN-SCAN VON 200-400NM  | - 39 - |
| <b>ABB. 20:</b> TANNIN-SCAN VON 200-400NM   | - 39 - |
| <b>ABB. 21:</b> ABSORPTION VON REINST- UND LEITUNGSWASSER AUS LABOR UND MESSSTATION<br>FISCHERHOF | - 40 - |
| <b>ABB. 22:</b> UV/VIS-MESSUNG VON TANNIN IN REINSTWASSER, ERWEITERTER<br>KALIBRIERBEREICH        | - 41 - |
| <b>ABB. 23:</b> UV/VIS-MESSUNG VON KALIUMSORBAT IN REINSTWASSER, ERWEITERTER<br>KALIBRIERBEREICH  | - 42 - |
| <b>ABB. 24:</b> UV/VIS-MESSUNG VON KOFFEIN IN REINSTWASSER, ERWEITERTER<br>KALIBRIERBEREICH       | - 43 - |

|  |        |
|--|--------|
| <b>ABB. 25:</b> UV/VIS-MESSUNG VON TANNIN LEITUNGSWASSER, ERWEITERTER              |        |
| KALIBRIERBEREICH   | - 44 - |
| <b>ABB. 26:</b> UV/VIS-MESSUNG VON KALIUMSORBAT IN LEITUNGSWASSER, ERWEITERTER     |        |
| KALIBRIERBEREICH   | - 46 - |
| <b>ABB. 27:</b> UV/VIS-MESSUNG VON KOFFEIN IN LEITUNGSWASSER, ERWEITERTER          |        |
| KALIBRIERBEREICH   | - 47 - |
| <b>ABB. 28:</b> UV/VIS-MESSUNG VON KALIUMSORBAT IN LEITUNGSWASSER, EINGEGRENZTER   |        |
| KALIBRIERBEREICH   | - 48 - |
| <b>ABB. 29:</b> UV/VIS-MESSUNG VON KOFFEIN IN LEITUNGSWASSER, EINGEGRENZTER        |        |
| KALIBRIERBEREICH   | - 49 - |
| <b>ABB. 30:</b> UV/VIS-MESSUNG VON KALIUMSORBAT IN LEITUNGSWASSER FISCHERHOF,      |        |
| EINGEGRENZTER KALIBRIERBEREICH   | - 50 - |
| <b>ABB. 31:</b> UV/VIS-MESSUNG VON KOFFEIN IN LEITUNGSWASSER FISCHERHOF,           |        |
| EINGEGRENZTER KALIBRIERBEREICH   | - 50 - |
| <b>ABB. 32:</b> GRAPHISCHE DARSTELLUNG DER SAK254 MESSERGEBNISSE VON KALIUMSORBAT- | 58 -   |
| <b>ABB. 33:</b> GRAPHISCHE DARSTELLUNG DER SAK254 MESSERGEBNISSE VON KOFFEIN       | - 59 - |
| <b>ABB. 34:</b> GRAPHISCHE DARSTELLUNG -GEGENÜBERSTELLUNG LABOR- UND FELDVERSUCHE  |        |
| DES KALIUMSORBATS-   | - 61 - |
| <b>ABB. 35:</b> GRAPHISCHE DARSTELLUNG -GEGENÜBERSTELLUNG LABOR- UND FELDVERSUCHE  |        |
| DES KOFFEINS-  | - 62 - |
| <b>ABB. 36:</b> WARTUNGSVORGANG DER UV-SONDE IN DEN MESSSTATIONEN                  | - 66 - |

## Abkürzung

|        |  |
|--------|--|
| WGMN   | Wassergütemessnetz   |
| SAK254 | Spektraler Absorptionskoeffizient bei 254nm                    |
| UV/VIS | Ultraviolett/Visible (Teile des elektromagnetisches Spektrums) |
| DIN    | Deutsches Institut für Normung                                 |

## Formelverzeichnis

|              |  |
|--------------|--|
| a            | Ordinatenabschnitt der Kalibriergeraden bzw. der Kalibrierfunktion 2. Grades                                   |
| b            | Steigung der Kalibriergeraden bzw. Regressionskoeffizient des linearen Gliedes der Kalibrierfunktion 2. Grades |
| c            | Regressionskoeffizient des quadratischen Gliedes der Kalibrierfunktion 2. Grades                               |
| $DS^2$       | Differenz der Abweichungsquadratsummen (Varianzen)   |
| $E(x)$       | Empfindlichkeit  |
| $E(x_m)$     | Empfindlichkeit in der Arbeitsbereichsmittle   |
| f            | Freiheitsgrad  |
| $F_{f1f2,P}$ | Tabellenwert der F-Verteilung  |
| N            | Anzahl der gewählten Konzentrationsstufen bzw. von Untergruppen/Analysenserien                                 |
| P            | Signifikanzniveau, statistische Wahrscheinlichkeit   |
| PW           | Prüfwert zur Durchführung des F- bzw. David-Tests  |
| $Qx^2y$      |  |
| $Qx^3$       |  |
| $Qx^4$       | Quadratsummen  |
| $Qxx$        |  |
| $Qxy$        |  |
| R            | Spannweite (Range)   |
| $R^2$        | Regressionskoeffizient des quadratischen Gliedes der Kalibrierfunktion 2. Grades                               |
| s            | Standardabweichung   |
| $s^2$        | Varianz  |
| $s_{x0}$     | Verfahrensstandardabweichung   |
| $s_y$        | Reststandardabweichung   |
| $s_{y1}$     | Reststandardabweichung der Kalibrierfunktion 1. Grades bzw. Reststandardabweichung der 1. Analysenserie        |
| $s_{y2}$     | Reststandardabweichung der Kalibrierfunktion 2. Grades bzw. Reststandardabweichung der 2. Analysenserie        |

|           |   |
|-----------|---|
| $V_{x_0}$ | Verfahrensvariationskoeffizient   |
| $x_i$     | Konzentration der i-ten Standardprobe   |
| $x_m, MW$ | Mittelwerte aller Kalibrierkonzentrationen $x_i$ ;<br>(Arbeitsbereichsmittle) |
| $y_i$     | Messwerte der i-ten Standardprobe   |
| $y_m$     | Mittelwerte der Messwerte $y_i$ aus dem Kalibrierexperiment                   |
| $\Sigma$  | Summenzeichen   |

## 1. Einleitung

Die kontinuierliche UV-Messung mit der Tauchsonde in verschiedenen Messstationen des Hamburger Wassergütemessnetzes, ist ein Indikator zur Bestimmung vieler organischer Kohlenstoffbelastungen eines Fließgewässers. Aus der fortlaufenden Datenerfassung ergibt sich ein deutliches Indiz auf Unstimmigkeiten in der Gewässerchemie. Diese Unstimmigkeit kann anthropogene oder natürliche Ursachen haben. In der folgenden Graphik zeigt sich ein Anstieg der Absorption bei 254nm an der Station Bunthaus an der Elbe. Der Verlauf der Funktion gibt die UV-Absorption während des Elbhochwassers im Juni und Juli 2013 wieder:

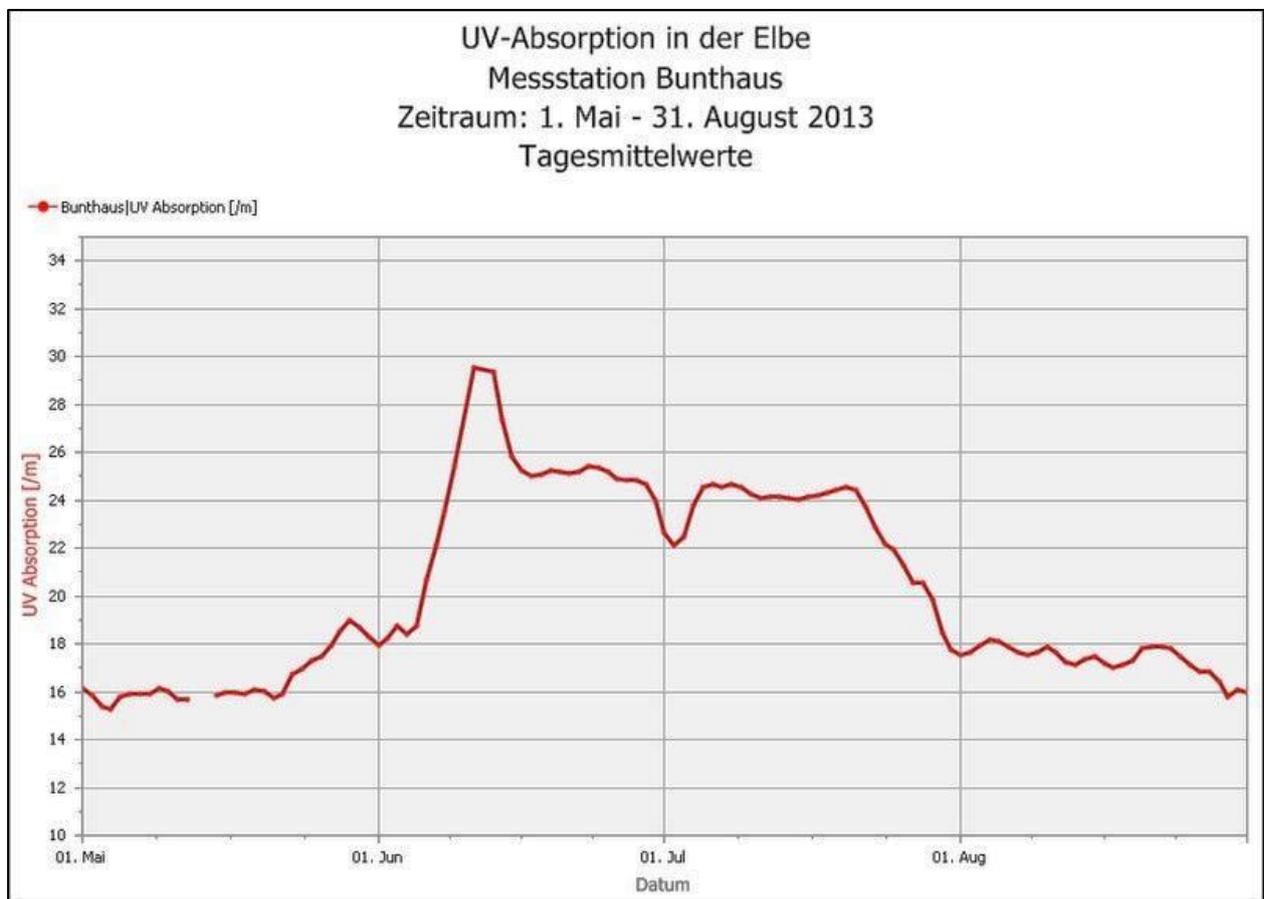


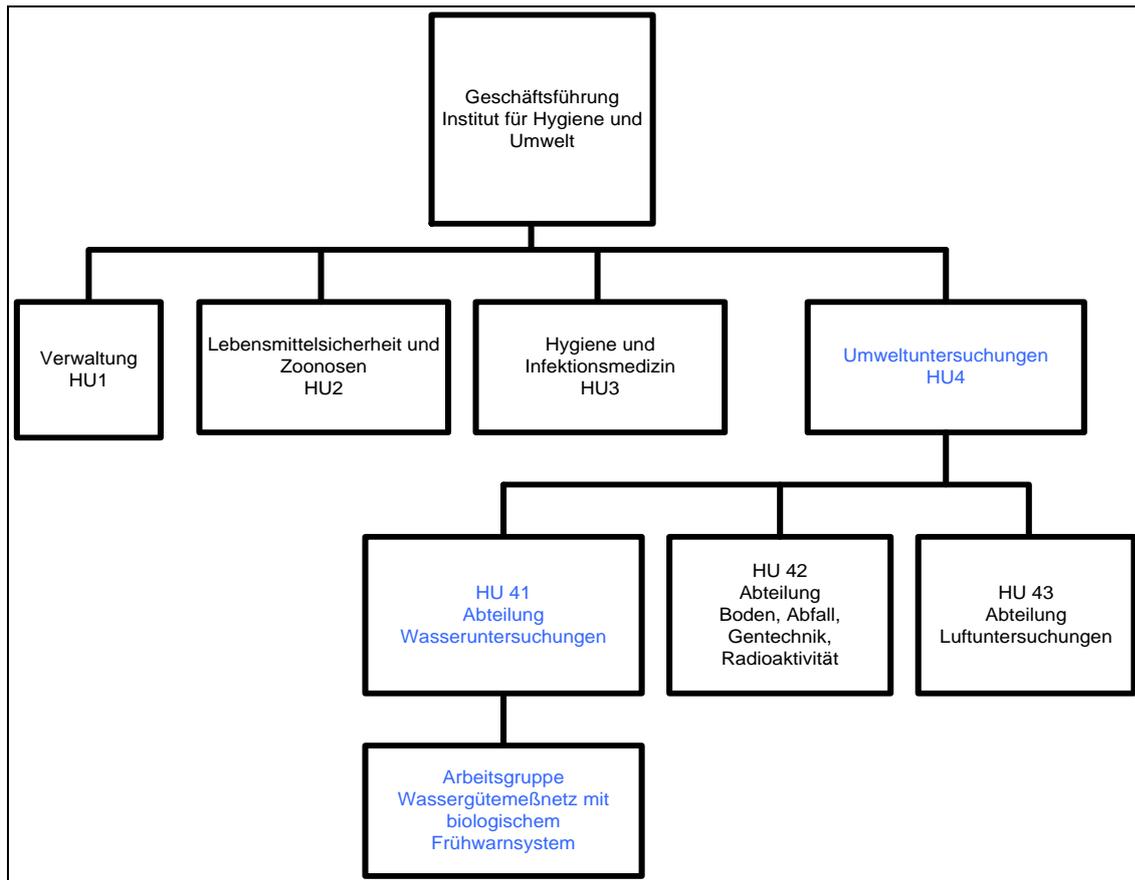
Abb. 1: UV-Messung in der Messstation Bunthaus im Juni 2013 [1]

Ein Anstieg der UV-Absorption geht einher mit einer Erhöhung der Konzentration vieler gelöster organischer Verbindungen in Fließgewässern, die Lichtenergie mit einer Wellenlänge von 254nm aufnehmen. Diese Messung des spektralen Absorptionskoeffizienten bei 254nm kann als Summenparameter zur Bestimmung von gelösten organischen Stoffen herangezogen werden [2].

## Vergleich verschiedener Kalibriersubstanzen für die kontinuierliche Messung organischer Kohlenstoffbelastung mittels UV-Sonde in Hamburger Fließgewässern

In der DIN-Norm 38404-3:2005-07 zur Messung des SAK254 findet sich kein Hinweis auf eine geeignete Kalibriersubstanz dieser Methode [3]. Die Motivation dieser Arbeit liegt darin, einen geeigneten Analyten zu finden. Dieser soll, in verschiedenen Konzentrationen an der UV-Sonde in den Messstationen vermessen werden und einen funktionalen Zusammenhang herstellen. Neben den Versuchsmessungen liegt der Schwerpunkt der Arbeit in der Anwendung verschiedener Berechnungsmodelle, um ausgewählte Substanzen miteinander zu vergleichen, und eine mathematische Funktionalität zu beweisen. Bewahrheitet sich diese Funktionalität zwischen Absorptionsverhalten und den Konzentrationen der Versuchschemikalien, so können diese zukünftig als Referenzmaterialien zur Wartung des Messgerätes und Überprüfung der Messbereitschaft eingesetzt werden. Das dient, als zusätzliches Merkmal zur Messgüte der Sonde, der Qualitätssicherung und dem Qualitätsmanagement des Hamburger Wassergütemessnetzes. Als Arbeitsgruppe in der Abteilung Wasseruntersuchungen im Umweltbereich des Instituts für Hygiene und Umwelt, strebt das Hamburger Wassergütemessnetz eine vollständige Akkreditierung durch die Deutschen Akkreditierungsgesellschaft GmbH nach DIN EN ISO/IEC 17025:2005 an [4]. Die Aufbauorganisation des Instituts wird in folgendem Organigramm genauer dargestellt:

## Vergleich verschiedener Kalibriersubstanzen für die kontinuierliche Messung organischer Kohlenstoffbelastung mittels UV-Sonde in Hamburger Fließgewässern



**Abb. 2:** Organigramm des Instituts für Hygiene und Umwelt [5]

Das Hamburger Wassergütemessnetz betreibt eine Reihe von Messstationen an Hamburger Fließgewässern. An diesen werden kontinuierlichen Messungen verschiedener Messgrößen durchgeführt. Die gesammelten Daten werden ausgewertet und archiviert. Kontinuierlich arbeitende Messsysteme können nicht unter Laborbedingungen betrieben werden. Die DIN 38404-3 beschreibt die Messung des spektralen Absorptionskoeffizienten im Labor, mit genauen Angaben, wie Störungen kompensiert werden können [6]. Für die Messung des SAK254 in den Messstationen kann dieses Verfahren nicht 1:1 übernommen werden, da die DIN-Norm dafür nicht ausgelegt ist. Es müssen, bei der Vermessung von Referenzsubstanzen für die UV-Sonde, neue Ansätze entwickelt werden, um eine praktikable Handhabung in den Messstationen zu gewährleisten. Dafür wäre es vorteilhaft, wenn die gesuchten Referenzchemikalien folgende Kriterien erfüllen:

## Vergleich verschiedener Kalibriersubstanzen für die kontinuierliche Messung organischer Kohlenstoffbelastung mittels UV-Sonde in Hamburger Fließgewässern

- Ein Absorptionsmaximum oder -anstieg bei 254nm
- Wasserlöslichkeit
- Ungiftigkeit
- Langzeitstabilität
- kostengünstige Anschaffung

Vorversuche haben gezeigt, dass die Stoffe Kaliumsorbat, Koffein und Tannin diese Kriterien erfüllen und für weitere Versuchsreihen eingesetzt werden können.

Diese Arbeit gliedert sich in folgende Punkte:

- Erläuterung der Aufgabenstellung

In diesem Kapitel wird über die Anfänge der Versuchsreihen mit ihren Problemen berichtet. Es erfolgt eine kurze Erörterung über die Struktur der Versuchsanordnung.

- Stand des Wissens und der Technik

In diesem Kapitel wird über das Hamburger Wassergütemessnetz (WGMN), theoretische Grundlagen der Spektroskopie und die Messung des spektralen Absorptionskoeffizienten bei 254nm (SAK254) berichtet. Es erfolgt ein kleiner Ausblick über zukünftige UV/VIS- Messungen in Hamburger Fließgewässern.

- Materialien und Methoden

Dieser Abschnitt liefert eine Beschreibung, wie die Versuchsreihen aufgebaut worden sind. Dazu wurden Flussdiagramme konzipiert. Des Weiteren erfolgt eine detaillierte Beschreibung der experimentellen Versuchsdurchführungen, der in Labor und im Feld eingesetzten Geräte, der Chemikalien und der Berechnungsmodelle, die man zur Auswertung erhaltener Messergebnisse angewendet hat.

- Ergebnisse und Diskussionen

Die Messergebnisse werden graphisch dargestellt. Anhand von Berechnungsmodellen wird erläutert, dass die untersuchten Analyten als Kalibrierreferenz geeignet sind und somit die gestellten Anforderungen der Fragestellung erfüllen.

## Vergleich verschiedener Kalibriersubstanzen für die kontinuierliche Messung organischer Kohlenstoffbelastung mittels UV-Sonde in Hamburger Fließgewässern

- Zusammenfassung und Ausblick

Die gewonnenen Erkenntnisse werden zusammengetragen und analysiert.

## **2. Erläuterung der Aufgabenstellung**

Die regelmäßige, wöchentliche Wartung der UV-Messsonde in den Messstationen, führen die Techniker des Wassergütemessnetzes durch. Eine halbjährliche Überprüfung erfolgt durch einen Servicetechniker der Herstellerfirma. Mit einem Prüfglas, welches einen Wert von  $20\text{m}^{-1} \pm 1\%$  liefern soll, wird die Messbereitschaft der Messsonde ermittelt.

Für die Ermittlung der Präzision und Genauigkeit wird eine Überprüfung bei unterschiedlichen Werten, die sich über den Messbereich verteilen, empfohlen. In der DIN-Norm 38404-3:2005-07 ist für diese Überprüfung keine Referenz genannt. Aus diesem Grund soll im Rahmen der vorliegenden Thesis eine neue Referenzchemikalie etabliert werden. Diese soll somit, neben dem Prüfglas, als weiteres Qualitätskriterium der UV-Messung eingesetzt werden. Zu diesem Zweck wurden vor den eigentlichen Experimenten mit der UV-Messsonde eine Reihe von Substanzen spektrometrisch untersucht, um festzustellen, in wie weit die festgesetzten Kriterien, die in der Einleitung genannt wurden, erfüllt werden. Untersuchungen mit verschiedenen Aminosäuren brachten nicht die gewünschten Resultate. Hinweise auf Kaliumsorbat und Koffein [7] waren vielversprechend. Beide Substanzen erfüllten die gesetzten Anforderungen und konnten, neben Tannin, für die Messreihen verwendet werden.

Neben der Stabilität der Analyten, wurden auch Konzentrationsmessungen in verschiedenen Medien mit Hilfe eines Laborspektrometers durchgeführt. Im Einzelnen waren das Messungen von Tannin, Kaliumsorbat und Koffein in Reinstwasser sowie in Labor-Leitungswasser und Leitungswasser der Messstation Fischerhof.

Nachdem ein funktionaler Zusammenhang anhand verschiedener Berechnungsmodelle festgestellt wurde, folgten die Untersuchungen mit der UV-Sonde. In der Station Fischerhof des WGMN an der Bille, wurden weitere Versuche mit verschiedenen Konzentrationen der Analytenlösungen durchgeführt. Auch hier wurden die bereits angewendeten Berechnungsmodelle mit den gelieferten Messergebnissen durchlaufen, um einen mathematischen Zusammenhang festzustellen. Die dokumentierten und ausgewerteten Messergebnisse veranschaulichen, welche Substanz als Referenz für Qualitätssicherungsmaßnahmen an der UV-Sonde eingesetzt werden kann. Diese Überprüfung kann von den Mitarbeitern des Wassergütemessnetzes im Rahmen der regelmäßigen Wartung eingeführt werden.

### **3. Stand des Wissens und der Technik**

#### **3.1. Das Hamburger Wassergütemessnetz**

In der Vergangenheit haben industrielle Störfälle und Schiffshavarien immer wieder zu schweren Gewässerverunreinigungen geführt. Die direkten Auswirkungen waren Fischsterben sowie verschiedene weitere Schädigungen des aquatischen Lebensraums. Um schnelle Gegenmaßnahmen zur Begrenzung dieser Unfälle einleiten zu können, ist eine flächendeckende und kontinuierliche Überwachung von Fließgewässern unabdingbar. Neben der Früherkennung von Störfällen durch unerlaubte Einleitungen und Schutz von Grund- und Trinkwässern, können die Messdaten das Gefährdungspotential abschätzen oder einen Hinweis auf den Verursacher der Verunreinigung geben. Dies dient der Abschreckung und Prävention [8].

Seit 1988 operiert das Hamburger Wassergütemessnetz an zurzeit neun Messstationen. An diesen werden kontinuierlich physikalische, chemische und biologische Parameter vermessen, um Aussagen über den aktuellen Zustand der zu überwachenden Fließgewässer zu gewinnen. Die Messaufgaben leiten sich aus den Nutzungen der Gewässer ab. Als Beispiele sind die Nutzung als Lebensraum für Pflanzen und Tiere, Fischerei, für Freizeitaktivitäten und Erholung, die Gewinnung von Trinkwasser und die Inanspruchnahme von Gewerbe und Industrie genannt [9].

Das Hamburger Wassergütemessnetz wurde infolge des Chemieunfalls, der sich 1986 in Basel durch die Firma Sandoz ereignet hatte, aufgebaut. Durch fortlaufende Kontrolle der Hamburger Flüsse, ist man heutzutage in der Lage bei Störfällen jeglicher Art schnelle Gegenmaßnahmen einzuleiten. Um ein Monitoring über die Güte eines Gewässers zu erhalten, ist es von Bedeutung die Messstationen an neuralgischen Punkten zu platzieren. Standorte für Messstationen können vor der Einmündung wasserwirtschaftlich bedeutender Fließgewässer in Seen und Küstengewässern, an wichtigen grenzüberschreitenden Gewässern im Bereich der Grenze, ober- und unterhalb von Ballungszentren und größeren Industrieansiedlungen, innerhalb wichtiger Flussabschnitte größerer Gewässer, an bedeutenden Nebenflüssen unmittelbar oberhalb des Zusammenflusses und an anthropogen unbelasteten Flussabschnitten sein. Diese gelten als Referenzmessstellen [10].

## Vergleich verschiedener Kalibriersubstanzen für die kontinuierliche Messung organischer Kohlenstoffbelastung mittels UV-Sonde in Hamburger Fließgewässern

Es wird eine Vielzahl an Messungen durchgeführt, die sich in die chemisch-physikalischen Messgrößen Wassertemperatur, Sauerstoffgehalt, elektrischen Leitfähigkeit, pH-Wert, Trübung, UV-Absorption, Öl-Detektion und dem Biologischen Frühwarnsystem mit Daphnien- und Algentoximeter gliedern [11].

Kommt es bei den gemessenen Daten zu Ergebnissen, die außerhalb der statistischen Schwankungsbreite liegen, erfolgt eine Meldung an die Zentrale des Wassergütemessnetzes. Die Alarmauslösung erfolgt, wenn diese Auffälligkeit bei mehreren Messgrößen registriert wird. Gesetz diesen Falls, werden die Mitarbeiter per Mail oder SMS benachrichtigt. Zeitgleich wird eine automatische Alarmprobenahme in den Messstationen ausgelöst. Das Vorgehen dient der schnellen Veranlassung von erforderlichen Gegenmaßnahmen.

Alle Hamburger Fließgewässer werden mit Messstationen überwacht. Diese wurden an der Elbe (Stationen Bunthaus, Seemannshöft und Blankenese), an der Alster (Haselknick und Lombardsbrücke), an der Ammersbek (Brückkamp), der Tarpenbek (Rosenbrook), der Wandse (Wandsbeker Allee) und der Bille (Fischerhof) platziert. An den Stationen Seemannshöft, Bunthaus, Rosenbrook und Fischerhof wird die Messung der UV-Absorption durchgeführt [12].

### 3.2. Theorie der Spektroskopie

Aus dem Absorptionsverhalten einer zu messenden Wasserprobe im sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich, können quantitative und qualitative Rückschlüsse gezogen werden. In der Abbildung Nummer 3 wird das elektromagnetische Wellenspektrum dargestellt. Das Lichtspektrum, mit Wellenlängen zwischen 200 bis 900nm wird in die einzelnen Teilkomponenten Ultraviolett-, Sichtbar- und Infrarotbereich gegliedert:

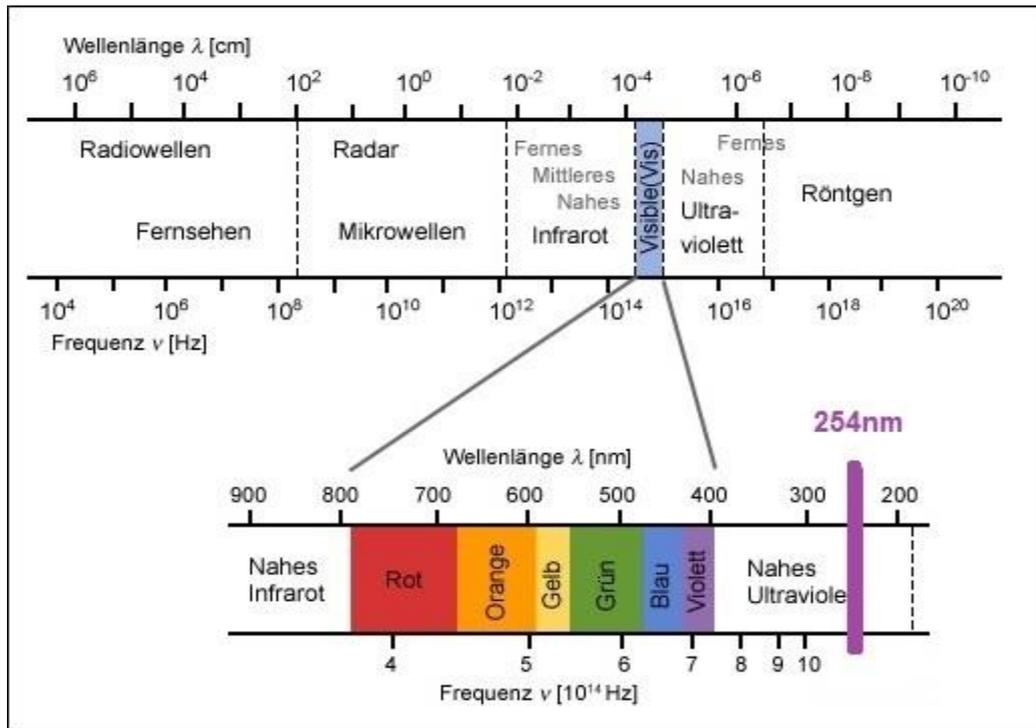


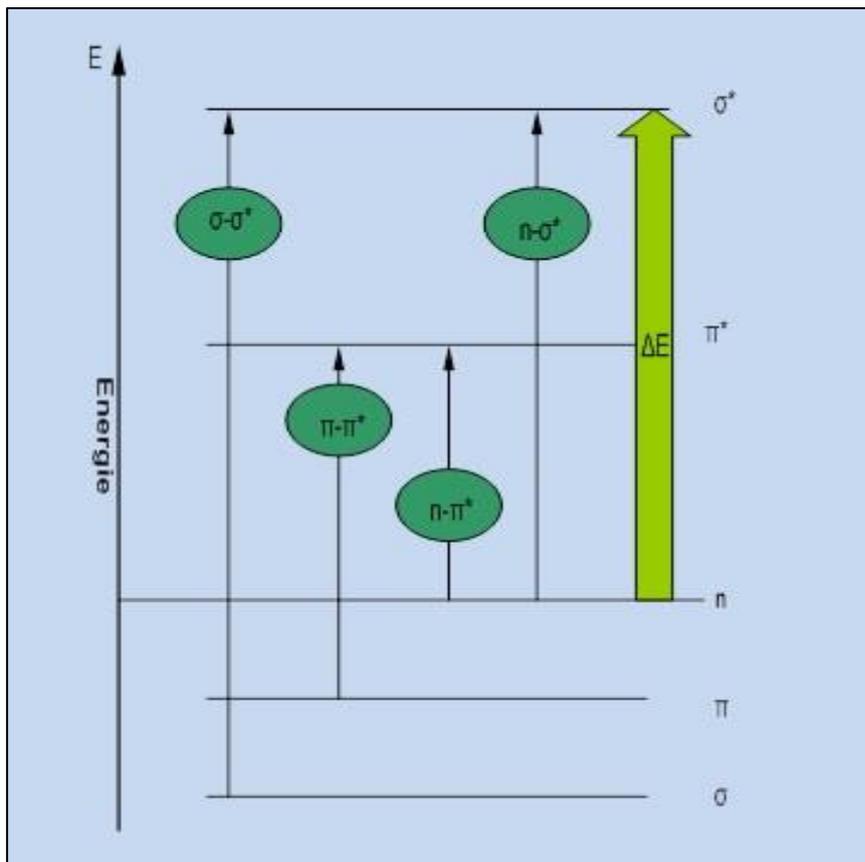
Abb. 3: Das elektromagnetische Spektrum [13]

Die Absorption stellt eine Energieaufnahme dar, wobei die Valenzelektronen der Moleküle oder Ionen von einem Grundzustand in einen angeregten Zustand überführt werden. Bei diesem Vorgang wird ein Teil der eingestrahlt Lichtenergie absorbiert. Diese Abschwächung elektromagnetischer Strahlung ist stoffspezifisch.

Bei Überlappung von  $\sigma$ -Orbitalen bei Einfach-,  $\pi$ -Orbitalen bei Mehrfachbindungen und n-Orbitalen, die als einsames Elektronenpaar am Atom nicht an Bindungen beteiligt sind, kommt es bei Energieeinwirkung zu Elektronenübergängen zwischen bindenden und antibindenden Molekülorbitalen. Die Wellenlänge des eingestrahlt Lichts, bei der es zu diesen Elektronenübergängen kommt, hängt mit dem Abstand zwischen den Energiezuständen zusammen.  $\pi$ -

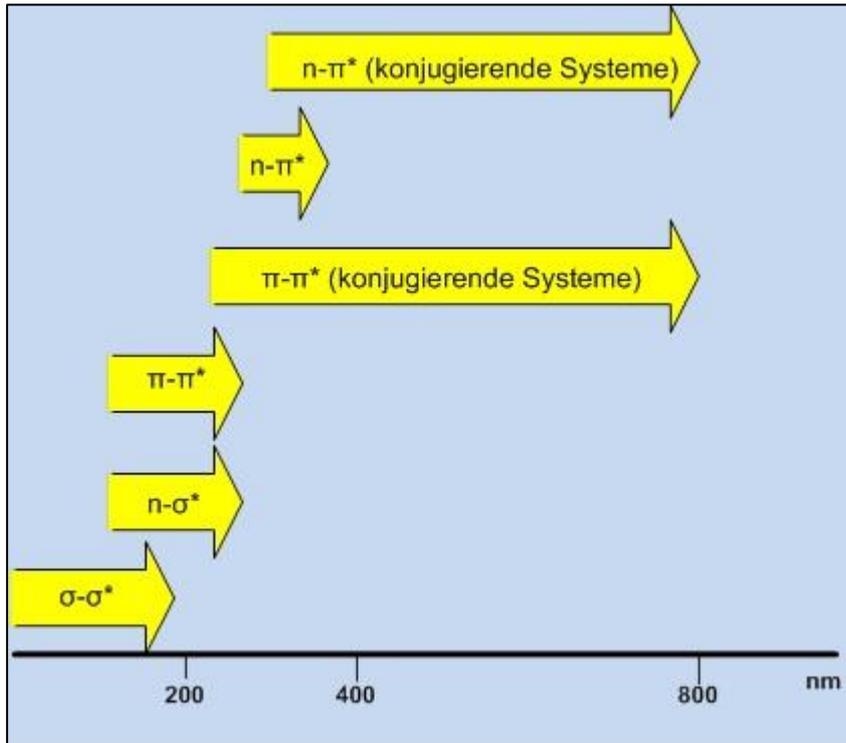
## Vergleich verschiedener Kalibriersubstanzen für die kontinuierliche Messung organischer Kohlenstoffbelastung mittels UV-Sonde in Hamburger Fließgewässern

$\pi^*$ -Übergänge und  $n-\pi^*$ -Übergänge liegen im energetisch relevanten Bereich der UV/VIS-Spektroskopie mit einem gängigen Messbereich von 200-800 nm. Aus diesem Grund ist diese Analysenart besonders zur Charakterisierung von organischen Stoffen zu empfehlen, die mit ihren ungesättigten Molekülsystemen (Doppelbindungen) über Chromophore verfügen [14]. Die unteren Abbildungen stellen Energieübergänge von Valenzelektronen zwischen bindenden und antibindenden Molekülorbitalen in Abhängigkeit von der Energieaufnahme (siehe Abbildung 4) und der Wellenlänge (siehe Abbildung 5) dar:



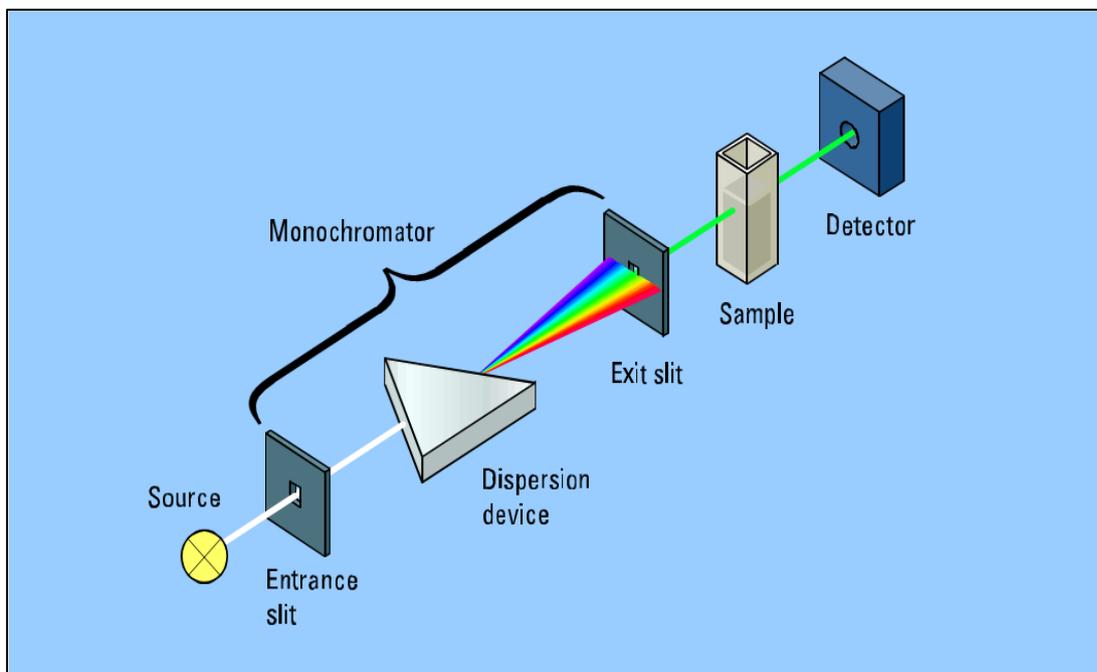
**Abb. 4:** Elektronenübergänge in Abhängigkeit von der Energie [15]

Vergleich verschiedener Kalibriersubstanzen für die kontinuierliche Messung organischer Kohlenstoffbelastung mittels UV-Sonde in Hamburger Fließgewässern



**Abb. 5:** Elektronenübergänge in Abhängigkeit von der Wellenlänge [15]

In der Praxis wird das Licht einer bestimmten Wellenlänge (monochromatisches Licht) durch eine Probenküvette geleitet, wie folgende Abbildung schematisch darstellt:



**Abb. 6:** schematischer Aufbau eines Einstrahlphotometers [16]

## Vergleich verschiedener Kalibriersubstanzen für die kontinuierliche Messung organischer Kohlenstoffbelastung mittels UV-Sonde in Hamburger Fließgewässern

Die Differenz zwischen ursprünglicher Lichtenergie  $I_0$  (vor dem Probendurchstrahl) und verbliebener Lichtenergie  $I$  (nach dem Probendurchstrahl) ist proportional zu der Konzentration der angeregten Moleküle oder Ionen, zur Länge des Lichtweges und zur Intensität des entsprechenden Elektronenübergangs des absorbierenden Teilchens, in Abhängigkeit von der Wellenlänge (ausgedrückt als Extinktionskoeffizient). Diese Gesetzmäßigkeiten werden in der Formel von Lambert-Beer zusammengefasst:

$$E(\lambda) = \lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon_\lambda * c * d \quad (1)$$

Dabei sind:

$E(\lambda)$ = Extinktion bei der Wellenlänge  $\lambda$

$I_0$ = Lichtenergie vor dem Probendurchlauf [ $\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$ ]

$I$ = Lichtenergie nach dem Probendurchlauf [ $\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$ ]

$\varepsilon_{(\lambda)}$ = dekadischer molarer Extinktionskoeffizient (Proportionalitätsfaktor, je größer der Extinktionskoeffizient, desto intensiver die Bande), stoffspezifisch, [ $l/(\text{mol} \cdot \text{m})$ ]

$c$ = Konzentration der Lösung [ $\text{mol/l}$ ]

$d$ = Schichtdicke der Küvette [ $\text{m}$ ] [17]

Nimmt man ein UV/VIS-Spektrum auf, kann anhand der Lage und der Intensität der Banden im Spektrum Rückschlüsse auf die Struktur eines unbekanntes Moleküls gezogen werden. Der Elektronenübergang von einem niedrigen in ein höheres Energieniveau ist charakteristisch für den Bereich des Moleküls, in dem dieser Übergang stattfindet. Dieser Bereich wird als Chromophor bezeichnet. Die unten aufgeführte Tabelle listet einige Beispiele für Chromophore Gruppen auf:

Vergleich verschiedener Kalibriersubstanzen für die kontinuierliche Messung organischer Kohlenstoffbelastung mittels UV-Sonde in Hamburger Fließgewässern

Tab. 1: Chromophore [18]

| Chromophor                | Übergänge                | Beispiel  | $\lambda_{\max}$ (nm) |
|---------------------------|--------------------------|---|-----------------------|
| Thioether (Sulfide)       | $n \rightarrow \sigma^*$ | $\text{H}_3\text{C-SH}$                         | 235                   |
|                           | $n \rightarrow \sigma^*$ | $\text{H}_3\text{C-S-CH}_3$                     | 228                   |
|                           | $n \rightarrow \sigma^*$ | $\text{C}_2\text{H}_5\text{-S-S-C}_2\text{H}_5$ | 250                   |
| Halogenkohlenwasserstoffe | $n \rightarrow \sigma^*$ | $\text{H}_3\text{C-Br}$                         | 204                   |
|                           | $n \rightarrow \sigma^*$ | $\text{H}_3\text{C-I}$                          | 258                   |
| Ketone                    | $n \rightarrow \pi^*$    | $\text{H}_3\text{C=CH}_2$                       | 293                   |
|                           | $n \rightarrow \pi^*$    | $\text{H}_3\text{C-C=O-CH}_3$                   | 273                   |
| Nitroverbindungen         | $\pi \rightarrow \pi^*$  | $\text{H}_3\text{C-NO}_2$                       | 210                   |
|                           | $n \rightarrow \pi^*$    |   | 278                   |

### 3.3. Die Messung des spektralen Absorptionskoeffizienten (SAK254)

Die Messung des spektralen Absorptionskoeffizienten an den Messstationen des Hamburger Wassergütemessnetzes ist ein Summenparameter zur Bestimmung vieler organischer Kohlenstoffverbindungen eines Gewässers, die als Gelbstoffe bezeichnet werden. Organische Verbindungen absorbieren UV Licht. Die absorbierte Lichtenergie ist proportional zum Gehalt an diesen Verbindungen, die unter anderem anthropogen, durch Störfälle, oder natürlich, durch Regen, eingetragen werden können [19]. Als Beispiel für eine natürliche Verunreinigung seien Huminsäuren genannt, die diffus ins Gewässer gelangen. Ungelöste oder kolloidal gelöste Teilchen im Fluss stören SAK254-Messungen durch Lichtstreuung. Dabei wird eine Extinktion vorgetäuscht. Um einen Trübungseinfluss bei der UV-Messung zu kompensieren, wird als Referenz bei 550nm gemessen. Der ermittelte Wert wird von der SAK-Messung abgezogen.

Der spektrale Absorptionskoeffizient wird nach folgender Formel berechnet:

$$\alpha(\lambda) = \frac{A(\lambda)}{d} * f \quad (2)$$

dabei ist:

$\alpha(\lambda)$  = der spektrale Absorptionskoeffizient, SAK254 in  $[\text{m}^{-1}]$

$A(\lambda)$  = die Extinktion der Wasserprobe bei der Wellenlänge  $\lambda$

## Vergleich verschiedener Kalibriersubstanzen für die kontinuierliche Messung organischer Kohlenstoffbelastung mittels UV-Sonde in Hamburger Fließgewässern

d= die optische Weglänge der Küvette in Millimeter [mm]

f= der Faktor, um den spektralen Absorptionskoeffizienten in  $m^{-1}$  umzurechnen, hier:  $f=1000$   
[20]

Die kontinuierliche Messung des SAK254, kann als Ersatzparameter für aufwändigere und preisintensivere Analysen herangezogen werden. Wenn Alarmkriterien bei der Datenerfassung in den Messstationen ausgelöst werden, könnten, als weitere Vorgehensweise, Messungen des Chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB) und des Biologischen Sauerstoffbedarfs (BSB) in Laboren durchgeführt werden. Diese Parameter erlauben eine genauere Befundlage der Gewässergüte. Ein Zusammenhang zwischen SAK254/CSB und SAK254/BSB-Messungen wurde bereits durch Erfassung und Auswertung entsprechender Datenmengen belegt [21].

Künftig werden die UV-Absorptionsgeräte durch kontinuierlich arbeitende Spektralphotometer mit einem Messbereich von 200 bis 800nm ersetzt. Diese Geräte messen auch den trübungs-kompensierten SAK254.

## 4. Materialien und Methoden

### 4.1. Laborgerät

Die Laborversuche, die sich in Konzentrations- und Stabilitätsmessungen der Analyten Tannin, Kaliumsorbat und Koffein gliedern, wurden mit einem Cary 50 Spektralphotometer der Firma Varian durchgeführt. Dabei handelt es sich um ein Einstrahlphotometer mit einer Xenon-Blitzlampe als Lichtquelle und einem Silicium-Dioden-Detektor. Messungen können, laut Spezifikation, im Bereich von 190 bis 1100nm durchgeführt werden. Die Scan-Geschwindigkeit beträgt 400nm pro Minute. Die Absorption des verwendeten Lösemittels muss bei jeder Versuchsreihe berücksichtigt werden.

Die Steuerung des Photometers erfolgt von einem Messcomputer mit installierter Cary Win UV-Software [22]:



**Abb. 7:** Photometer Cary 50 von Varian [23]

## 4.2. Feldgerät

In der Station Fischerhof wird die Messung der UV-Absorption mit einer Tauchsonde der Firma Hach-Lange durchgeführt. Dabei handelt es sich um ein Zwei-Strahl Blitzlichtphotometer, das in einem Becken direkt vom Wasser aus der Bille umspült wird. Die Messung wird bei den Wellenlängen 254nm, zur Untersuchung der UV-Absorption, und 550nm, zur Trübungskompensation, durchgeführt. Gesteuert wird die Messsonde UVAS von einem Controller (SC). Dieser steuert den Ablauf der UV-Messung und die mechanische Reinigung der Messfenster durch einen Wischer. Auf dem Display des Controllers erscheint der SAK254-Messwert in der Einheit  $\text{m}^{-1}$ . Die Messung der organischen Kohlenstoffbelastung wird alle drei Minuten durchgeführt. Die Reinigung der Messfenster mittels Wischer erfolgt vor jeder Messung [24].

Die technischen Daten der Sonde sind:

- **Messverfahren:** UV-Absorptionsmessung, (2-Strahl-Verfahren), reagenzienfrei
- **Messmethode:** SAK254 nach DIN 38404 C3
- **Messbereich:** 50mm: 0,01-60 $\text{m}^{-1}$  SAK254 (100-30% UVT 254)
- **Schichtdicke:** 50mm
- **Kompensation:** 550nm (Trübung)
- **Messintervall:** >1 min
- **Reinigung:** Automatische Wischerreinigung
- **Wartungsaufwand:** 1 h/Monat, typisch
- **Probendurchfluss:** Mind. 0,5L/h Probe in der Durchflusseinheit
- **Anzeigeeinheit:** SC 1000 Controller [25]

Die folgende Abbildung zeigt den Aufriss einer Hach-Lange Sonde:

## Vergleich verschiedener Kalibriersubstanzen für die kontinuierliche Messung organischer Kohlenstoffbelastung mittels UV-Sonde in Hamburger Fließgewässern

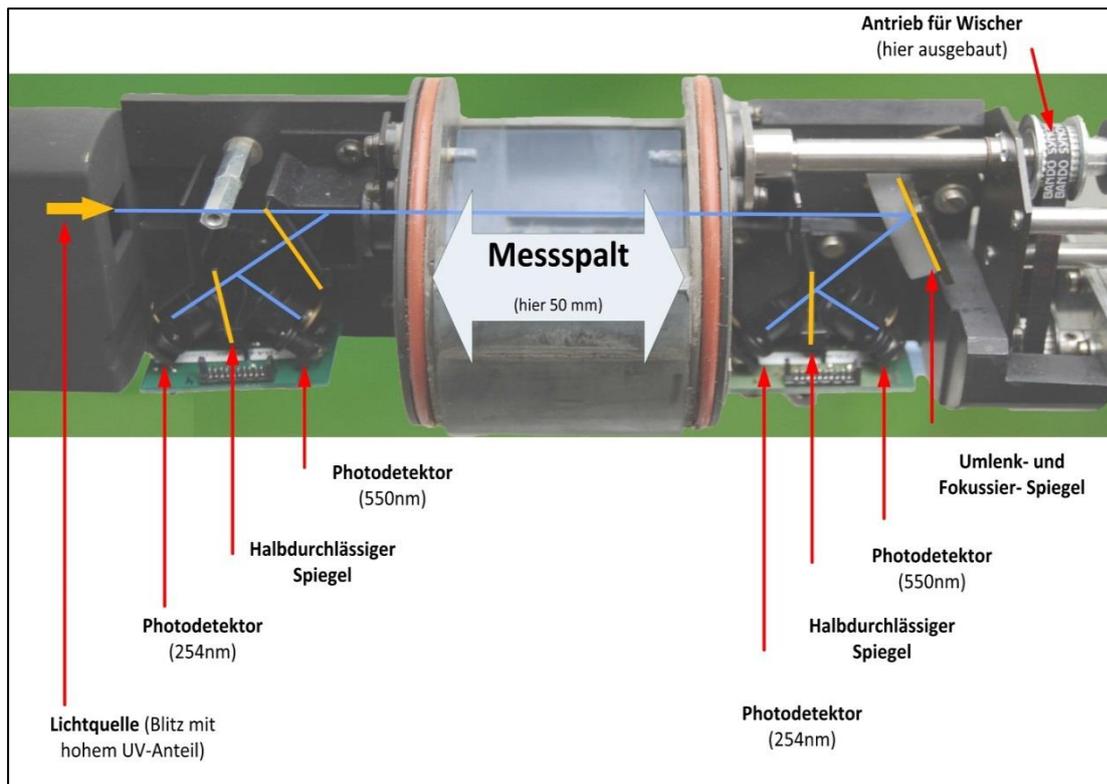


Abb. 8: Querschnitt der Messsonde UVAS

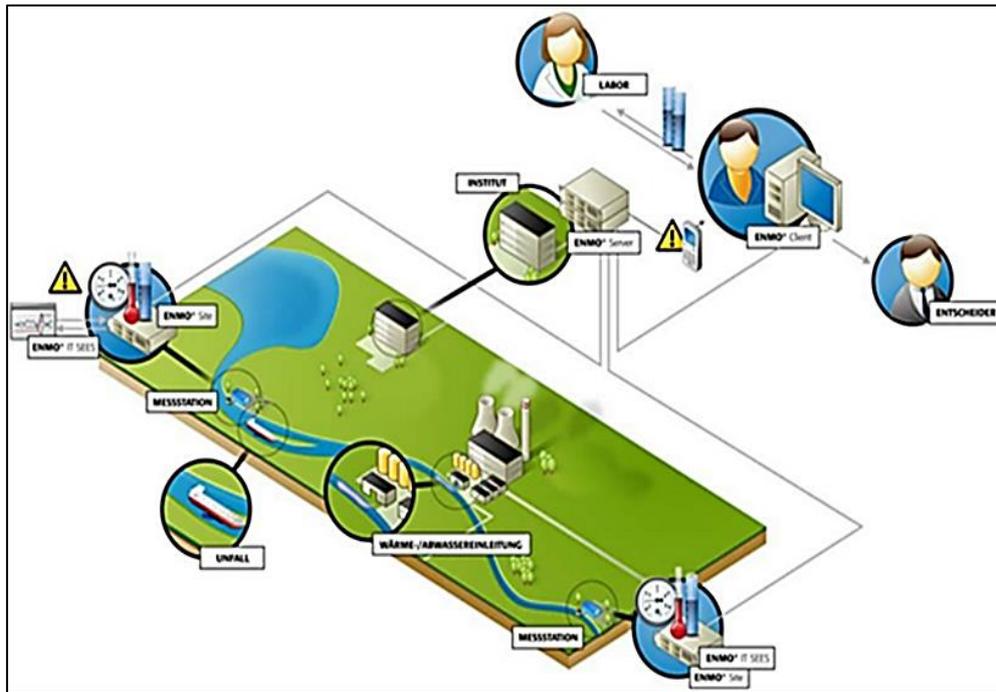
Die Erfassung, Steuerung, Verwaltung und Auswertung der Datenmengen erfolgt mittels der Software ENMO®-hydro der Firma aj blomestystem. Dieses System gliedert sich in drei Software-Komponenten:

- **„ENMOhydro Site** sammelt kontinuierlich die Echtzeit-Messwerte sowie Status- und Störmeldungen der angeschlossenen Messsysteme in den Messstationen. Die Datensätze werden in den ENMOhydro-Site-Rechnern zwischengespeichert, für die Auswertung aufbereitet und anschließend über das Internet an den ENMOhydro Server übermittelt.
- **ENMOhydro Server** ist die zentrale Komponente des Systems. Hier werden alle Messdaten aus den Stationen abgelegt. Der ENMOhydro Server wertet die eingehenden Daten sofort aus. [...] deutet der Alarmindex auf einen auffälligen Gewässerzustand hin, werden die zuständigen Bearbeiter automatisch über SMS und E-Mail benachrichtigt. Gleichzeitig kann ein Workflow zur Analyse automatisch gewonnener Ereignisproben aus den Messstationen initiiert werden.

## Vergleich verschiedener Kalibriersubstanzen für die kontinuierliche Messung organischer Kohlenstoffbelastung mittels UV-Sonde in Hamburger Fließgewässern

- **ENMOhydro Client** ermöglicht den Benutzern den Zugriff auf die Funktionen und Daten des ENMOhydro Servers. Die übermittelten Datensätze können mit dem Client u. a. vergleichend dargestellt, ausgewertet und validiert werden, sowie als Vektor-Grafiken, EXCEL-Dokumente oder Bitmap-Grafiken exportiert werden [26].“

Nachfolgend wird die Übersichtsgraphik des Messnetzes dargestellt:

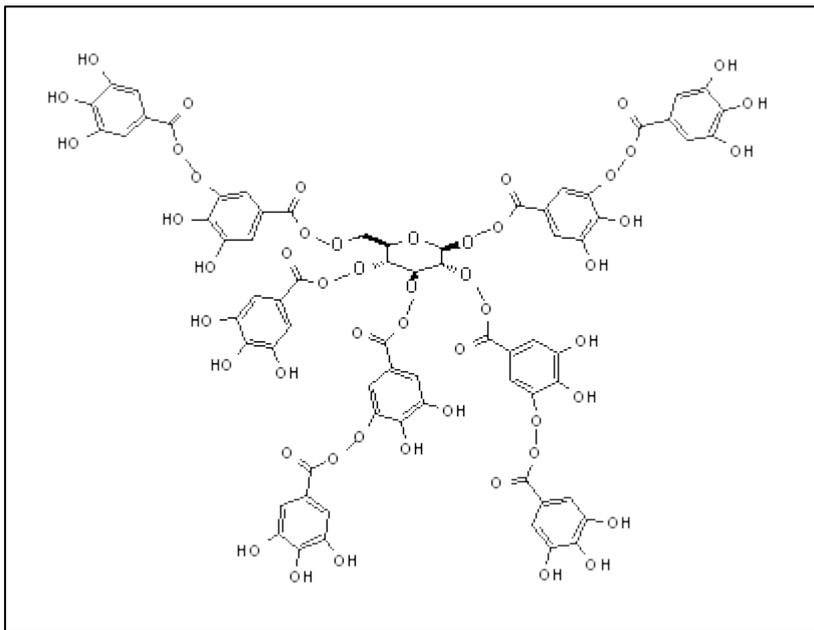


**Abb. 9:** Schematischer Aufbau der Software ENMO®-hydro [26]

### 4.3. Chemikalien

#### 4.3.1. Tannin

Tannine sind natürliche Gerbstoffe. Es handelt sich dabei um ein Gemisch von unterschiedlichen polyhydroxylierten Verbindungen mit einem Molekulargewicht von ca. 2000-7000. Als Bestandteile konnten unter anderem Gallussäure, mit einem Löwenanteil von 80%, Ellagsäuren, Polyphenole, Catechine und ihre oligomeren Formen (Proanthocyanide) sowie partiell glucosidierte Gallussäure-Derivate identifiziert werden:



**Abb. 10:** Darstellung der chemischen Struktur eines Tannins [27]

Der Pflanze dienen sie wahrscheinlich als Resistenz und Schutz gegen Pilzbefall. Die Extraktion von Tannin erfolgt aus Gallen. Gallen sind Wucherungen in Blattknospen oder Blättern. Sie entstehen durch Ausscheidungen von im Blatt heranwachsenden Insekten (z.B. Blattläuse). Diese Ausscheidungen schwellen an und trocknen. Es entstehen harte, ausgezackte Gebilde aus denen das Tannin gewonnen werden kann [28].

Tannine gehen spezifische Reaktionen mit Eiweißverbindungen ein (Gerbung). In Deutschland sind sie als Schönungsmittel im Wein zugelassen. In Lösung bilden sie negativ geladene Kolloide [29]. Für die Versuche wurde Tannin der Firma Merck verwendet. Dabei handelt es sich um ein gelbbraunes Pulver.

#### 4.3.2. Kaliumsorbat

Das von der Firma Merck verwendete Kaliumsorbat, ist ein weißes und geruchloses Pulver mit der folgenden Strukturformel:

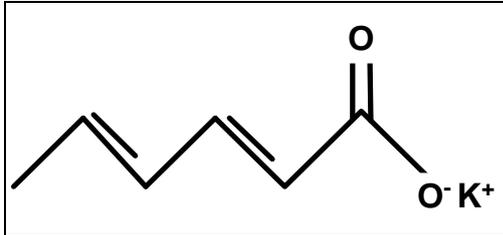


Abb. 11: Strukturformel von Kaliumsorbat

Kaliumsorbat ist, als Salz der Sorbinsäure, ein chemischer Konservierungsstoff. Aufgrund der guten Wasserlöslichkeit, werden die Salze der Sorbinsäure bevorzugt zur Haltbarmachung eingesetzt. Als Lebensmittelzusatzstoff muss die Substanz mit der E-Nummer 202 entsprechend deklariert werden [30].

Die Gewinnung der Sorbinsäure, als Ausgangsstoff für Kaliumsorbat, erfolgte erstmalig aus der Vogelbeere (*Sorbus aucuparia*) [31]. Der zunehmende Verbrauch von Fertiglernsmitteln erfordert spezielle Maßnahmen, um eine Lagerung frei von Verderbnisparametern zu gewährleisten. Die chemische Konservierung erfüllt diese Anforderung. Ein Vorteil von Kaliumsorbat ist, dass die Chemikalie gegen bereits vorhandene Mikroorganismen nichts ausrichten kann. Sie hemmt das Wachstum von diesen in der Anlaufphase (lag-Phase) und nicht im exponentiellen Wachstum (log-Phase). Ein Lebensmittel kann durch die Anwendung nicht „geschönt“ werden [32]. Es erfolgt ein Einwirken in verschiedene Stoffwechselprozesse der Mikroorganismen. So werden zum Beispiel wichtige physiologische Vorgänge an der Zellmembran abgeblockt. Diese wird abgedichtet oder für bestimmte wichtige Stoffe undurchlässig gemacht. Wahlweise erfolgt eine Reaktion an funktionellen Gruppen ihrer Enzyme [33]. Im Detail gliedern sich die Prozesse in:

## Vergleich verschiedener Kalibriersubstanzen für die kontinuierliche Messung organischer Kohlenstoffbelastung mittels UV-Sonde in Hamburger Fließgewässern

- „Beeinflussung der DNA,
- Beeinflussung der Proteinsynthese,
- Beeinflussung der Enzymaktivität,
- Beeinflussung der Zellmembran,
- Beeinflussung der Zellwand und
- Beeinflussung von Transportmechanismen für Nährstoffe in der Mikrobenzelle [34]“

### 4.3.3. Koffein

Koffein kann als Genuss- und, infolge der psycho-pharmazeutischen Wirkung, auch als Arzneimittel bezeichnet werden. Die chemische Bezeichnung lautet 1,3,7-Trimethylxanthin. Das Molekül hat folgende Struktur:

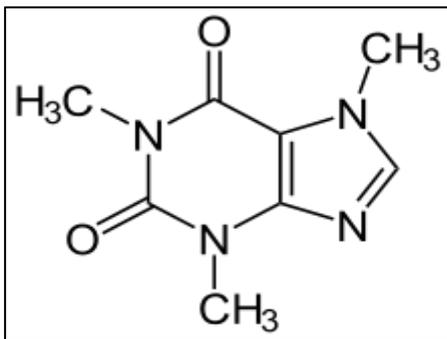


Abb. 12: Strukturformel des Koffeins [35]

## Vergleich verschiedener Kalibriersubstanzen für die kontinuierliche Messung organischer Kohlenstoffbelastung mittels UV-Sonde in Hamburger Fließgewässern

Als Hauptalkaloid hat es im Kaffee einen Anteil von bis zu 1,5%. In getrockneten Tees kann der Gehalt bei 5% liegen [36]. In der synthetischen Darstellung nach Traube wird Harnstoff als Edukt eingesetzt [37].

Die Wirkungsweise des Koffeins begründet sich in der Erweiterung und stärkeren Durchblutung der Gehirngefäße. Die Erregung des Zentralnervensystems führt zur Beseitigung der Müdigkeit. Nachteilig kann es bei übermäßigem Konsum zu Schlafstörungen kommen [38].

Koffein ist ein weißes und geruchloses Pulver. Für die Versuche wurde Koffein der Firma Merck verwendet.

#### **4.4. Beschreibung der Versuchsaufbauten**

Die Versuchsreihen gliedern sich in die Hauptstränge Labor- und Feldversuche. Im Labor wurden unter anderem die Beobachtung der Langzeitstabilität angesetzter Stammlösungen von Kaliumsorbat, Koffein und Tannin durchgeführt. Parallel wurde die UV-Extinktion von Arbeitslösungen unterschiedlicher Konzentrationen aller Analyten in den Lösungsmedien Reinst- und Leitungswasser aus dem Labor sowie aus der Hausleitung der Messstation Fischerhof vermessen.

Die Messungen im Feld fanden in der Station Fischerhof an der Bille statt. Hier wurde das Absorptionsverhalten der Analyten in unterschiedlich konzentrierten Arbeitslösungen und jeweiligen Lösungsmedien wie Reinst- und Leitungswasser wiederholt.

##### **4.4.1. Laborversuche**

Zur einführenden Erklärung der durchgeführten Versuchsreihen im Labor soll dieses Flussdiagramm dienen:

Vergleich verschiedener Kalibriersubstanzen für die kontinuierliche Messung organischer Kohlenstoffbelastung mittels UV-Sonde in Hamburger Fließgewässern

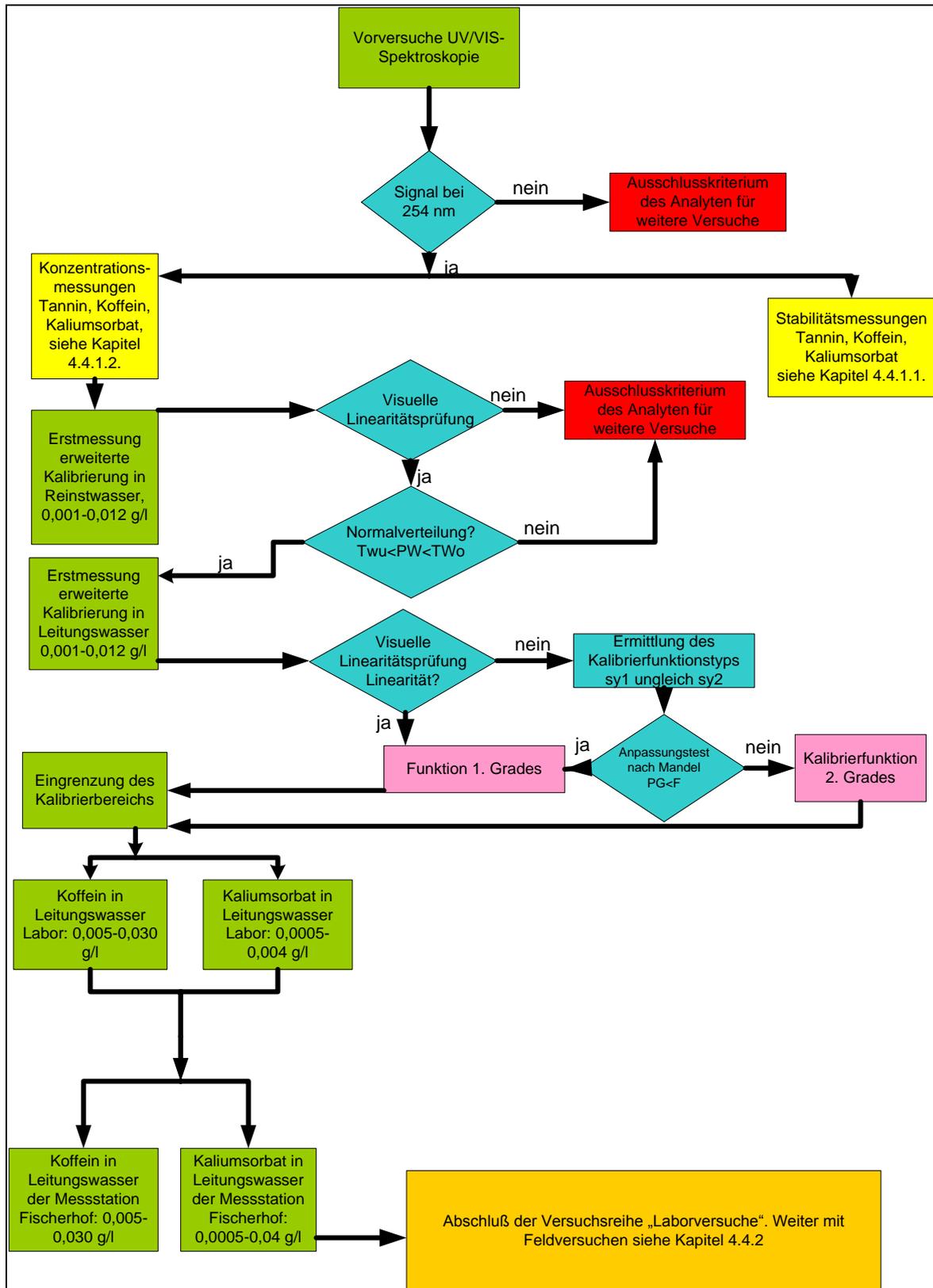


Abb. 13: Versuchsaufbau „Laborversuche“

#### 4.4.1.1. *Stabilität*

Vor der eigentlichen Routineanalytik werden zur Beobachtung der Langzeitstabilität in Bezug auf das Absorptionsverhalten der drei Analyten, jeweils eine Stammlösung für jede Substanz angesetzt. Die Konzentrationen dieser Stammlösungen betragen für Koffein 0,5g/l, Kaliumsorbat 0,075g/l und Tannin 0,4g/l.

Die genannten Einwaagen werden jeweils in einen 1000ml Messkolben eingewogen, in Reinstwasser gelöst und mit diesem bis zur Marke aufgefüllt. Die fertigen Lösungen werden im Kühlschrank bei 4 bis 8°C gelagert.

Alle ein bis zwei Wochen sind Messungen am UV-VIS Photometer Cary 50 der Firma Varian durchzuführen. Diese Messungen erfolgen bei einer Wellenlänge von 254nm und sollten die jeweiligen Extinktionen reproduzierbar wiedergeben.

In diesem Versuch werden alle Stammlösungen 1/50 verdünnt, d.h. in drei 50ml Messkolben werden 1000µl der jeweiligen Stammlösungen pipettiert und mit Reinstwasser bis zur Marke aufgefüllt. Dafür müssen sich die im Kühlschrank gelagerten Lösungen erst auf Zimmertemperatur erwärmen, um Pipettierfehler zu vermeiden. Die hergestellten Arbeitslösungen haben Konzentrationen von 0,01 beim Koffein, 0,0015 beim Kaliumsorbat und 0,008g/l beim Tannin. Die Messergebnisse sollten Werte von 19-25E/m wiedergeben. Das ist der übliche Messbereich der kontinuierlichen UV-Messung in den Messstationen des Wassergütemessnetzes, ohne natürliche oder anthropogen verursachte Einleitung von Gelbstoffen.

Die gemessenen Werte der Langzeitstabilitätsuntersuchung werden in jeweils eine Sheward-Mittelwertsregelkarte, gemäß LAWA-AQS-Merkblatt A-2, eingetragen [39]. Diese Regelkarte stellt ein wirksames Instrument zur Überprüfung der Präzision der Mittelwerte aus den Extinktionsmessungen dar. Nach einer Anzahl von n Extinktionsmessungen, können die Mittelwerte und die Standardabweichungen der drei Analyten berechnet und somit die jeweiligen Mittelwertsregelkarten konzipiert werden [39].

#### 4.4.1.2. *Konzentrationsmessungen*

In der Anlaufphase der Versuchsreihen werden Lösungen im Messbereich von 0,001-0,012g/l aller Analyten in Reinst- und Leitungswasser aus dem Labor und der Messstation Fischerhof

## Vergleich verschiedener Kalibriersubstanzen für die kontinuierliche Messung organischer Kohlenstoffbelastung mittels UV-Sonde in Hamburger Fließgewässern

angesetzt und vermessen. Genauso wichtig wie die Frage nach einem passenden Analyten für die Absorptionmessung ist die Frage nach dem passenden Lösungsmedium. Reinstwasser geht aufgrund seines geringen Gehaltes an Ionen, Salzen und anderen Verunreinigungen geringe Wechselwirkungen mit den Analyten ein und steht für die Laborversuche im Institut aufgrund der hauseigenen Umkehrosmose-Anlage in ausreichender Menge zur Verfügung. Anders verhält es sich in den Messstationen. Dort müsste Reinstwasser in Kanistern herangeschafft werden. Es ist einfacher, das Leitungswasser für Messungen in den Stationen zu verwenden. Daher ist es sinnvoll einen Analyten als Referenz einzusetzen, der keine oder wenig Interaktion mit Leitungswasser aufweist.

Es werden jeweils drei Stammlösungen der Analyten Tannin, Kaliumsorbat und Koffein mit einer Konzentration von 0,05g/l hergestellt. In den ersten Versuchen werden die Substanzen in Reinstwasser gelöst, danach erfolgen die Messungen mit Leitungswasser und Wasser aus der Hausleitung der Messstation Fischerhof. Die einzelnen Konzentrationen werden fünffach gemessen. Es ergibt sich folgendes Pipettierschema:

Vergleich verschiedener Kalibriersubstanzen für die kontinuierliche Messung organischer Kohlenstoffbelastung mittels UV-Sonde in Hamburger Fließgewässern

**Tab. 2:** Pipettierschema der erweiterten Kalibrierung

| Laufnummer | Konzentration [g/l] | Ansatz                                      |
|------------|---------------------|---|
| 1          | 0,001               | 1ml Stammlösung 0,05g/l/<br>50ml Messkolben |
| 2          | 0,002               | 2ml/50                                      |
| 3          | 0,003               | 3ml/50                                      |
| 4          | 0,004               | 4ml/50                                      |
| 5          | 0,005               | 5ml/50                                      |
| 6          | 0,006               | 6ml/50                                      |
| 7          | 0,007               | 7ml/50                                      |
| 8          | 0,008               | 8ml/50                                      |
| 9          | 0,009               | 9ml/50                                      |
| 10         | 0,010               | 10ml/50                                     |
| 11         | 0,011               | 11ml/50                                     |
| 12         | 0,012               | 12ml/50                                     |

Nach Auswertung dieser Ergebnisse wird der Messbereichbereich auf 6-Punkte eingegrenzt. Dazu werden weitere Stammlösungen der Analyten Kaliumsorbat mit einer Konzentration von 0,075g/l und Koffein mit einer Konzentration von 0,5g/l hergestellt. Die Pipettierschemata werden im Folgendem dargestellt:

Vergleich verschiedener Kalibriersubstanzen für die kontinuierliche Messung organischer Kohlenstoffbelastung mittels UV-Sonde in Hamburger Fließgewässern

**Tab. 3:** eingegrenztes Dotierschema von Kaliumsorbit

| Laufnummer | Konzentration [g/l] | Ansatz   |
|------------|---------------------|--|
| 1          | 0,0005              | 665µl aus Stammlösung<br>0,075g/l/100ml Messkolben |
| 2          | 0,0010              | 1330µl/100   |
| 3          | 0,0015              | 2000µl/100   |
| 4          | 0,0020              | 2660µl/100   |
| 5          | 0,0030              | 4000µl/100   |
| 6          | 0,0040              | 5320µl/100   |

**Tab. 4:** eingegrenztes Dotierschema von Koffein

| Laufnummer | Konzentration [g/l] | Ansatz   |
|------------|---------------------|--|
| 1          | 0,005               | 1ml aus Stammlösung<br>0,5g/l/100ml Messkolben |
| 2          | 0,010               | 2ml/100  |
| 3          | 0,015               | 3ml/100  |
| 4          | 0,020               | 4ml/100  |
| 5          | 0,025               | 5ml/100  |
| 6          | 0,030               | 6ml/100  |

Die gewonnenen Ergebnisse werden statistisch ausgewertet. Folgende Berechnungsmodelle werden dafür eingesetzt:

## Vergleich verschiedener Kalibriersubstanzen für die kontinuierliche Messung organischer Kohlenstoffbelastung mittels UV-Sonde in Hamburger Fließgewässern

- Der Schnelltest nach David auf Normalverteilung: Die Normalverteilung ist ein Modell zur Beschreibung der Streuung von Messwerten um ihren Mittelwert. Graphisch dargestellt hat sie die Form einer um den Mittelwert symmetrischen Glockenkurve. Dabei gibt der Mittelwert die Lage der Verteilung auf der x-Achse an und die Standardabweichung gibt die Form wieder. Ein charakteristisches Merkmal der Normalverteilung ist, dass sich im Bereich Mittelwert - 1,96 x Standardabweichung bis Mittelwert + 1,96 x Standardabweichung 95% aller Analyseergebnisse befinden [40]. Mit dem Schnelltest nach David kann die Normalverteilung von Analyseergebnissen auch bei kleinen Messserien nachgewiesen werden. Die Formel lautet:  $PW = \frac{R}{s}$  (3). R stellt die Spannweite der Messung dar und wird durch Differenz des kleinsten vom größten Messergebnis berechnet:  $R = x_{\max} - x_{\min}$  (4). Die empirische Standardabweichung ergibt sich aus der Formel:  $s = \frac{\sqrt{\sum(x_i - x_M)^2}}{N-1}$  (5). Befindet sich der errechnete Prüfwert PW innerhalb unterer und oberer Grenzschränken, die als Tabellenwerte gegeben sind, so kann man von einer Normalverteilung der Messergebnisse ausgehen: Untere Schranken < PW < Obere Schranken [41].
- Der arithmetische Mittelwert: Liegt eine Normalverteilung vor und sind die Messergebnisse Intervall-skaliert, kann der arithmetische Mittelwert berechnet werden:  $x_M = \frac{\sum x}{N}$ ,  $y_M = \frac{\sum y}{N}$  (6).
- Die Varianz,  $s^2 = \frac{\sum(x_i - x_M)^2}{N-1}$  (7). Die Varianz ist das Quadrat der Standardabweichung.
- Die Standardabweichung,  $s = \sqrt{s^2}$  (8). Die Standardabweichung ist ein Maß für die Streuung der Einzelwerte um den Mittelwert.
- Anpassungstest nach Mandel: Zur Prüfung der Linearität einer Funktion, wird der Anpassungstest nach Mandel durchgeführt: Er soll Aufschluss darüber geben, ob es sich um einen Kalibrierfunktionstyps 1. oder 2. Grades handelt. Hierfür werden die Verfahrenskenndaten beider Funktionstypen ermittelt, bevor der eigentliche Test durchgeführt wird.

Die Verfahrenskenndaten der linearen Kalibrierfunktion sind:

Vergleich verschiedener Kalibriersubstanzen für die kontinuierliche Messung organischer Kohlenstoffbelastung mittels UV-Sonde in Hamburger Fließgewässern

- Die Steigung,  $b = \frac{\Sigma[(x_i - x_M) \cdot (y_i - y_M)]}{\Sigma(x_i - x_M)^2}$  (9)
- Der Achsenabschnitt,  $a = y_M - b \cdot x_M$  (10)
- Die Reststandardabweichung,  $s_y = \sqrt{\frac{\Sigma(y_i - (a + b \cdot x_i))^2}{N - 2}}$  (11)
- Die Verfahrensstandardabweichung,  $s_{x0} = \frac{s_y}{b}$  (12)
- Der Verfahrensvariationskoeffizient,  $V_{x0} = \frac{s_{x0}}{x_M} \cdot 100(\%)$  (13)

Die Verfahrenskenndaten der Kalibrierfunktion 2. Grades sind:

- Der Funktionskoeffizient,  $a = \frac{1}{N} (\Sigma y_i - b \cdot \Sigma x_i - c \cdot \Sigma x_i^2)$  (14)
- Der Funktionskoeffizient,  $b = \frac{Q_{xy} - c \cdot Q_{x^3}}{Q_{xx}}$  (15)
- Der Funktionskoeffizient,  $c = \frac{Q_{xy} \cdot Q_x^3 - Q_x^2 \cdot y \cdot Q_{xx}}{(Q_x^3)^2 - Q_{xx} \cdot Q_x^4}$  (16)
- $Q_{xx} = \Sigma x_i^2 - ((\Sigma x_i)^2 / N)$  (17)
- $Q_{xy} = \Sigma(x_i \cdot y_i) - ((\Sigma x_i) \cdot (\Sigma y_i) / N)$  (18)
- $Q_x^3 = \Sigma x_i^3 - ((\Sigma x_i) \cdot (\Sigma x_i^2) / N)$  (19)
- $Q_x^4 = \Sigma x_i^4 - ((\Sigma x_i^2)^2 / N)$  (20)
- $Q_{x^2 \cdot y} = \Sigma(x_i^2 \cdot y_i) - ((\Sigma y_i) \cdot (\Sigma x_i^2) / N)$  (21)
- Die Reststandardabweichung,  $s_y = \sqrt{\frac{\Sigma(y_i - (a + b \cdot x_i + c \cdot x_i^2))^2}{N - 3}}$  (22)
- Die Empfindlichkeit,  $E(x) = b + 2c \cdot x$  (23)
- $E(x_M) = b + 2c \cdot x_M$  (24)
- Die Verfahrensstandardabweichung,  $s_{x0} = \frac{s_y}{E(x_M)}$  (25)
- Die relative Verfahrensstandardabweichung,  $V_{x0} = \frac{s_{x0}}{x_M} \cdot 100\%$  (26)

## Vergleich verschiedener Kalibriersubstanzen für die kontinuierliche Messung organischer Kohlenstoffbelastung mittels UV-Sonde in Hamburger Fließgewässern

Zur rechnerischen Prüfung auf Linearität wird berechnet:

- Die Varianzdifferenz,  $DS^2 = (N-2)s_{y1}^2 - (N-3)s_{y2}^2$  (27)
- Der Prüfwert,  $PW = \frac{DS^2}{s_{y2}^2}$  (28)

Der berechnete Prüfwert wird mit dem Tabellenwert  $F(f_1=1, f_2=N-3, P=99\%)$  verglichen. Ist er kleiner/gleich dem Tabellenwert, so kann mit einer 99% Sicherheit von einer Funktion 1. Grades ausgegangen werden. Als Alternative bleibt die Auswertung der Messergebnisse über eine Funktion 2. Grades [42].

### **4.4.2. Feldversuche**

Nach den Laborversuchen erfolgen die Experimente im Feld. Das folgende Flussdiagramm soll die Versuche in der Messstation Fischerhof an der Bille einführend darstellen:

Vergleich verschiedener Kalibriersubstanzen für die kontinuierliche Messung organischer Kohlenstoffbelastung mittels UV-Sonde in Hamburger Fließgewässern

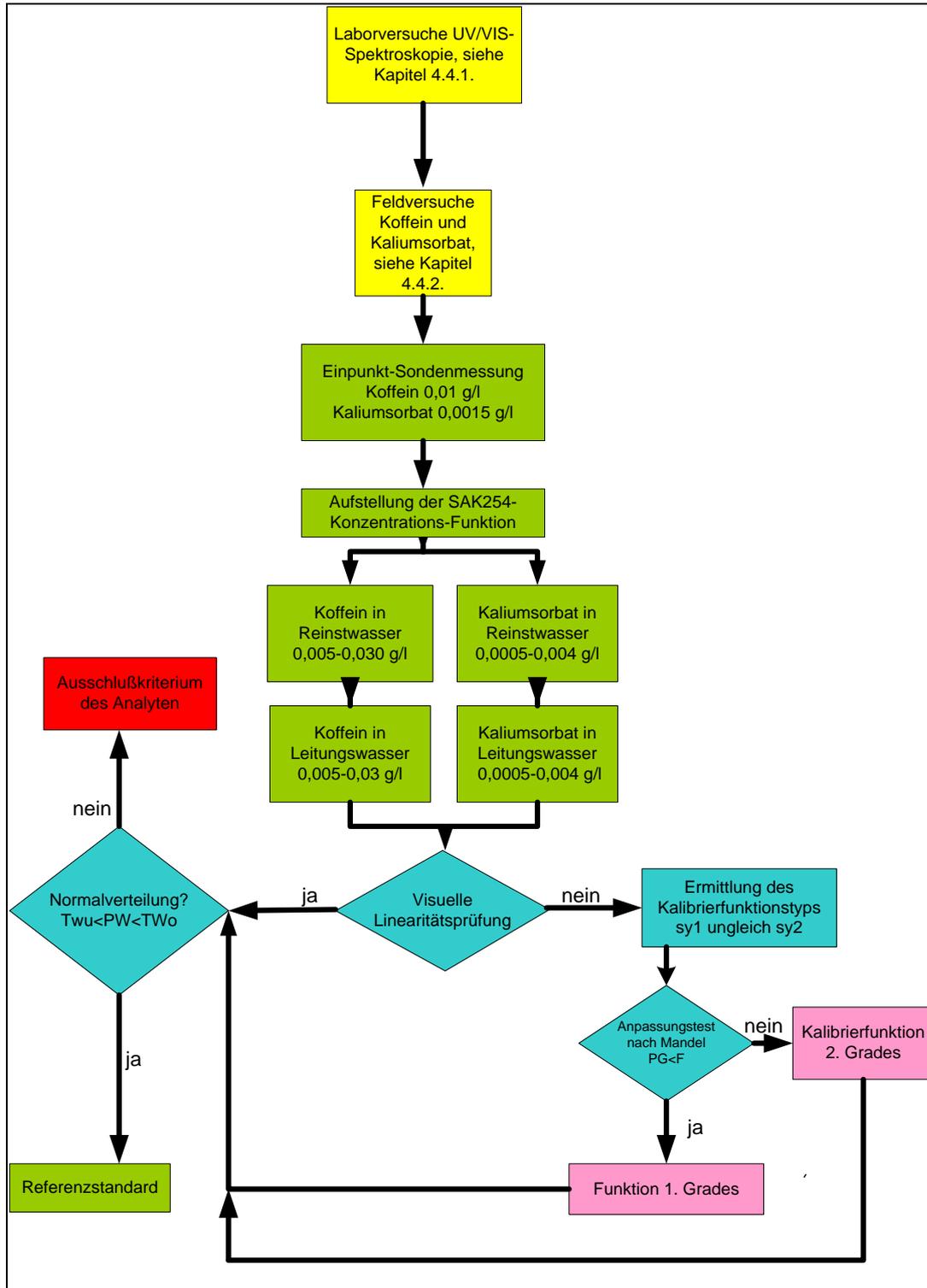


Abb. 14: Versuchsaufbau „Feldversuche“

## Vergleich verschiedener Kalibriersubstanzen für die kontinuierliche Messung organischer Kohlenstoffbelastung mittels UV-Sonde in Hamburger Fließgewässern

Im ersten Schritt wird eine Ein-Punkt-Konzentrationsmessung der UV-Sonde mit den Analyten Kaliumsorbat und Koffein durchgeführt. Diese Vorgehensweise soll Informationen über die Reproduzierbarkeit und Stabilität beider Substanzen in den Feldversuchen liefern. Die Messungen mit der Hach-Lange Sonde erfolgen im 30-Sekunden-Takt. Die Konzentrationen der Messlösungen betragen beim Koffein 0,01g/l und beim Kaliumsorbat 0,0015g/l. Aus beiden Stammlösungen werden 100ml in einem Messkolben abgefüllt. In der Messstation werden die genau definierten Volumina in einem 5000ml Messkolben rückverdünnt und, nach ausreichenden Spülvorgängen, ins Messbecken eingelassen. Mit den gewonnenen Messergebnissen wird jeweils eine Fehlerrechnung durchgeführt:

- Die Standardunsicherheit  $U_{(x)}$  berechnet sich mit der Formel:  $U(x) = \frac{\text{Fehlerindikator}}{\sqrt{3}}$  oder

$$U(x) = \frac{\text{Fehlerindikator}}{\sqrt{6}} \quad (29)$$

- Die relative Standardunsicherheit  $u_{(x)}$  berechnet sich mit:  $u(x) = \frac{U(x)}{x}$  (30)

- Als letzter Schritt wird die kombinierte Standardunsicherheit berechnet:

$$\frac{U(E)}{E} = \sqrt{\frac{U(n_1)^2}{n_1^2} + \frac{U(n_2)^2}{n_2^2} + \frac{U(n_3)^2}{n_3^2} + \frac{U(n_x)^2}{n_x^2}} \quad (31) \quad [43]$$

Für die Erfassung der Abhängigkeit zwischen Konzentrations- und Absorptions-Verhalten der UV-Sonde wird eine Koffein Stammlösung mit einem Gehalt von 25g/l im Labor mit Reinstwasser angesetzt. Aus dieser Stammlösung werden folgende Arbeitslösungen, ebenfalls in Reinstwasser hergestellt:

Vergleich verschiedener Kalibriersubstanzen für die kontinuierliche Messung organischer Kohlenstoffbelastung mittels UV-Sonde in Hamburger Fließgewässern

**Tab. 5:** Dotierschema der Arbeitslösungen, Koffein

| Laufnummer | Ausgangskonzentration [g/l] | Ansatz  |
|------------|-----------------------------|---|
| 1          | 0,25                        | 1ml aus Stammlösung<br>25g/l/100ml Messkolben |
| 2          | 0,50                        | 2ml/100                                       |
| 3          | 0,75                        | 3ml/100                                       |
| 4          | 1,00                        | 4ml/100                                       |
| 5          | 1,25                        | 5ml/100                                       |
| 6          | 1,50                        | 6ml/100                                       |

Die Ansätze werden zweifach ausgeführt. Die Ausgangskonzentrationen werden in der Messstation, jeweils für eine Messesequenz, in den Lösungsmedien Reinst- und Leitungswasser in einem 5000ml Messkolben rückverdünnt. Mit diesen Messlösungen werden die Kalibrierarbeiten durchgeführt. Nach ausreichenden Spül- und Reinigungsvorgängen werden sie jeweils ins Messbecken gefüllt und die Ergebnisse der SAK254-Messung notiert. Die Konzentrationen der Messlösungen nach der Rückverdünnung betragen: 0,005; 0,010; 0,015; 0,020; 0,025; und 0,03g/l. Sie entsprechen den Konzentrationen der Labormessungen.

Die Kaliumsorbatmessungen werden unter gleichen Randbedingungen durchgeführt. Der Gehalt der Stammlösung beträgt 3,75g/l. Folgende Arbeitslösungen werden angesetzt:

Vergleich verschiedener Kalibriersubstanzen für die kontinuierliche Messung organischer Kohlenstoffbelastung mittels UV-Sonde in Hamburger Fließgewässern

**Tab. 6:** Dotierschema Kaliumsorbat

| Laufnummer | Ausgangskonzentration [g/l] | Ansatz  |
|------------|-----------------------------|---|
| 1          | 0,025                       | 665µl aus Stammlösung<br>3,75g/l/100ml Messkolben |
| 2          | 0,050                       | 1330µl/100  |
| 3          | 0,075                       | 2000µl/100  |
| 4          | 0,100                       | 2700µl/100  |
| 5          | 0,150                       | 4000µl/100  |
| 6          | 0,200                       | 5320µl/100  |

Nach der Rückverdünnung 1/50 ergeben sich folgende Konzentrationen: 0,0005; 0,001; 0,0015; 0,002; 0,003 und 0,004g/l.

Mit den 24 gewonnenen Messergebnissen werden die statistischen Tests aus der Laborperiode wiederholt.

## 5. Auswertung der Ergebnisse

### 5.1. Labormessungen

#### 5.1.1. Stabilität

Die nach dem LAWA-AQS-Merkblatt konzipierten Regelkarten für die UV-Stabilitätsmessungen aller in den Versuchen verwendeter Substanzen sollen, in der Vorperiode der Analytik, ein Indiz für die Haltbarkeit der Stammlösungen geben (siehe Kapitel 4.4.1.1). Die Kontrollperiode fand vom April bis Juli 2013 statt. Eine abschließende Untersuchung wurde am 18.02.2014 durchgeführt. Sie bestätigte die Stabilität aller Lösungen:

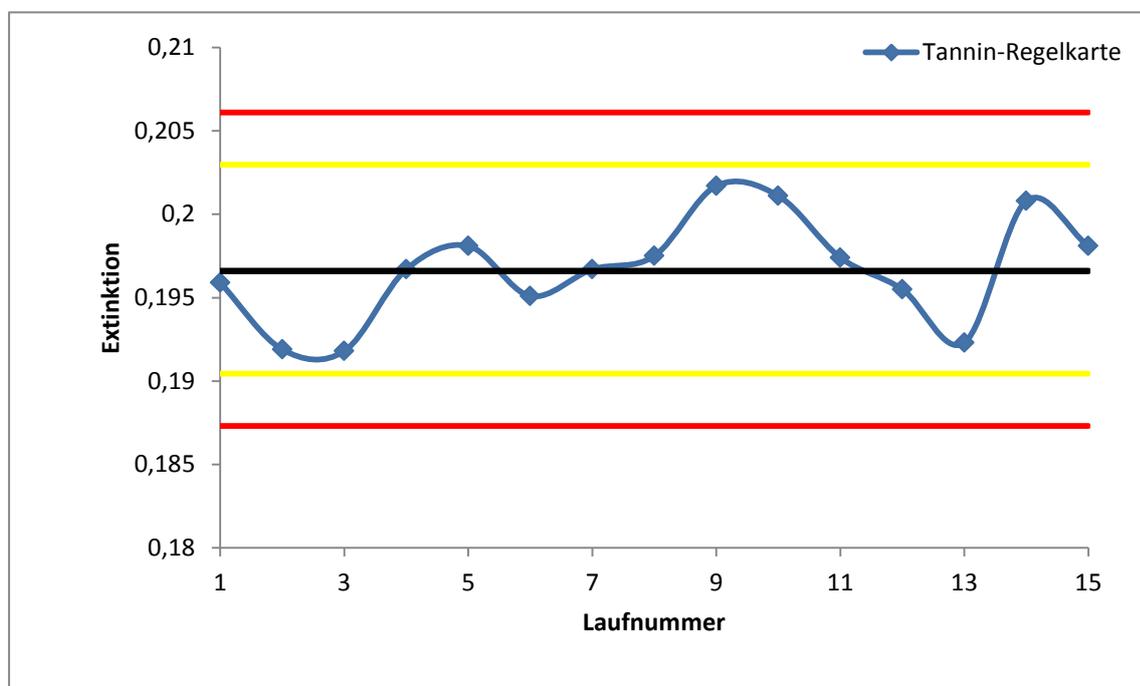


Abb. 15: Sheward-Mittelwertsregelkarte der Stammlösung Tannin

Vergleich verschiedener Kalibriersubstanzen für die kontinuierliche Messung organischer Kohlenstoffbelastung mittels UV-Sonde in Hamburger Fließgewässern

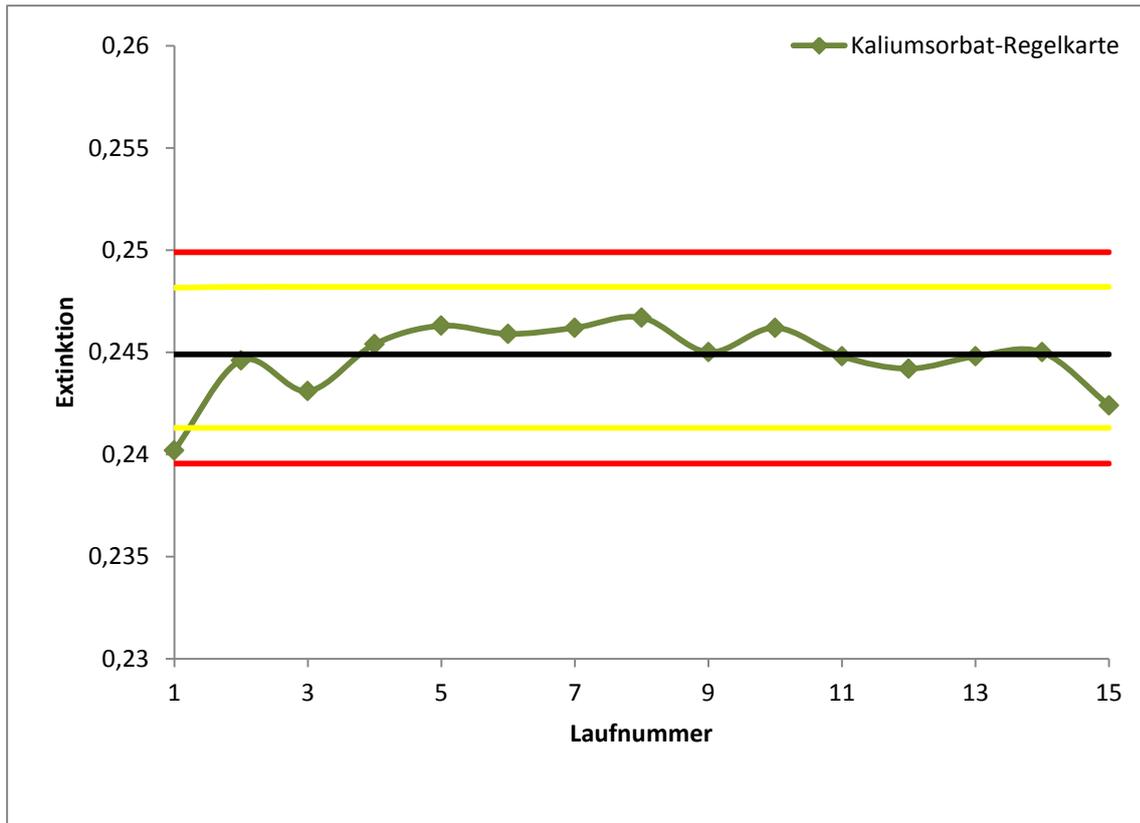


Abb.16: Sheward-Mittelwertsregelkarte der Stammlösung Kaliumsorbat

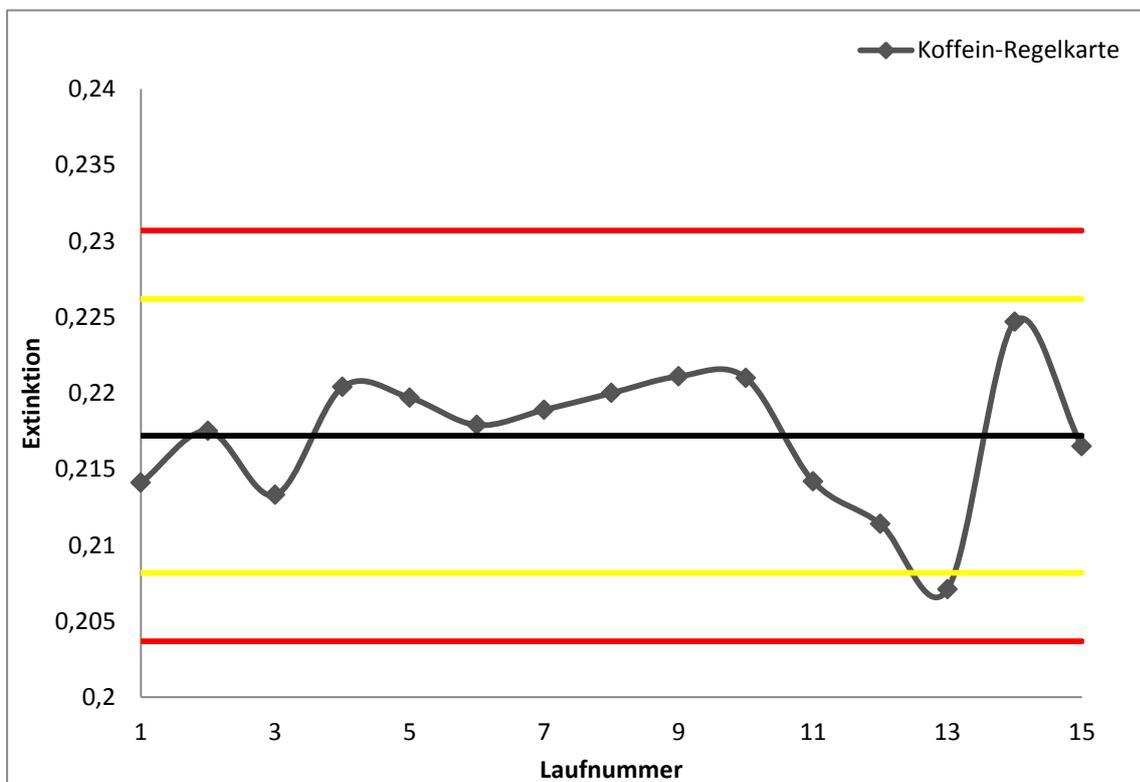


Abb. 17: Sheward-Mittelwertsregelkarte der Stammlösung Koffein

## Vergleich verschiedener Kalibriersubstanzen für die kontinuierliche Messung organischer Kohlenstoffbelastung mittels UV-Sonde in Hamburger Fließgewässern

Bei genauerer Betrachtung erkennt man, dass die Vorgaben der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) nicht erfüllt werden. So weisen sowohl Kaliumsorbat auch als Koffein mit sieben aufeinanderfolgende Kontrollwerten einen Trend auf und generieren somit eine Außer-Kontroll-Situation [39]. Man erkennt eine Streuungsbreite um die Mittelwerte. Koffein und Kaliumsorbat zeigen jeweils zum Ende und zum Anfang der Messreihen einen Ausreißer an. Als Resultat müssten zukünftig korrigierende Maßnahmen, wie das Ansetzen neuer Stammlösungen eingeführt werden. Die Messungen wurden mit den alten Stammlösungen weitergeführt, um ihre Stabilität in den Grenzen Mittelwert  $\pm$  dreifacher Standardabweichung festzustellen. Diese Stabilität war gegeben und das Kriterium wurde somit erfüllt.

Es ist festzustellen, dass die Kaliumsorbatlösung eine kleinere Standardabweichung und Varianz aufweist als die Koffein- oder Tanninlösung. Ein Grund hierfür ist, dass Kaliumsorbat ein Absorptionsmaximum bei 254nm aufweist, ein Ideal für die SAK254-Messung. Koffein und Tannin besitzen bei dieser Wellenlänge nur einen Achsenanstieg. Die Peaks in den Diagrammen der letztgenannten Substanzen sind auch deutlich breiter und kleiner als der Kaliumsorbatpeak. Folgende Diagramme sollen das verdeutlichen. Sie zeigen die Absorption der Analyten (Ordinate) gegen die Wellenlänge (Abszisse):

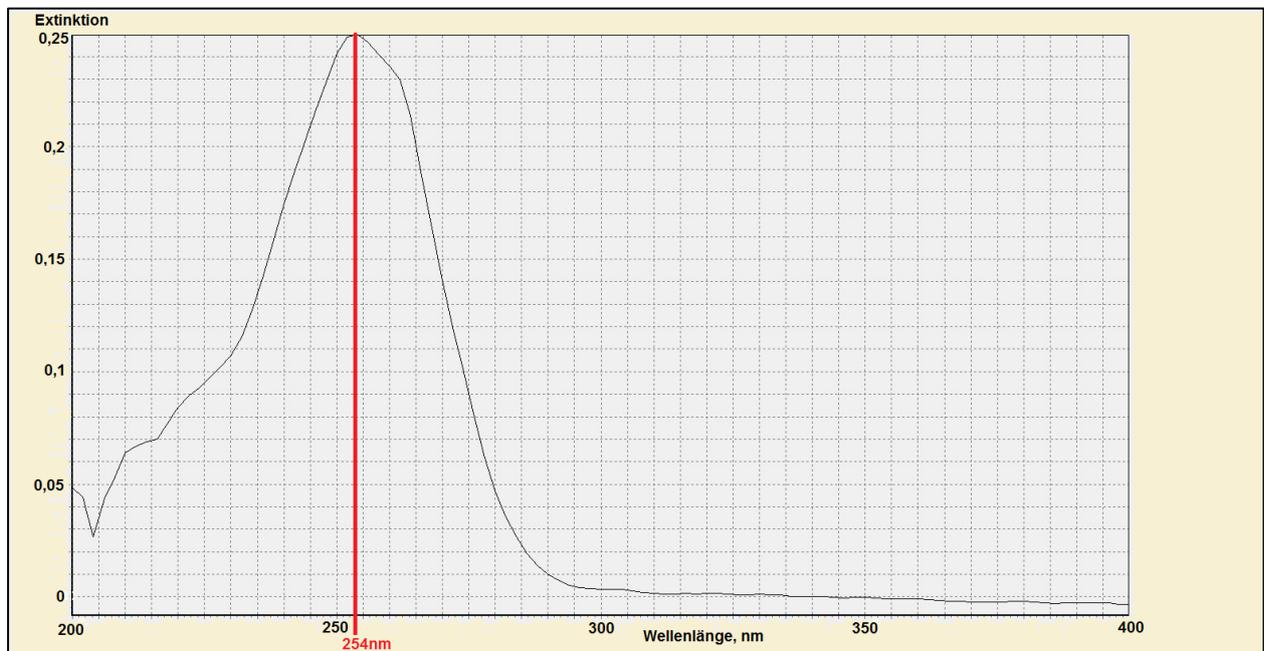


Abb. 18: Kaliumsorbat-Scan von 200-400nm

Vergleich verschiedener Kalibriersubstanzen für die kontinuierliche Messung organischer Kohlenstoffbelastung mittels UV-Sonde in Hamburger Fließgewässern

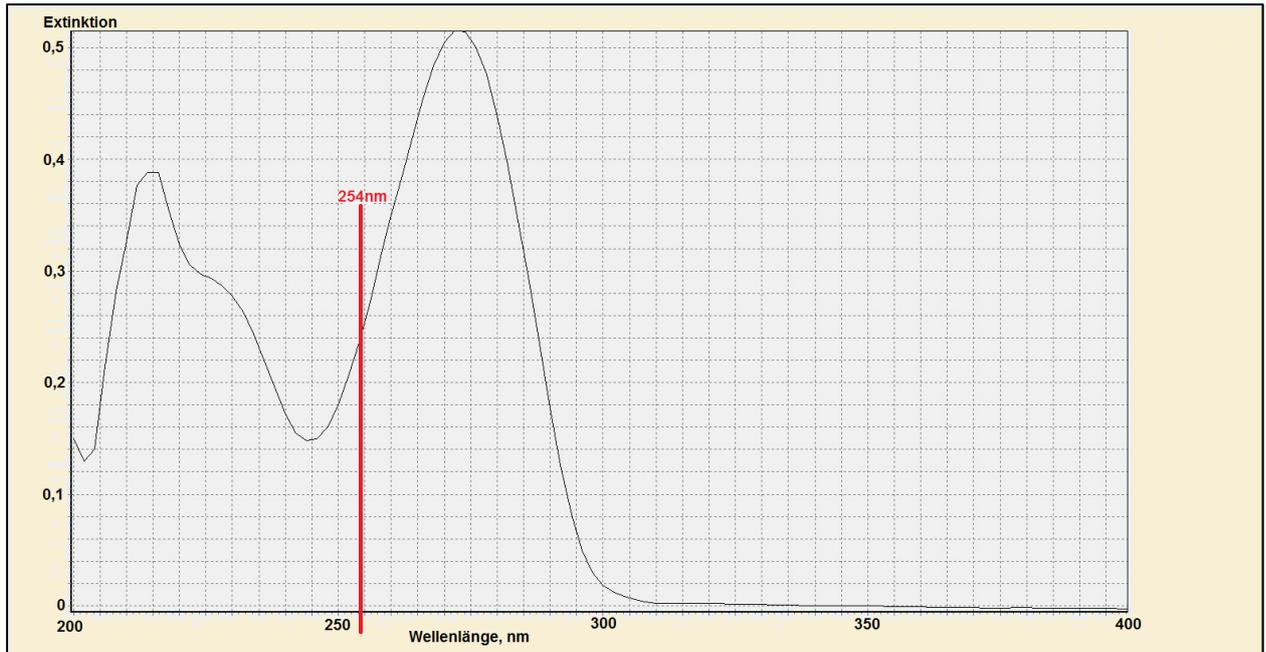


Abb. 19: Koffein-Scan von 200-400nm

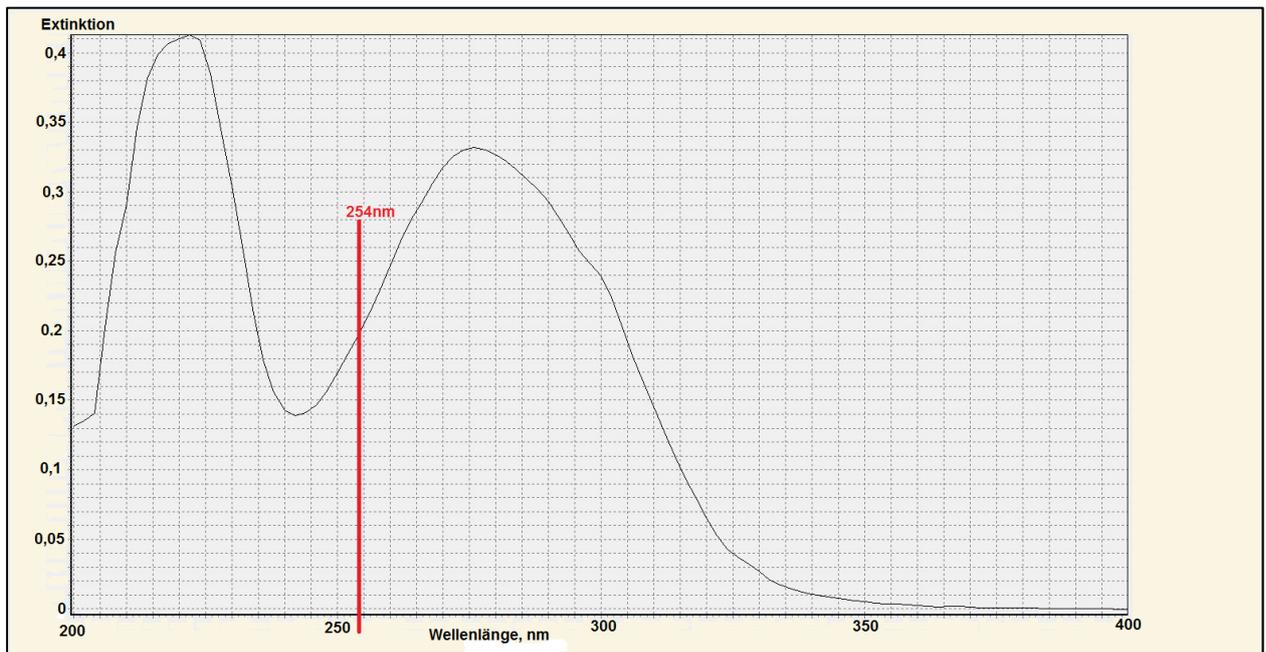
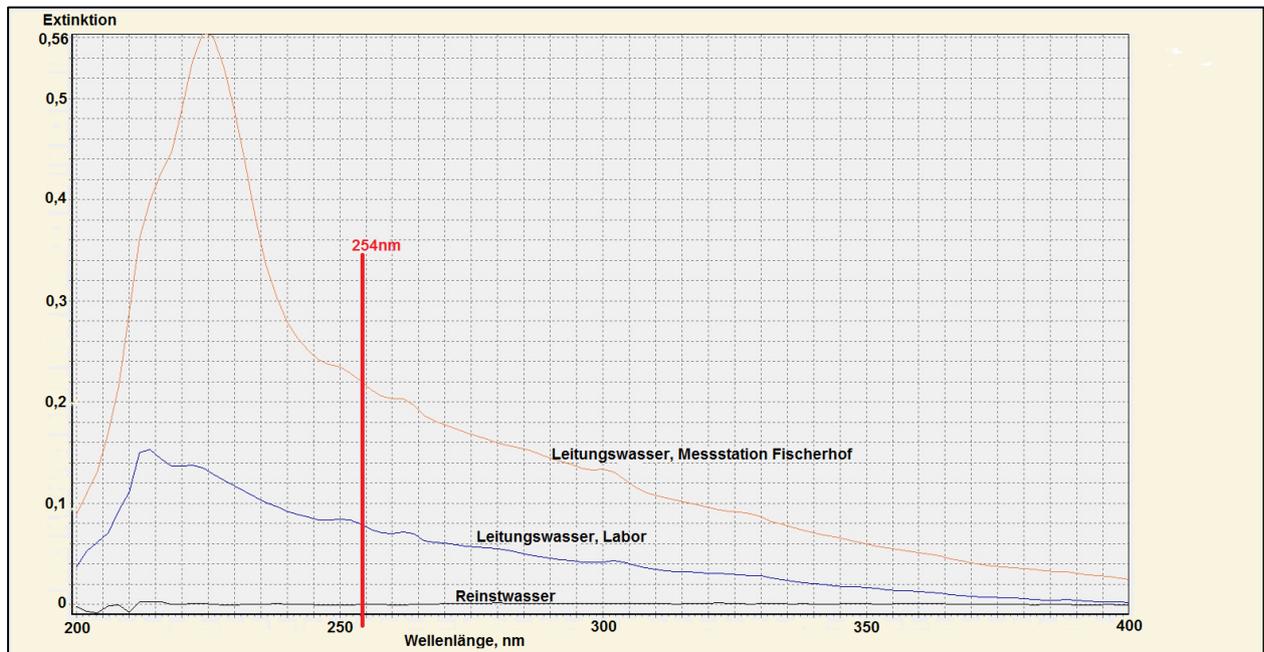


Abb. 20: Tannin-Scan von 200-400nm

## Vergleich verschiedener Kalibriersubstanzen für die kontinuierliche Messung organischer Kohlenstoffbelastung mittels UV-Sonde in Hamburger Fließgewässern

Einer genauen Beobachtung bedarf auch das Absorptionsverhalten der unterschiedlichen Wässer, die als Lösemittel für die Versuche eingesetzt werden. Für die Versuchsreihen werden Lösungen in Reinst-, Leitungswasser des Labors und Leitungswasser der Messstation Fischerhof an der Bille angesetzt.



**Abb. 21:** Absorption von Reinst- und Leitungswasser aus Labor und Messstation Fischerhof

Deutlich zu erkennen ist die erhöhte Extinktion des Leitungswassers aus der Messstation Fischerhof (roter Kurvenverlauf). Auch das Leitungswasser aus dem Labor (blauer Kurvenverlauf) weist bei 254nm einen Anstieg der Extinktion auf. Das Reinstwasser (graue Kurve) hat eine Extinktion von 0. Es kristallisiert sich eine Blindwertproblematik heraus. Bei der Messung mit dem Labor-Photometer kann das Messsignal des Lösemittels vor jeder Sequenzmessung herauskorrigiert werden. Die UV-Sonde in der Station verfügt nicht über eine Blindwertkorrektur. Das Lösemittel muss im Vorwege der Versuche gemessen und anschliessend von den Ergebnissen abgezogen werden.

### 5.1.2. Reinstwasser

In der ersten Versuchsanordnung werden die Arbeitslösungen aller Analyten mit Reinstwasser hergestellt und vermessen. Die Ergebnisse werden graphisch dargestellt wobei die Extinktion eine Funktion der Konzentration der Arbeitslösungen darstellt:  $E=f(c)$ . Es handelt sich um die Messung einer erweiterten Kalibrierung mit einem Konzentrationsbereich von 0,001 bis 0,012g/l.

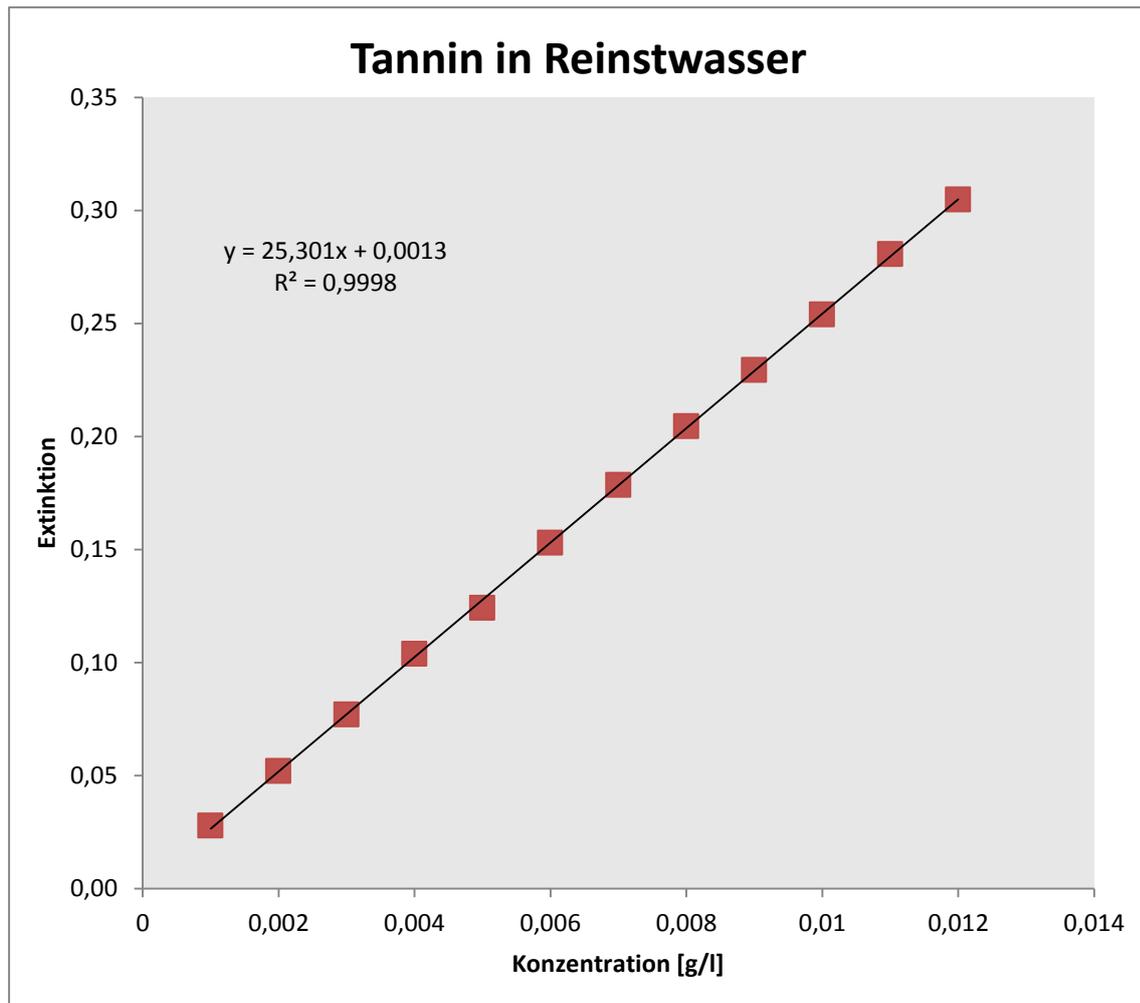
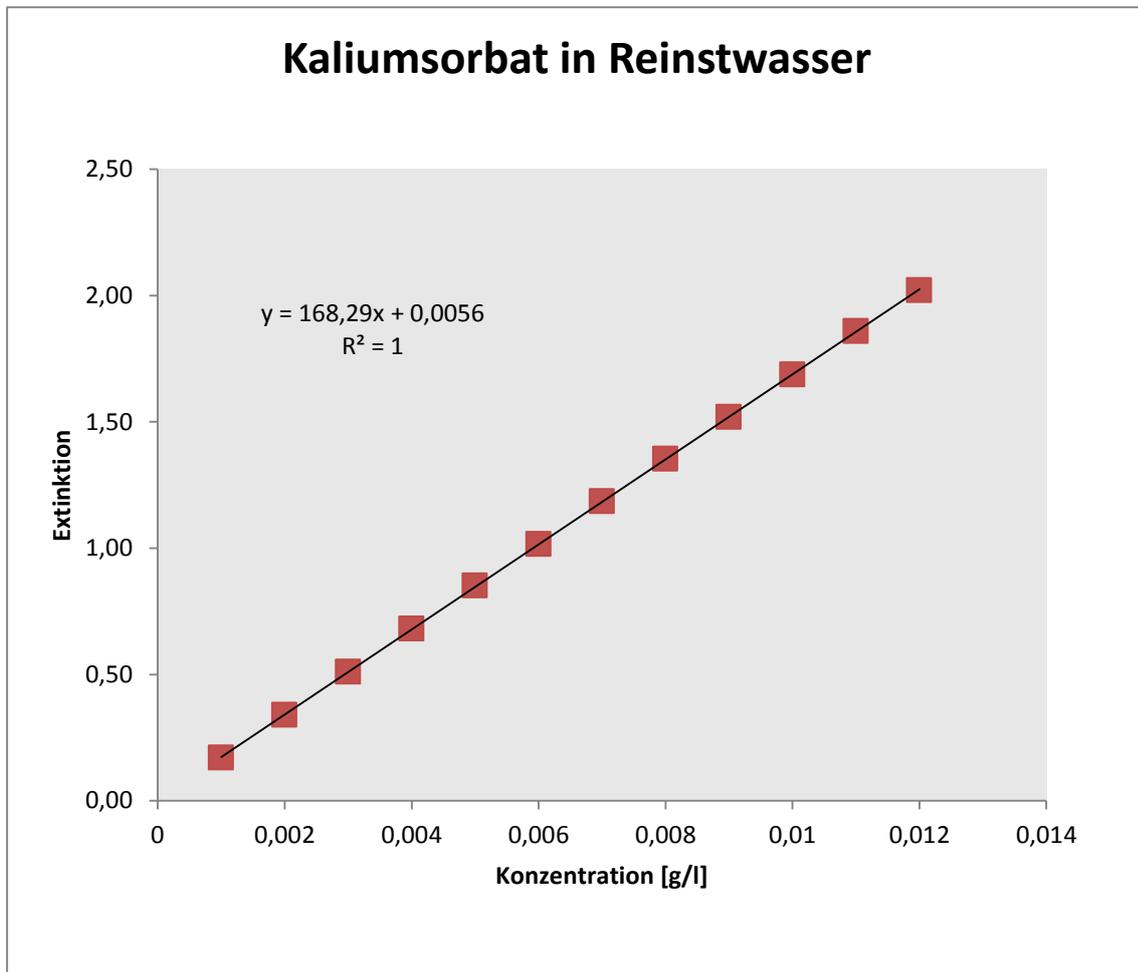


Abb. 22: UV/VIS-Messung von Tannin in Reinstwasser, erweiterter Kalibrierbereich

Die Proportionalität der Messung ist mit einem Regressionskoeffizienten von 0,9998 gegeben. Der Schnelltest auf Normalverteilung nach David ergibt eine empirische Standardabweichung,  $s$  von 0,091. Die Spannweite beträgt  $R=0,2768$ g/l. Somit liegt der Prüfwert von 3,03 innerhalb der unteren und oberen Schranken: Untere Schranken  $2,64 < PW$   $3,03 <$  Obere Schranken 4,13. Damit gelten die Ergebnisse mit 99% Sicherheit als normalverteilt und Tannin ist für wei-

## Vergleich verschiedener Kalibriersubstanzen für die kontinuierliche Messung organischer Kohlenstoffbelastung mittels UV-Sonde in Hamburger Fließgewässern

tere Versuche gesetzt. Die Kaliumsorbatversuche lieferten die folgende graphische Auswertung:



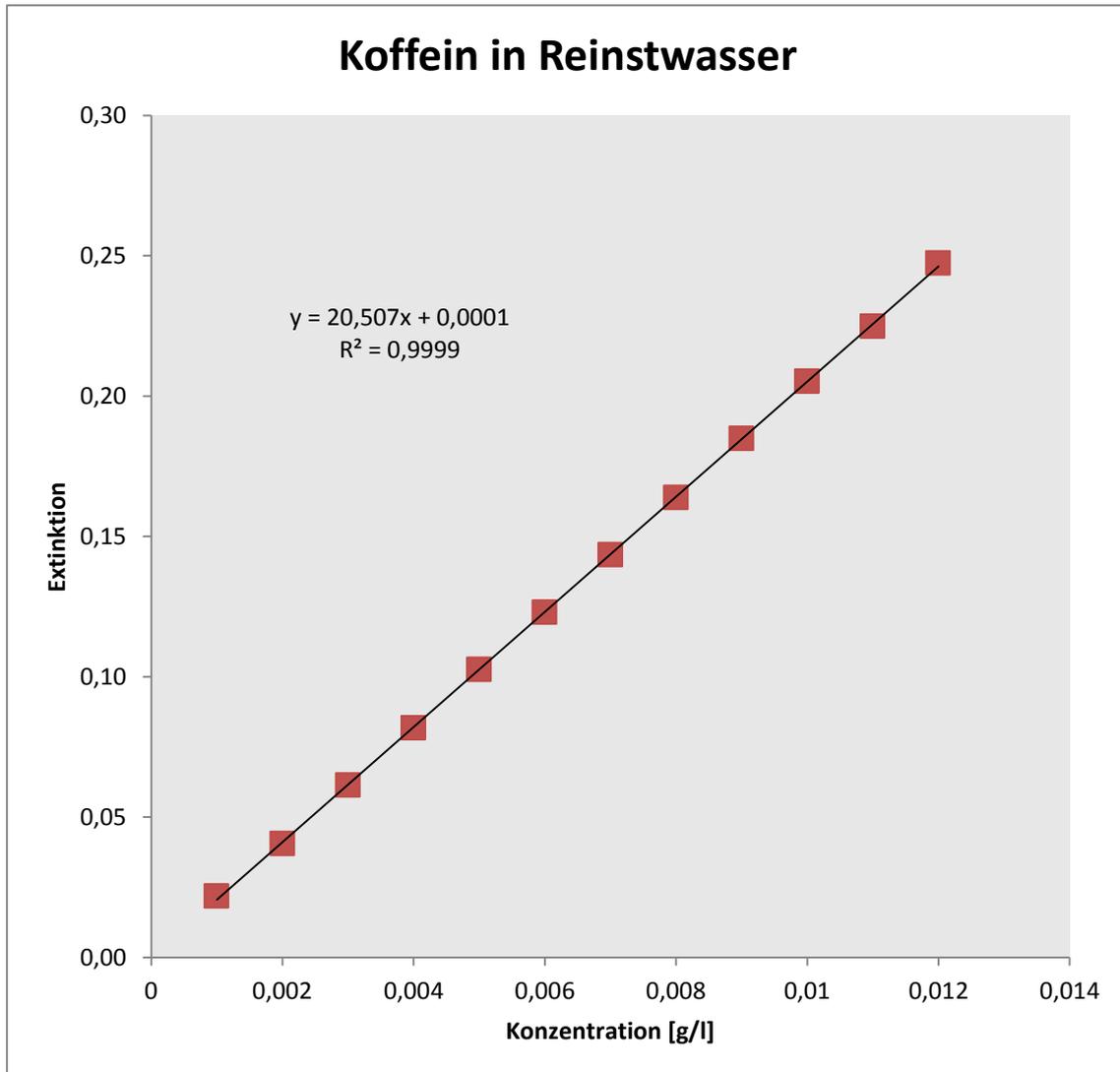
**Abb. 23:** UV/VIS-Messung von Kaliumsorbat in Reinstwasser, erweiterter Kalibrierbereich

Beim Kaliumsorbat ist ebenfalls eine Funktion 1. Grades zu erkennen. Der Regressionskoeffizient beträgt  $R^2=1$  und daher optimal. Im Gegensatz zum Tannin ergibt sich ein größerer Wert für die Steigung. Dies deutet auf eine höhere Empfindlichkeit und damit eine bessere Eignung von Kaliumsorbat als Prüfschubstanz gegenüber Tannin hin.

Die Berechnung auf Normalverteilung ergibt die Ergebnisse:  $s=0,607$ ;  $R=1,85\text{g/l}$  und den Prüfwert  $PW=3,05$ . Mit dem Ergebnis: Untere Schranken  $2,64 < PW < \text{Obere Schranken } 4,13$  sind die Messwerte mit 99% Sicherheit normalverteilt.

Koffein liefert folgende Versuchsergebnisse:

Vergleich verschiedener Kalibriersubstanzen für die kontinuierliche Messung organischer Kohlenstoffbelastung mittels UV-Sonde in Hamburger Fließgewässern



**Abb. 24:** UV/VIS-Messung von Koffein in Reinstwasser, erweiterter Kalibrierbereich

Die Linearität der Funktion ist gegeben. Die Standardabweichung hat einen Wert von 0,07. Die Spannweite beträgt 0,226g/l. Mit einem Prüfwert von 3,05 sind die Messwerte zu 99% normalverteilt.

### 5.1.3. Leitungswasser

Im nächsten Schritt werden die vorangegangenen Versuche mit Leitungswasser als Lösungsmedium durchgeführt. Die Ergebnisse sind in den folgenden Diagrammen dargestellt:

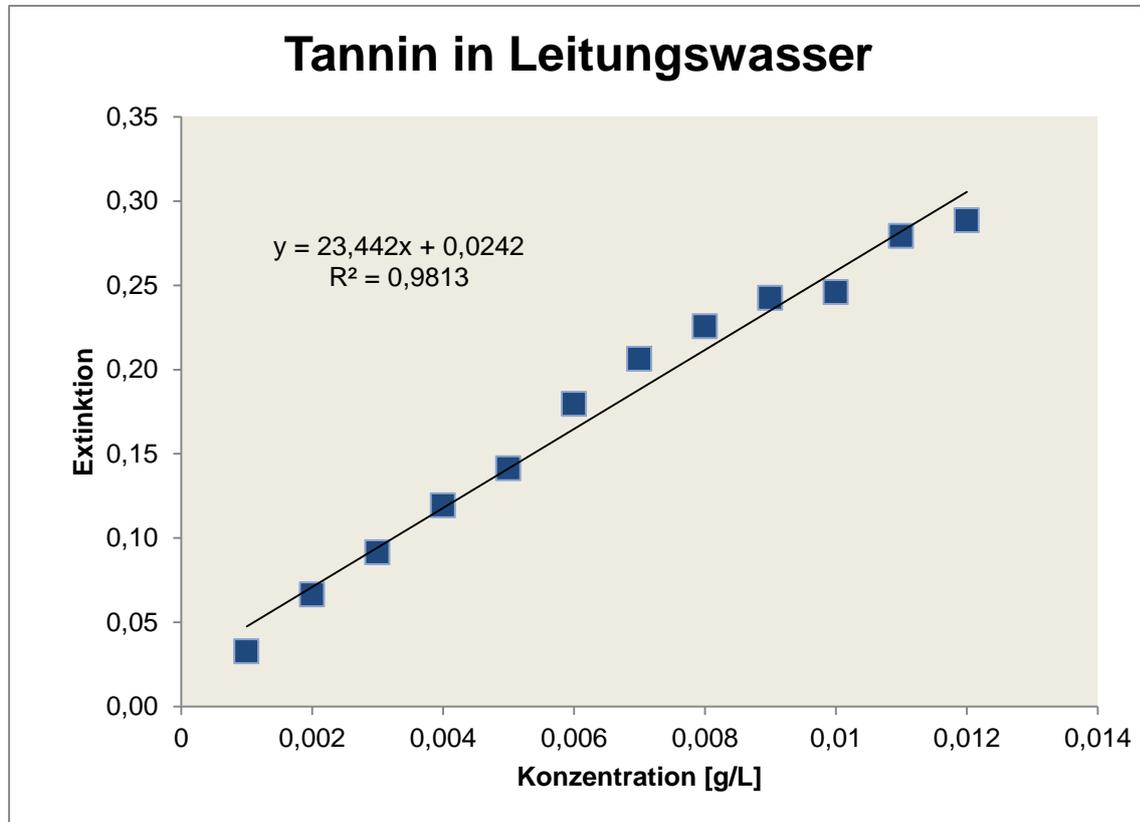


Abb. 25: UV/VIS-Messung von Tannin Leitungswasser, erweiterter Kalibrierbereich

Abbildung 25 zeigt eine Sättigung des Tannins ab 0,008g/l. Aufgrund seiner chemischen und physikalischen Eigenschaften reagiert die Substanz als Komplexbildner mit den gelösten Ionen des Leitungswassers. Diese Reaktion erfolgt im Extinktionsbereich von 22E/m, den gewohnten Messbereich des Wassergütemessnetzes ( $E_{\text{Labor}}$  wird auf 1cm Küvettenlänge bezogen,  $E_{\text{Feld}}=1/m$ ).

Der Verlauf des Graphen führt zu einer näheren Betrachtung des Funktionstyps. Es wurde geprüft, ob es sich um eine Funktion 1. Grades handelt. Der Anpassungstest nach Mandel soll Aufschluss darüber geben. Hier wurden als erster Schritt die Verfahrenskenndaten berechnet:

Die Verfahrenskenndaten der linearen Kalibrierfunktion sind:

Vergleich verschiedener Kalibriersubstanzen für die kontinuierliche Messung organischer Kohlenstoffbelastung mittels UV-Sonde in Hamburger Fließgewässern

$b = 23,4421 \text{ 1/(g/l)}$ ,  $a = 0,024126$

**Tab. 7:** Verfahrenskenndaten der linearen Kalibrierfunktion, Tannin in Leitungswasser

| Verfahrenskenndaten                       | Ergebnisse | Einheiten |
|---|------------|-----------|
| Reststandardabweichung, $s_{y1}$          | 0,0122341  |           |
| Verfahrensstandardabweichung, $s_{x0}$    | 0,0005219  | g/l       |
| Verfahrensvariationskoeffizient, $V_{x0}$ | 8,03       | %         |

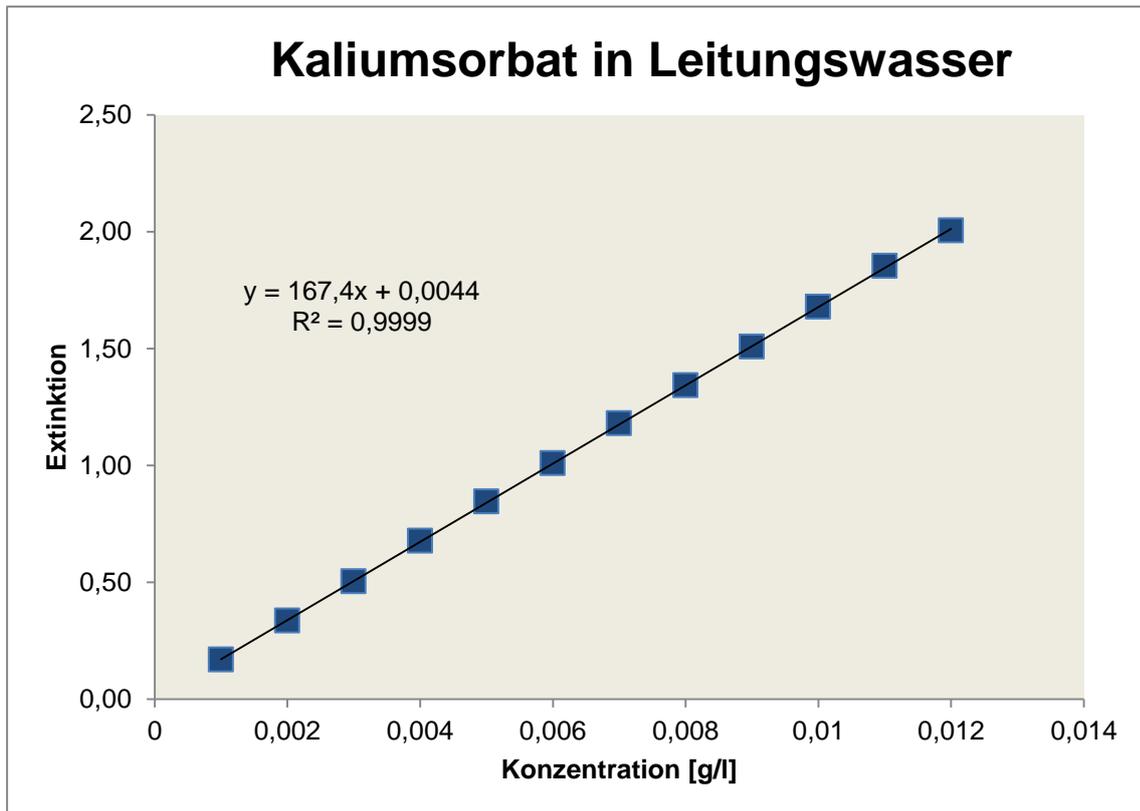
Die Verfahrenskenndaten der Funktion 2. Grades sind:

**Tab. 8:** Verfahrenskenndaten der Kalibrierfunktion 2. Grades, Tannin in Leitungswasser

| Verfahrenskenndaten    | Ergebnisse | Einheiten             |
|------------------------|------------|-----------------------|
| $Q_{xx}$               | 0,00014300 | $(\text{g/l})^2$      |
| $Q_{xy}$               | 0,00335222 | (g/l)                 |
| $Q_x^3$                | 0,00000186 | $(\text{g/l})^3$      |
| $Q_x^4$                | 2,5502E-08 | $(\text{g/l})^4$      |
| $Q_x^2 y$              | 4,2366E-05 | $(\text{g/l})^2$      |
| a                      | -248,66    |                       |
| b                      | 35,26      | 1/(g/l)               |
| c                      | -908,76    | $1/(\text{g/l})^2$    |
| $s_y^2$                | 287,12     |                       |
| $s_{x0}$               | 12,25      | g/l                   |
| $V_{x0}$               | 188431,65  | %                     |
| $E(x_{\text{Mittel}})$ | 23,44      | $\text{g}^* \text{l}$ |

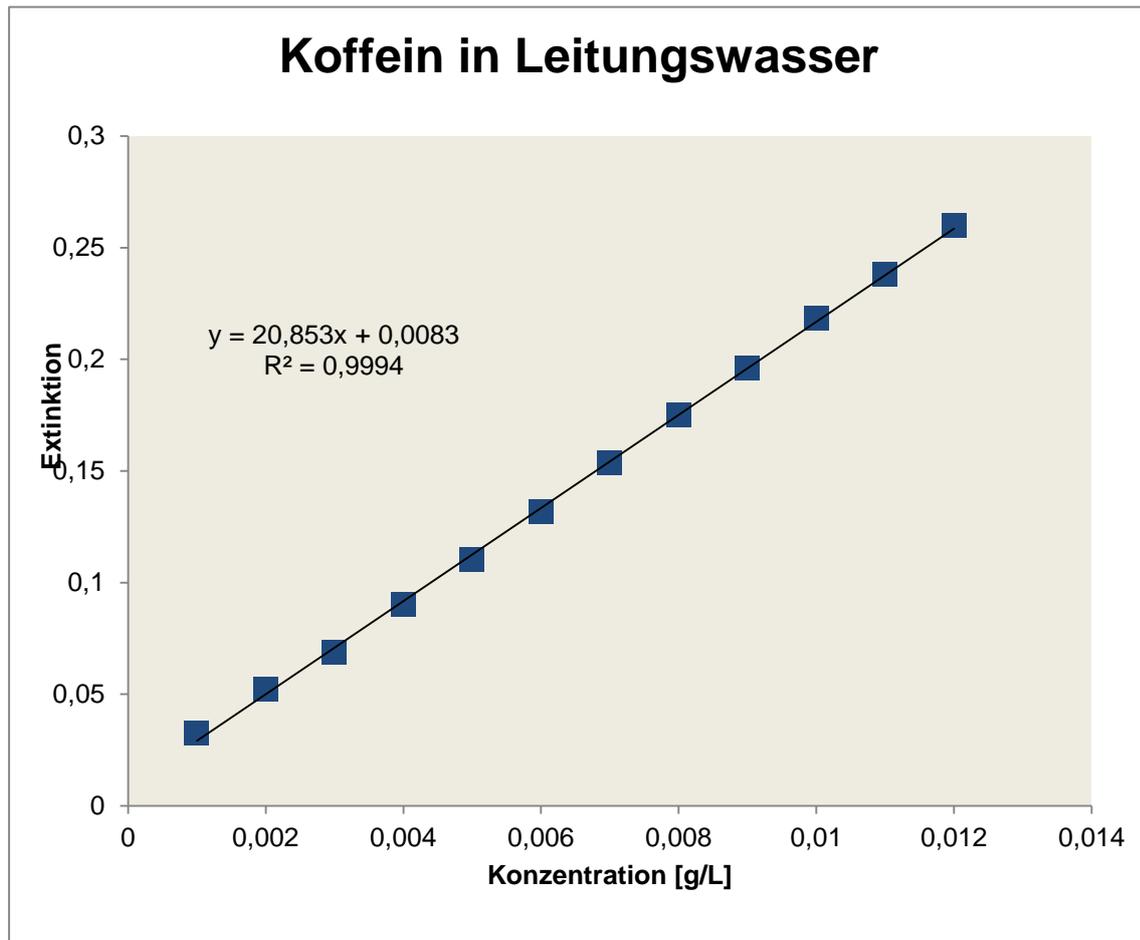
Die Empfindlichkeit  $E(x_i)$  verringert sich mit Gehaltszunahme des Tannins. Im Mittel entspricht ihr Wert der Funktionssteigung b. Dies deutet auf einen linearen Zusammenhang hin. Zur endgültigen Klärung des Sachverhalts wird der Anpassungstest nach Mandel durchgeführt. Beide Reststandardabweichungen unterscheiden sich stark. Ihre Differenz beträgt:  $DS^2 = -741942$  bei einem Freiheitsgrad von  $f=1$ . Der Prüfwert beträgt  $PW = -9$ . Der Faktor ergibt sich aus  $f_1 = 1$ ,  $f_2 = 5 - 3 = 2$ ;  $P = 99\%$  und beträgt  $F(1, 2; 99\%) = 98,50$ . Der errechnete Prüfwert ist somit kleiner als der Tabellenfaktor. Mit der Kalibrierfunktion 2. Grades wird demnach keine signifikant bessere Anpassung erreicht und die Kalibrierfunktion ist linear.

In der nächsten Untersuchung wird Kaliumsorbat in Leitungswasser vermessen:



**Abb. 26:** UV/VIS-Messung von Kaliumsorbit in Leitungswasser, erweiterter Kalibrierbereich

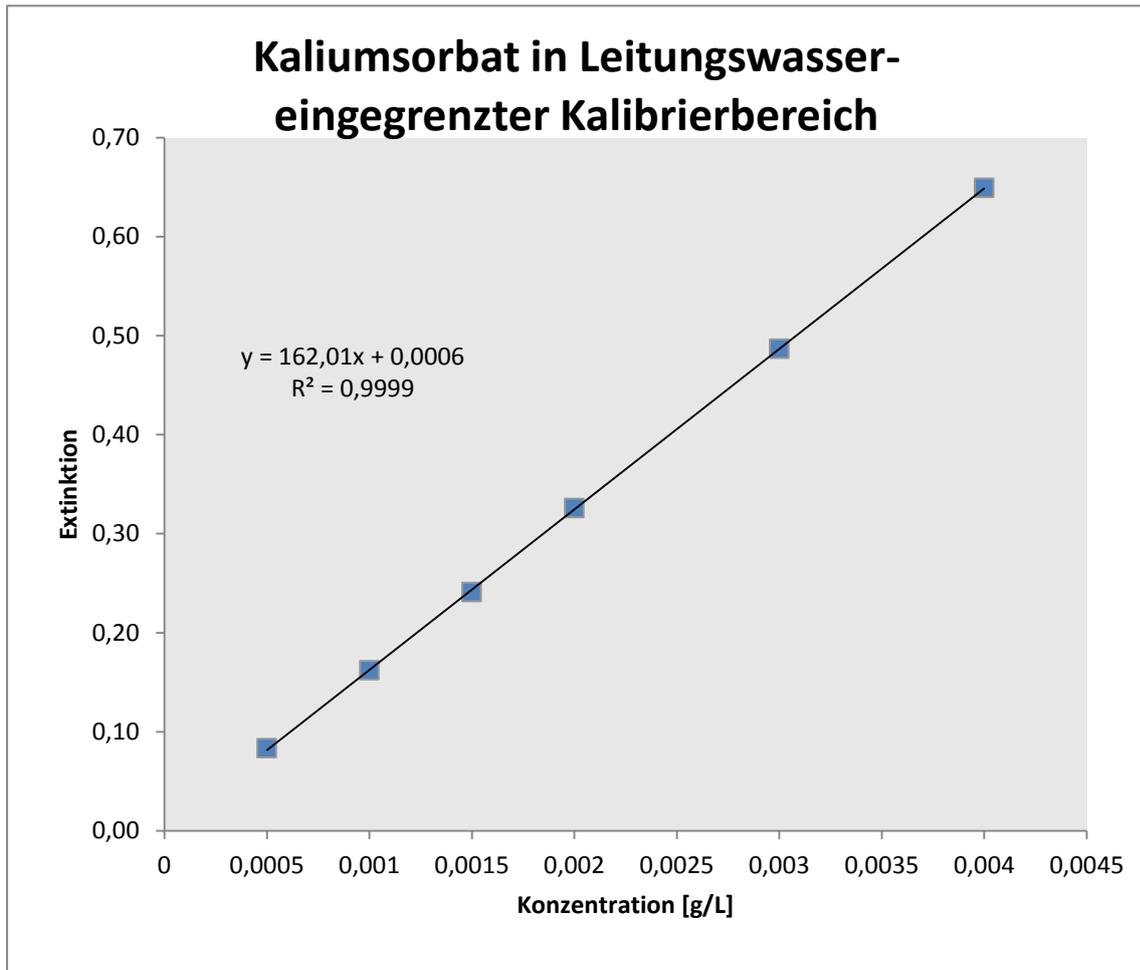
Die Kalibrierung weist mit einem Regressionskoeffizienten von 0,9999 einen linearen Zusammenhang auf. Das Koffein/Leitungswasser-Experiment liefert folgende Graphik:



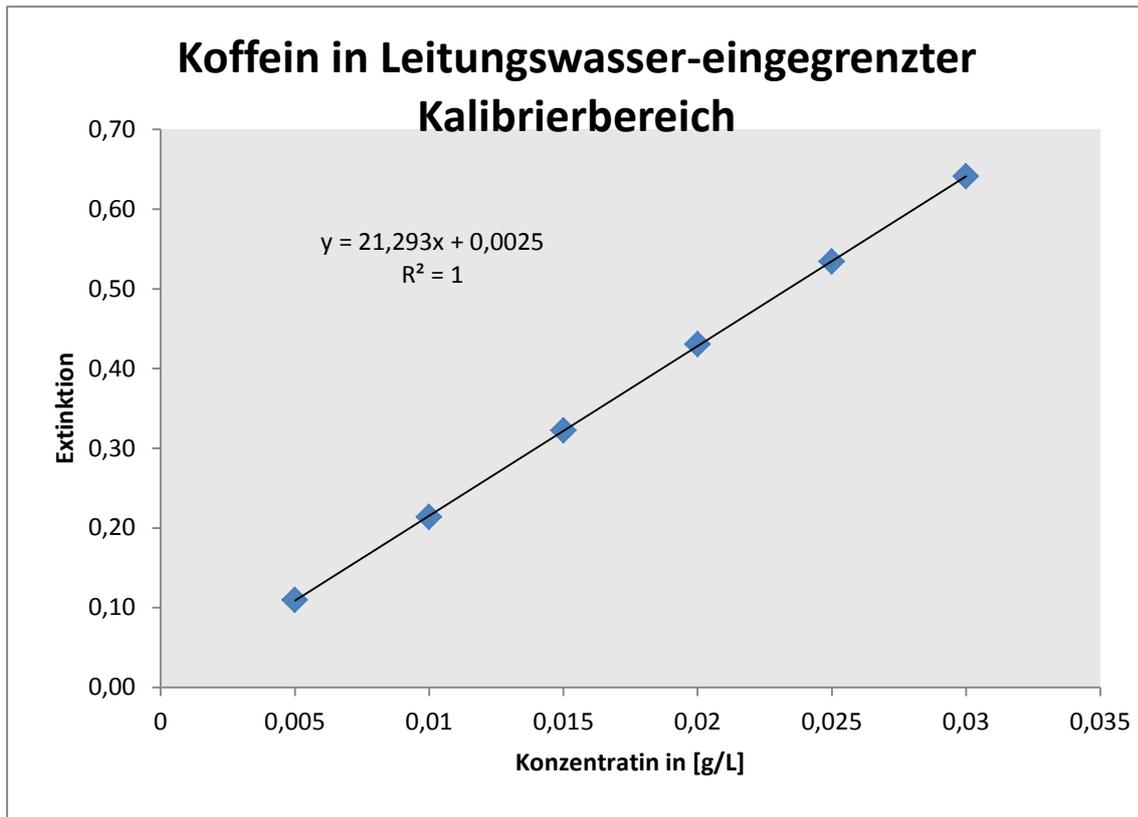
**Abb. 27:** UV/VIS-Messung von Koffein in Leitungswasser, erweiterter Kalibrierbereich

Als Zusammenfassung der Ergebnisse aus den Leitungswasserversuchen, können Kaliumsorbat und Koffein für weitere Versuche gesetzt werden. Das Tannin erweist sich aufgrund seiner chemisch-physikalischen Eigenschaften als ungeeignet für die UV/VIS-Messungen im Bereich von 20E/m. Für alle nachfolgenden Versuche wird Leitungswasser aus dem Labor und Leitungswasser der Messstation Fischerhof als Lösungsmedium eingesetzt. Dies ist eine praktikable Lösung für die Messungen im Feld.

In der weiteren Versuchsfolge wird der Konzentrationsbereich der Analyten Kaliumsorbat und Koffein eingegrenzt. Zur Auswertung und Ergebnisverifizierung ist eine 6-Punkt-Messung ausreichend, wie nachfolgende Graphiken belegen. Die Kaliumsorbat-Messlösungen haben einen Konzentrationsbereich von 0,0005 bis 0,0040g/l. Koffein wird im Bereich von 0,005 bis 0,030g/l angesetzt.



**Abb. 28:** UV/VIS-Messung von Kaliumsorbat in Leitungswasser, eingegrenzter Kalibrierbereich



**Abb. 29:** UV/VIS-Messung von Koffein in Leitungswasser, eingegrenzter Kalibrierbereich

Als abschließendes Experiment im Laborbereich wird die Extinktion der unterschiedlichen Konzentrationen mit Leitungswasser aus der Messstation Fischerhof gemessen. Dazu wird das Leitungswasser aus der Messstation in Kanistern ins Labor transportiert und mit diesem die bekannten Konzentrationen angesetzt, gemessen und ausgewertet. Kaliumsorbat (Abbildung 30) und Koffein (Abbildung 31) im Leitungswasser der Messstation Fischerhof zeigen folgendes Verhalten:

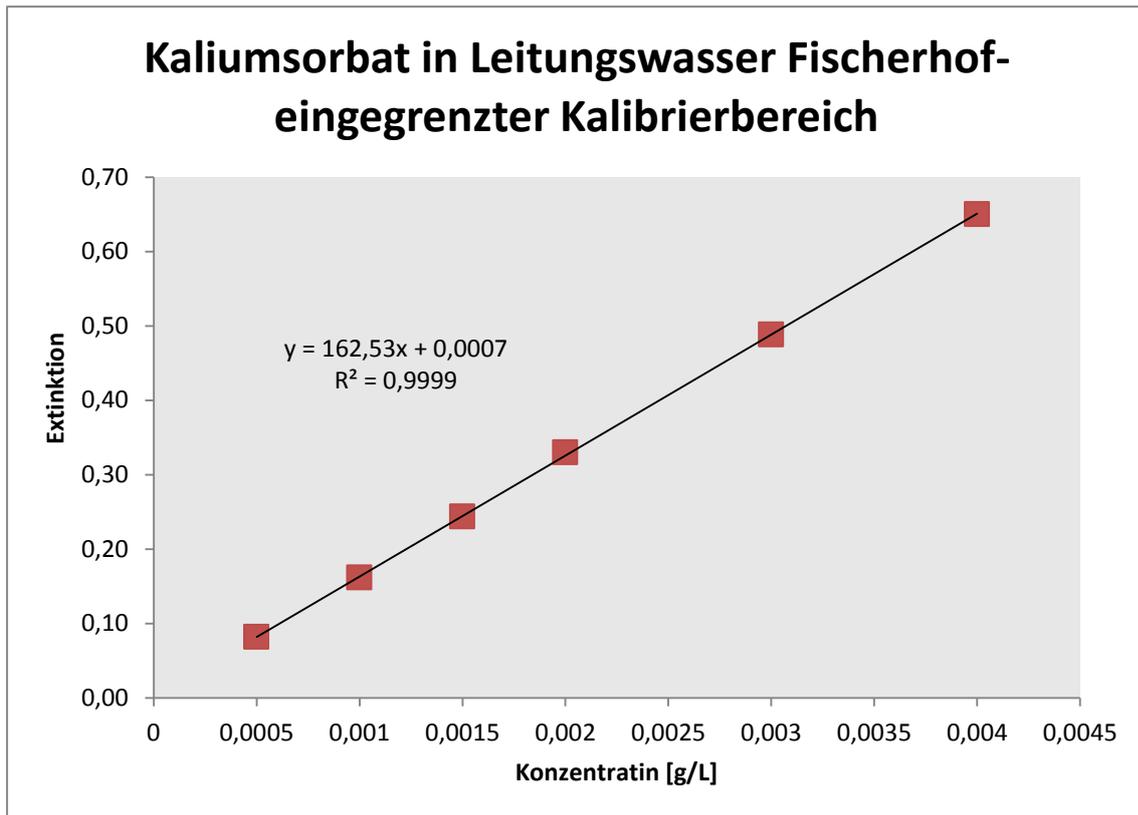


Abb. 30: UV/VIS-Messung von Kaliumsorbat in Leitungswasser Fischerhof, eingegrenzter Kalibrierbereich

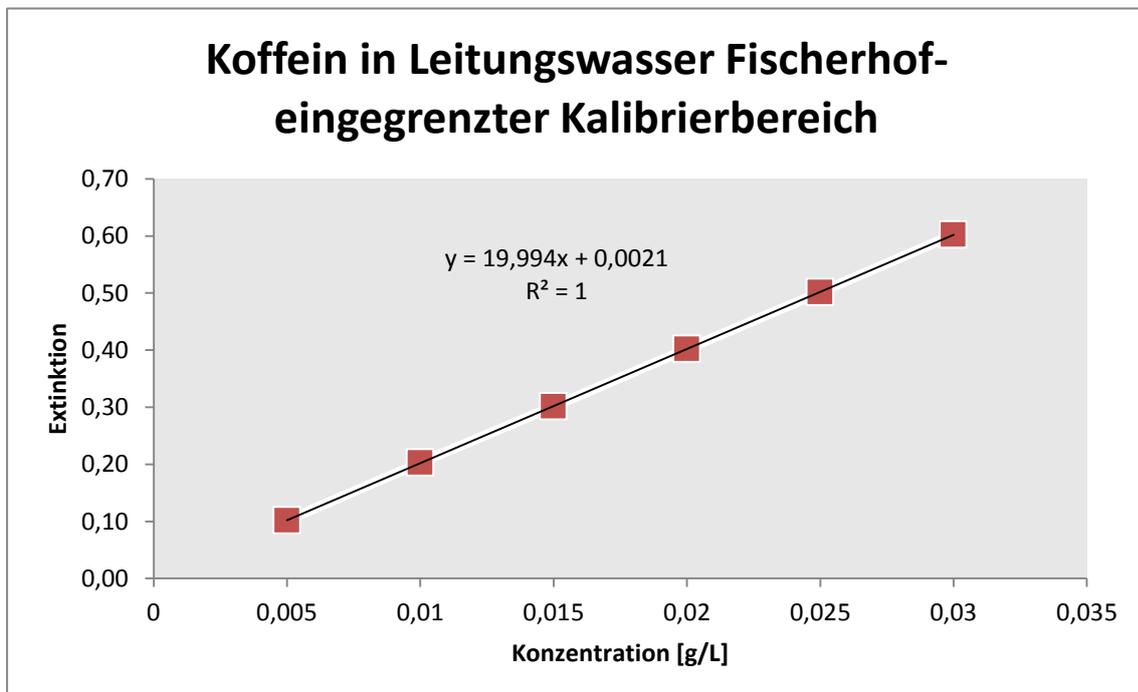


Abb. 31: UV/VIS-Messung von Koffein in Leitungswasser Fischerhof, eingegrenzter Kalibrierbereich

Vergleich verschiedener Kalibriersubstanzen für die kontinuierliche Messung organischer Kohlenstoffbelastung mittels UV-Sonde in Hamburger Fließgewässern

Beide Versuche weisen mit einem Regressionskoeffizienten 1 bzw. 0,9999 einen proportionalen Zusammenhang auf. Eine Gegenüberstellung der Ergebnisse der UV-Messungen Leitungswasser/Wasser der Messstation ist hier dargestellt:

**Tab. 9:** Gegenüberstellung der UV-Absorptionen von Kaliumsorbat

| Konzentration [g/l] | Mittelwert; Leitungswasser Labor | Mittelwert; Leitungswasser Fischerhof |
|---------------------|----------------------------------|---------------------------------------|
| 0,0005              | 0,0834                           | 0,0819                                |
| 0,0010              | 0,1620                           | 0,1615                                |
| 0,0015              | 0,2410                           | 0,2437                                |
| 0,0020              | 0,3257                           | 0,3296                                |
| 0,0030              | 0,4865                           | 0,4880                                |
| 0,0040              | 0,6491                           | 0,6499                                |

**Tab. 10:** Gegenüberstellung der UV-Absorptionen von Koffein

| Konzentration [g/l] | Mittelwert; Leitungswasser Labor | Mittelwert; Leitungswasser Fischerhof |
|---------------------|----------------------------------|---------------------------------------|
| 0,005               | 0,1095                           | 0,1018                                |
| 0,010               | 0,2136                           | 0,2029                                |
| 0,015               | 0,3222                           | 0,3014                                |
| 0,020               | 0,4303                           | 0,4022                                |
| 0,025               | 0,5340                           | 0,5017                                |
| 0,030               | 0,6399                           | 0,6021                                |

Die Unterschiede zwischen den Werten sind gering. Sowohl Kaliumsorbat als auch Koffein können im Leitungswasser der Messstation gelöst und vermessen werden. Die UV-Extinktion des Lösungsmediums (Blindwert) muss in der Ergebnisauswertung berücksichtigt werden.

## 5.2. Feldmessungen

### 5.2.1. Ein-Punkt-Sondenmessung

In der Messstation wird im ersten Schritt eine Einzelmessung der Messsonde bei 254nm mit beiden Analyten durchgeführt. Die Arbeitslösung des Kaliumsorbat hat eine Konzentration von 0,0015g/l, die des Koffeins 0,01g/l. Die Vermessung des Koffeins erfolgt zuerst und ergibt folgende Ergebnisse:

Tab. 11: Ergebnisse der Ein-Punkt-Sondenmessung des Koffeins

| Zeit     | Absorptionskoeffizient [ $m^{-1}$ ] |
|----------|-------------------------------------|
| 10:10:00 | 20,62                               |
| 10:10:30 | 20,85                               |
| 10:11:00 | 20,87                               |
| 10:11:30 | 20,90                               |
| 10:12:00 | 20,91                               |
| 10:12:30 | 20,88                               |
| 10:13:00 | 20,83                               |
| 10:13:30 | 20,75                               |
| 10:14:00 | 20,71                               |
| 10:14:30 | 20,71                               |
| 10:15:00 | 20,71                               |
| 10:15:30 | 20,69                               |
| 10:16:00 | 20,73                               |
| 10:16:30 | 20,74                               |
| 10:17:00 | 20,76                               |
| 10:17:30 | 20,74                               |
| 10:18:00 | 20,74                               |
| 10:18:30 | 20,73                               |
| 10:19:00 | 20,76                               |
| 10:19:30 | 20,77                               |
| 10:20:00 | 20,78                               |
| 10:20:30 | 20,76                               |
| 10:21:00 | 20,76                               |
| 10:21:30 | 20,74                               |
| 10:22:00 | 20,72                               |
| 10:22:30 | 20,72                               |

Vergleich verschiedener Kalibriersubstanzen für die kontinuierliche Messung organischer Kohlenstoffbelastung mittels UV-Sonde in Hamburger Fließgewässern

|          |       |
|----------|-------|
| 10:23:00 | 20,74 |
| 10:23:30 | 20,74 |
| 10:24:00 | 20,75 |
| 10:24:30 | 20,75 |
| 10:25:00 | 20,75 |
| 10:25:30 | 20,76 |
| 10:26:00 | 20,76 |
| 10:26:30 | 20,77 |
| 10:27:00 | 20,75 |
| 10:27:30 | 20,77 |
| 10:28:00 | 20,78 |
| 10:28:30 | 20,79 |
| 10:29:00 | 20,77 |
| 10:29:30 | 20,76 |
| 10:30:00 | 20,80 |
| 10:30:30 | 20,80 |
| 10:31:00 | 20,79 |
| 10:31:30 | 20,73 |
| 10:32:00 | 20,78 |
| 10:32:30 | 20,81 |
| 10:33:00 | 20,87 |

Der arithmetische Mittelwert beträgt  $20,77 \text{ m}^{-1}$ . Zur vollständigen Angabe eines empirisch ermittelten Ergebnisses müssen Fehlerfaktoren der einzelnen Messschritte miteinberechnet werden. Hierfür werden die einzelnen Standardunsicherheiten zu einer kombinierten addiert.

Die Fehlerfaktoren der einzelnen Gerätschaften sind wie folgt definiert:

**Feinwaage:** Die Verkehrsfehlergrenze beträgt 0,001g. Hier liegt im unteren Wägebereich von 0,01 bis 50g ein absoluter Wägefehler von 1e vor. Das bedeutet, zwischen der Mindestlast von 0,01 bis 50g ist mit einem Wägefehler von 0,001g zu rechnen.

**Feinwaage:**  $\pm 0,001\text{g}$

**Messkolben 1000 ml:**  $\pm 0,4\text{ml}$

**Messkolben 100 ml:**  $\pm 0,10\text{ml}$

**Messkolben 5000 ml:**  $\pm 1,2\text{ml}$

**Messsonde Hach-Lange, SAK 254 mit einem Messbereich von 0,1 bis 600m<sup>-1</sup>: 0,8m<sup>-1</sup>**

- Der Gehalt an Koffein beträgt laut Packungsbeilage 98,5-101,5%. Im Mittel ergibt das einen Wert von 100%. Die Standardunsicherheit ist somit  $U(G) = \frac{0}{\sqrt{3}} = 0$
- Die Standardunsicherheit der Feinwaage ergibt sich aus  $U(m) = \frac{0,001}{\sqrt{3}} = 0,00058g$

Die Messkolben gliedern sich in folgenden Ergebnissen:

- **1000ml Messkolben:**  $\frac{0,4}{\sqrt{6}} = 0,16ml$ ; nach Literaturangaben wird die Standardunsicherheit der Wiederholbarkeit angegeben mit 0,02ml; die Temperaturschwankungen im Labor betragen  $\pm 4^{\circ}C$  und der Temperatúrausdehnungskoeffizient von Wasser beträgt  $2,1 \cdot 10^{-4}$  die Volumenänderung ergibt sich somit aus  $1000 \cdot 4 \cdot 2,1 \cdot 10^{-4}$  zu 0,84ml.  
 $\frac{0,84}{\sqrt{3}} = 0,48ml$   
 $U(V1000) = \sqrt{0,16^2} + \sqrt{0,02^2} + \sqrt{0,48^2} = 0,66ml$  [44]
- **100ml Messkolben:**  $\frac{0,1}{\sqrt{6}} = 0,04ml$ ; nach Literaturangaben wird die Standardunsicherheit der Wiederholbarkeit angegeben mit 0,02ml; die Temperaturschwankungen im Labor betragen  $\pm 4^{\circ}C$  und der Temperatúrausdehnungskoeffizient von Wasser beträgt  $2,1 \cdot 10^{-4}$ , die Volumenänderung ergibt sich somit aus  $100 \cdot 4 \cdot 2,1 \cdot 10^{-4}$  zu 0,084ml.  
 $\frac{0,084}{\sqrt{3}} = 0,048ml$ ;  $U(V100) = \sqrt{0,04^2} + \sqrt{0,02^2} + \sqrt{0,048^2} = 0,108ml$  [44]
- **5000ml Messkolben:**  $\frac{1,2}{\sqrt{6}} = 0,49ml$ ; nach Literaturangaben wird die Standardunsicherheit der Wiederholbarkeit angegeben mit 0,02ml; die Temperaturschwankungen im Labor betragen  $\pm 4^{\circ}C$  und der Temperatúrausdehnungskoeffizient von Wasser beträgt  $2,1 \cdot 10^{-4}$ , die Volumenänderung ergibt sich somit aus  $5000 \cdot 4 \cdot 2,1 \cdot 10^{-4}$  zu 4,2ml.  $\frac{4,2}{\sqrt{3}} = 2,42ml$ ,  $U(V5000) = \sqrt{0,49^2} + \sqrt{0,02^2} + \sqrt{2,42^2} = 2,93ml$  [44]
- Die Standardunsicherheit der Messsonde beträgt:  $U(s) = \frac{0,8}{\sqrt{3}} = 0,46 m^{-1}$

Vergleich verschiedener Kalibriersubstanzen für die kontinuierliche Messung organischer Kohlenstoffbelastung mittels UV-Sonde in Hamburger Fließgewässern

Tab. 12: Zusammenfassung der Standardunsicherheiten der Koffeinemessung

| Gerät      | Wert, x               | Standardunsicherheit, U | relative Standardunsicherheit, U/x |
|------------|-----------------------|-------------------------|------------------------------------|
| Gehalt     | 1,00                  | 0                       | 0                                  |
| Feinwaage  | 0,5g                  | 0,00058g                | 0,00116g                           |
| Messkolben | 1000ml                | 0,660ml                 | 0,00066ml                          |
| Messkolben | 100ml                 | 0,108ml                 | 0,00108ml                          |
| Messkolben | 5000ml                | 2,93ml                  | 0,000586ml                         |
| Sonde      | 20,768m <sup>-1</sup> | 0,46m <sup>-1</sup>     | 0,0221m <sup>-1</sup>              |

Die kombinierte Standardunsicherheit beträgt:

$$\frac{U(E)}{E} = \sqrt{\frac{U(G)^2}{G^2} + \frac{U(m)^2}{m^2} + \frac{U(1000)^2}{V^2} + \frac{U(V100)^2}{V^2} + \frac{U(V5000)^2}{V^2} + \frac{U(S)^2}{S^2}}$$

$$U(E) = 20,77\text{m}^{-1} \cdot 0 + 0,00116 + 0,00066 + 0,00108 + 0,000586 + 0,0221$$

$$\underline{U(E) = 0,53\text{m}^{-1}}$$

Die vollständige Ergebnisangabe lautet:

$$\underline{E = 20,77 \pm 0,53\text{m}^{-1}}$$

Danach erfolgt die Messung des Kaliumsorbat:

Vergleich verschiedener Kalibriersubstanzen für die kontinuierliche Messung organischer Kohlenstoffbelastung mittels UV-Sonde in Hamburger Fließgewässern

**Tab. 13:** Ergebnisse der Ein-Punkt-Sondenmessung des Kaliumsorbat

| Zeit     | Absorptionskoeffizient [ $m^{-1}$ ] |
|----------|-------------------------------------|
| 10:38:00 | 23,14                               |
| 10:38:30 | 23,15                               |
| 10:39:00 | 23,16                               |
| 10:39:30 | 23,15                               |
| 10:40:00 | 23,12                               |
| 10:40:30 | 23,13                               |
| 10:41:00 | 23,14                               |
| 10:41:30 | 23,14                               |
| 10:42:00 | 23,14                               |
| 10:42:30 | 23,13                               |
| 10:43:00 | 23,15                               |
| 10:43:30 | 23,15                               |
| 10:44:00 | 23,14                               |
| 10:44:30 | 23,12                               |
| 10:45:00 | 23,16                               |
| 10:45:30 | 23,17                               |
| 10:46:00 | 23,21                               |
| 10:46:30 | 23,19                               |
| 10:47:00 | 23,21                               |
| 10:47:30 | 23,18                               |
| 10:48:00 | 23,16                               |
| 10:48:30 | 23,15                               |
| 10:49:00 | 23,14                               |
| 10:49:30 | 23,14                               |
| 10:50:00 | 23,13                               |
| 10:50:30 | 23,14                               |
| 10:51:00 | 23,14                               |
| 10:51:30 | 23,16                               |
| 10:52:00 | 23,15                               |
| 10:52:30 | 23,18                               |
| 10:53:00 | 23,16                               |
| 10:53:30 | 23,16                               |

Vergleich verschiedener Kalibriersubstanzen für die kontinuierliche Messung organischer Kohlenstoffbelastung mittels UV-Sonde in Hamburger Fließgewässern

|          |       |
|----------|-------|
| 10:54:00 | 23,14 |
| 10:54:30 | 23,13 |
| 10:55:00 | 23,13 |
| 10:55:30 | 23,13 |
| 10:56:00 | 23,13 |
| 10:56:30 | 23,15 |
| 10:57:00 | 23,16 |
| 10:57:30 | 23,16 |
| 10:58:00 | 23,15 |
| 10:58:30 | 23,13 |
| 10:59:00 | 23,11 |

Der Mittelwert beträgt  $23,15\text{m}^{-1}$ . Auch hier erfolgt eine Fehlerrechnung wie beim vorangegangenen Koffeinversuch:

- Der Gehalt an Kaliumsorbat beträgt 85%; der Fehler beträgt 0,15 und die Standardunsicherheit ist somit  $U(G) = \frac{0,15}{\sqrt{3}} = 0,09\text{g}$

Die einzelnen Standardunsicherheiten betragen:

Tab. 14: Zusammenfassung der Standardunsicherheiten der Kaliumsorbatmessung

| Gerät      | Wert, x               | Standardunsicherheit, U | relative Standardunsicherheit, U/x |
|------------|-----------------------|-------------------------|------------------------------------|
| Gehalt     | 0,85                  | 0,09                    | 0,106g                             |
| Feinwaage  | 0,075g                | 0,00058g                | 0,0077g                            |
| Messkolben | 1000ml                | 0,66ml                  | 0,00066ml                          |
| Messkolben | 100ml                 | 0,108ml                 | 0,00108ml                          |
| Messkolben | 5000ml                | 2,93ml                  | 0,000586ml                         |
| Sonde      | $23,149\text{m}^{-1}$ | $0,46\text{m}^{-1}$     | $0,0199\text{m}^{-1}$              |

$$U(E) = 23,15 \text{ m}^{-1} \cdot 0,106 + 0,0077 + 0,00066 + 0,00108 + 0,000586 + 0,0199$$

$$U(E) = 3,15 \text{ m}^{-1}$$

Die vollständige Ergebnisangabe lautet:

$$E = 23,15 \pm 3,15\text{m}^{-1}$$

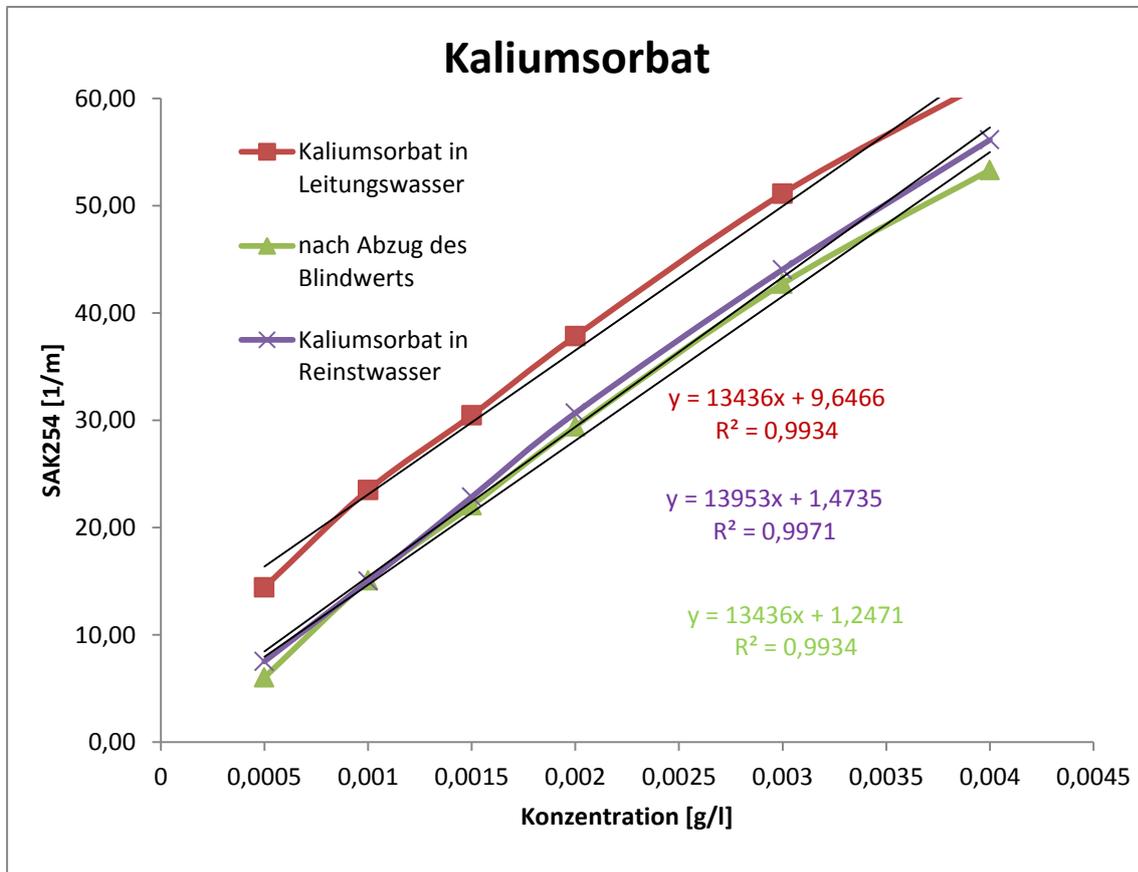
### 5.2.2. Konzentrations-SAK254-Zusammenhang der UV-Sonde

Im folgenden Schritt werden mit beiden Analyten Konzentrationsmessungen an der UV-Sonde durchgeführt. Es handelt sich dabei um jeweils die gleichen Konzentrationen wie im Labor, um eine Vergleichbarkeit zu gewährleisten. Die Substanzen werden in Leitungswasser der Mess-

## Vergleich verschiedener Kalibriersubstanzen für die kontinuierliche Messung organischer Kohlenstoffbelastung mittels UV-Sonde in Hamburger Fließgewässern

station und Reinstwasser gelöst. Bei den Leitungswasserversuchen wird der Blindwert vermessen und von allen Einzelergebnissen abgezogen.

Kaliumsorbat konnte wie folgt graphisch ausgewertet werden:



**Abb. 32:** Graphische Darstellung der SAK254 Messergebnisse von Kaliumsorbat

Die Normalverteilung der Messergebnisse Kaliumsorbat in Leitungswasser ist mit einem Prüf-wert von 2,69 zu 99% gegeben.

Die Darstellung der Koffeinmessungen sieht wie folgt aus:

Vergleich verschiedener Kalibriersubstanzen für die kontinuierliche Messung organischer Kohlenstoffbelastung mittels UV-Sonde in Hamburger Fließgewässern

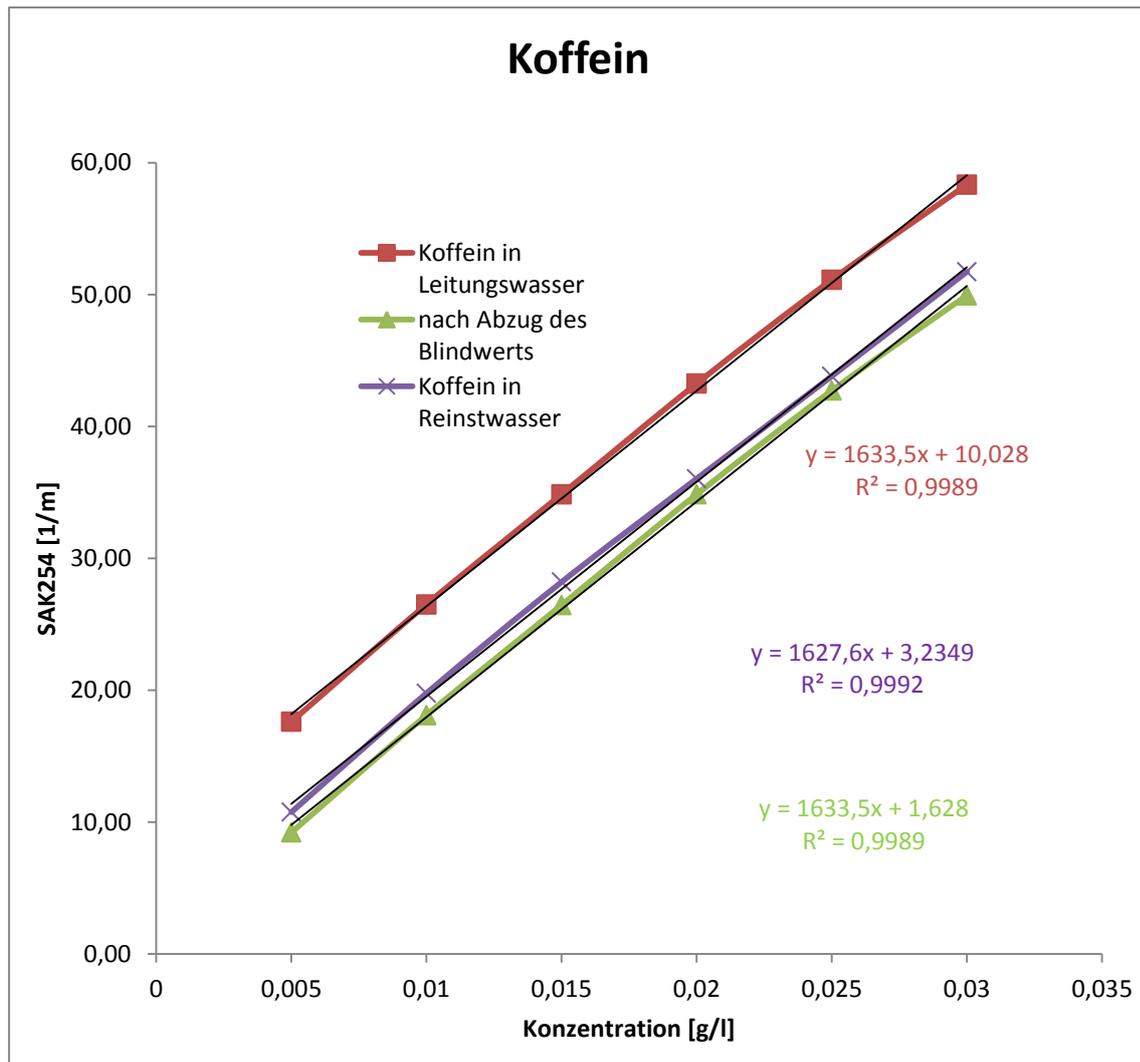


Abb. 33: Graphische Darstellung der SAK254 Messergebnisse von Koffein

Auch der Prüfwert der Leitungswasser/Koffeinmessung befindet sich nach der Auswertung mit dem Schnelltest nach David innerhalb der unteren und oberen Schranken. Es kann von einer Normalverteilung der Messergebnisse ausgegangen werden.

In der Abbildung 32 erkennt man eine schwächere Regression des Kaliumsorbat im Vergleich zum Koffein. Das Ergebnis überrascht in Anbetracht der besseren Vergleichswerte während der Laborperiode. Ist es zu einer Fehlersummierung während der Messung gekommen, die sich auf die Ergebnisse ausgewirkt hat? Stellt man Labor- und Feldversuche nebeneinander, dann könnte man zu dieser Schlussfolgerung kommen:

Vergleich verschiedener Kalibriersubstanzen für die kontinuierliche Messung organischer Kohlenstoffbelastung mittels UV-Sonde in Hamburger Fließgewässern

**Tab. 15:** Gegenüberstellung von Labor- und Feldmessungen des Kaliumsorbat, Mittelwerte

| Konzentration<br>[g/l] | Labormessung<br>[m <sup>-1</sup> ] | Feldmessung [m <sup>-1</sup> ] nach Abzug<br>des Blindwerts | Feldmessung [m <sup>-1</sup> ] in<br>Reinstwasser |
|------------------------|------------------------------------|---|---|
| 0,0005                 | 8,34                               | 6,04  | 7,53  |
| 0,0010                 | 16,20                              | 15,10   | 15,01   |
| 0,0015                 | 24,10                              | 22,08   | 22,86   |
| 0,0020                 | 32,57                              | 29,44   | 30,69   |
| 0,0030                 | 48,65                              | 42,74   | 44,05   |
| 0,0040                 | 64,91                              | 53,33   | 56,14   |

**Tab. 16:** Gegenüberstellung von Labor- und Feldmessungen des Koffeins, Mittelwerte

| Konzentration<br>[g/l] | Labormessung<br>[m <sup>-1</sup> ] | Feldmessung [m <sup>-1</sup> ] nach Abzug<br>des Blindwerts | Feldmessung [m <sup>-1</sup> ] in<br>Reinstwasser |
|------------------------|------------------------------------|---|---|
| 0,005                  | 10,95                              | 9,21  | 10,75   |
| 0,010                  | 21,36                              | 18,11   | 19,77   |
| 0,015                  | 32,22                              | 26,46   | 28,21   |
| 0,020                  | 43,04                              | 34,85   | 36,04   |
| 0,025                  | 53,39                              | 42,72   | 43,81   |
| 0,030                  | 64,09                              | 49,94   | 51,73   |

Im direkten Vergleich zwischen Labor- und Feldmessungen kommt es zu einem Extinktions-einbruch, der sich besonders stark in den höheren Konzentrationen widerspiegelt. Der Einfluss der Fehler nimmt demzufolge zu, wie folgende Graphiken veranschaulichen sollen:

Vergleich verschiedener Kalibriersubstanzen für die kontinuierliche Messung organischer Kohlenstoffbelastung mittels UV-Sonde in Hamburger Fließgewässern

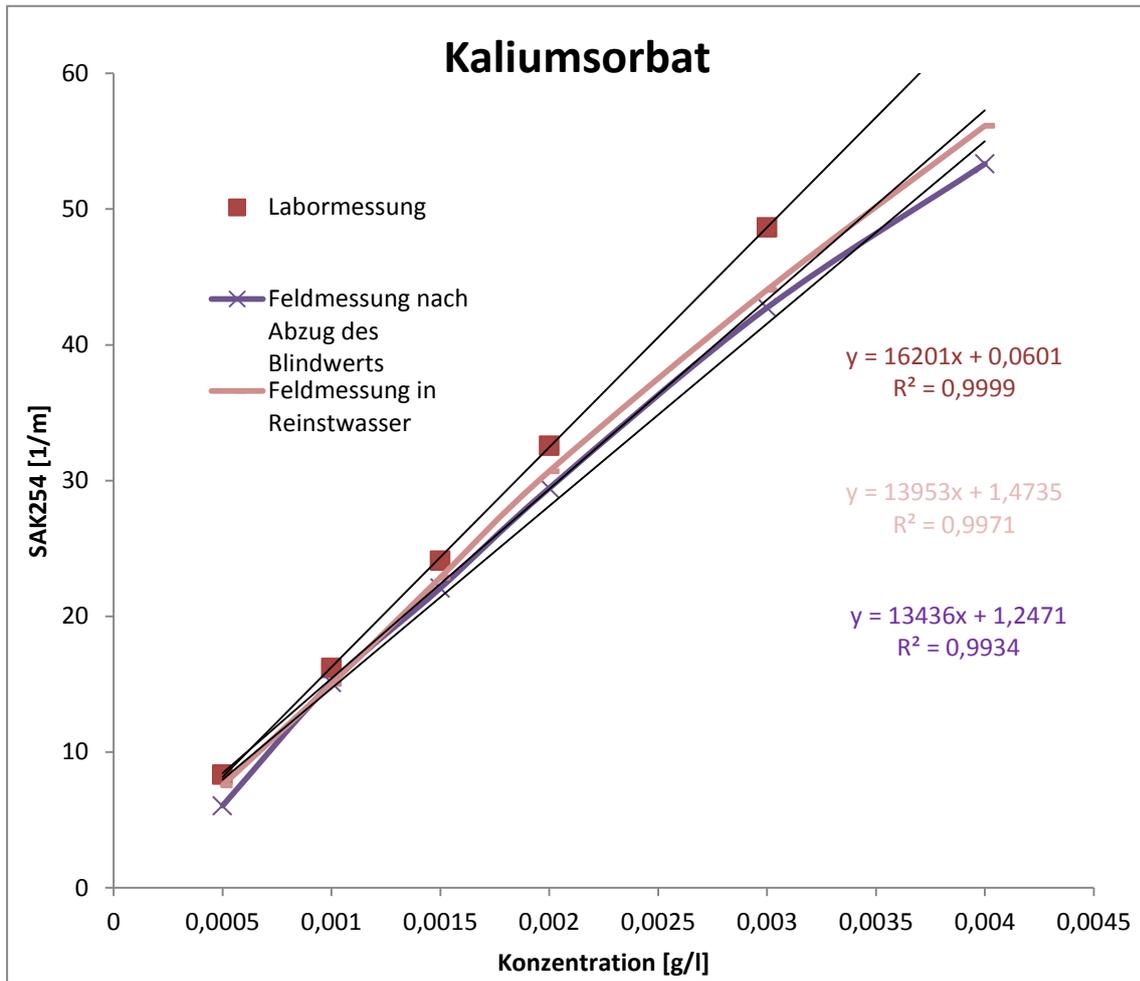


Abb. 34: Graphische Darstellung -Gegenüberstellung Labor- und Feldversuche des Kaliumsorbat-

Vergleich verschiedener Kalibriersubstanzen für die kontinuierliche Messung organischer Kohlenstoffbelastung mittels UV-Sonde in Hamburger Fließgewässern

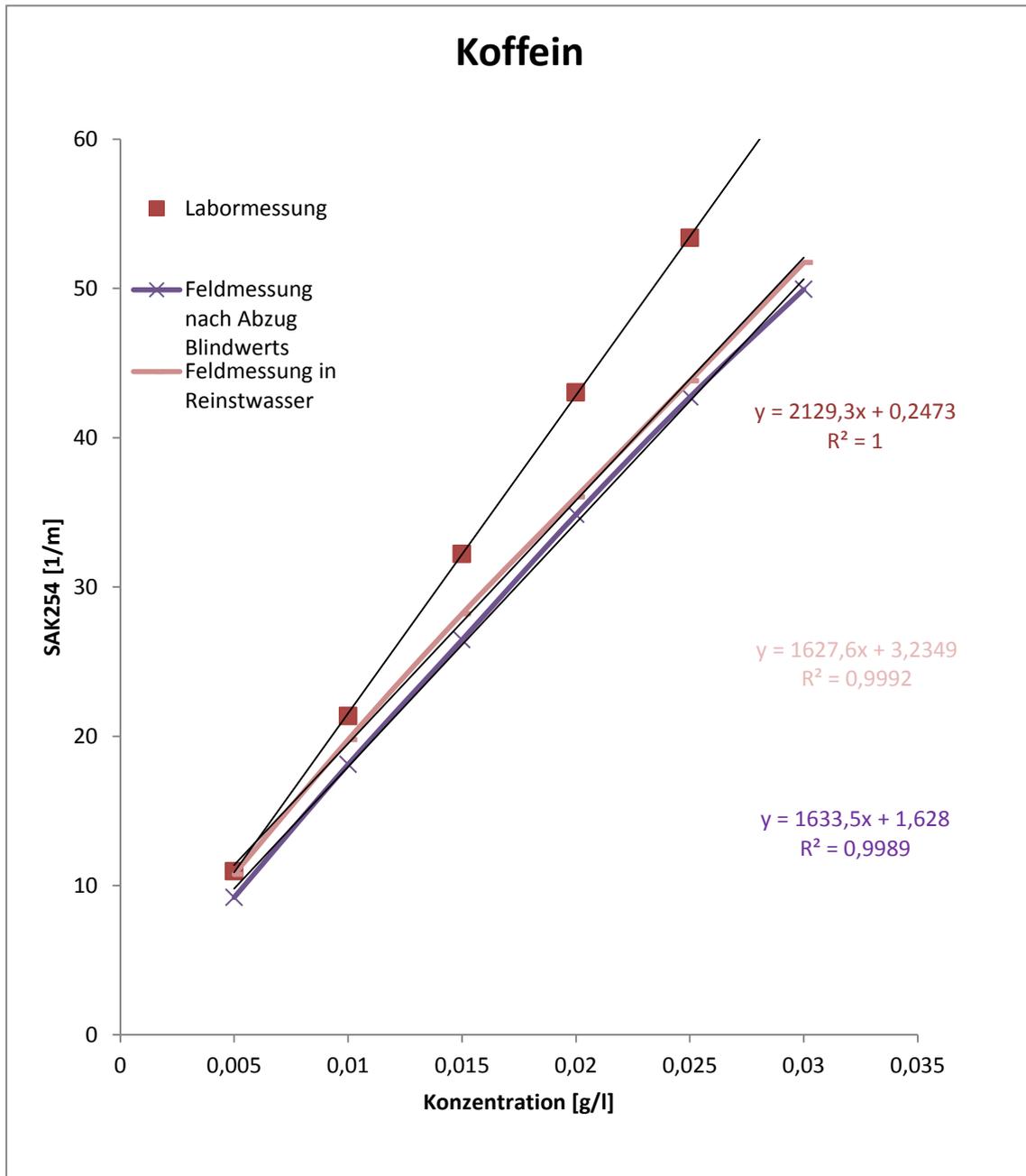


Abb. 35: Graphische Darstellung -Gegenüberstellung Labor- und Feldversuche des Koffeins-

Die Schlussfolgerung aus diesen Beobachtungen ist, dass ein Arbeiten unter Laborbedingungen in den Messstationen schwerer zu gestalten ist. Da sämtliche Laborgerätschaften in die Messstation transportiert wurden, stand für alle Rückverdünnungen der Arbeitslösungen nur ein 5000ml Messkolben zur Verfügung. Kaliumsorbat wurde nach dem Koffein vermessen. Da der Kolben aufgrund vorheriger Benutzung noch Feuchtigkeit enthalten hatte, kann es zu Verdünnungsfehlern aufgrund von Kreuzkontamination gekommen sein. Der proportionale Zu-

Vergleich verschiedener Kalibriersubstanzen für die kontinuierliche Messung organischer Kohlenstoffbelastung mittels UV-Sonde in Hamburger Fließgewässern

sammenhang der Kaliumsorbatmessung ist gegeben, dies spiegelt sich auch im Regressionskoeffizienten von  $R^2=0,9934$  wieder. Eine Bestätigung der visuellen Auswertung soll die Prüfung der Linearität ergeben. Hierfür werden, wie bereits angewendet, die Verfahrenskenndaten der Kalibrierfunktionen 1. und 2. Grades berechnet und mit diesen der Anpassungstest nach Mandel durchgeführt. Die Verfahrenskenndaten beider Funktionstypen sind:

$$b = 13436 \text{ 1/m} \cdot (\text{g/l}), a = 9,6466 \text{ m}^{-1}$$

**Tab. 17:** Verfahrenskenndaten der linearen Kalibrierfunktion, Kaliumsorbat in Leitungswasser

| Verfahrenskenndaten                       | Ergebnisse | Einheiten       |
|---|------------|-----------------|
| Reststandardabweichung, $s_{y1}$          | 1,599      | $\text{m}^{-1}$ |
| Verfahrensstandardabweichung, $s_{x0}$    | 0,000119   | g/l             |
| Verfahrensvariationskoeffizient, $V_{x0}$ | 5,95       | %               |

**Tab. 18:** Verfahrenskenndaten der Kalibrierfunktion 2. Grades, Kaliumsorbat in Leitungswasser

| Verfahrenskenndaten    | Ergebnisse  | Einheiten   |
|------------------------|-------------|---|
| $Q_{xx}$               | 0,0000085   | $(\text{g/l})^2$                                  |
| $Q_{xy}$               | 0,114207602 | $(\text{g/l})/\text{m}$                           |
| $Q_x^3$                | 3,850E-08   | $(\text{g/l})^3$                                  |
| $Q_x^4$                | 1,831E-10   | $(\text{g/l})^4$                                  |
| $Q_x^2 y$              | 5,081E-04   | $(\text{g/l})^2/\text{m}$                         |
| a                      | -3757983    | 1/m   |
| b                      | 18233       | $1/\text{m} \cdot (\text{g/l})$                   |
| c                      | -1059079    | $1/\text{m} \cdot (\text{g/l})^2$                 |
| $s_y^2$                | 5314598     | 1/m   |
| $s_{x0}$               | 379,699     | g/l   |
| $V_{x0}$               | 18984942    | %   |
| $E(x_{\text{Mittel}})$ | 13997       | $\text{g} \cdot \text{l} \cdot \text{m}/\text{m}$ |

## Vergleich verschiedener Kalibriersubstanzen für die kontinuierliche Messung organischer Kohlenstoffbelastung mittels UV-Sonde in Hamburger Fließgewässern

Die Empfindlichkeit  $E(x_i)$  verringert sich mit Gehaltszunahme des Kaliumsorbat. Im Mittel entspricht ihr Wert der Funktionssteigung  $b$ . Dies deutet auf einen linearen

Zusammenhang hin. Zur endgültigen Klärung des Sachverhalts wird der Anpassungstest nach Mandel durchgeführt.

Die Differenz beider Reststandardabweichungen beträgt:  $DS^2 = -8,4735 \cdot 10^{13} \text{ 1/m}$  bei einem Freiheitsgrad von  $f = 1$ . Der Prüfwert beträgt  $PW = -3$ . Der Faktor ergibt sich aus  $f_1 = 1$ ,  $f_2 = 5 - 3 = 2$ ;  $P = 99\%$  und beträgt  $F(1, 2; 99\%) = 98,50$ . Der errechnete Prüfwert ist somit kleiner als der Tabellenfaktor. Mit der Kalibrierfunktion 2. Grades wird demnach keine signifikant bessere Anpassung erreicht und die Kalibrierfunktion ist linear.

## 6. Zusammenfassung und Ausblick

Folgende Schlussfolgerungen werden aus den Versuchsreihen gezogen:

Tannin ist aufgrund seiner chemischen Eigenschaften nicht als Kalibrierstandard für die kontinuierliche UV-Messung in der Messstation geeignet. Die Substanz bildet mit Salzen und Ionen des Leitungswassers Komplexe, dadurch erscheint die Lösung deutlich eingetrübt. Die Sättigung erfolgt bei einer Extinktion von circa 20E/m. In diesem Bereich wird die Extinktion des Fließgewässers für gewöhnlich gemessen. Der Wert stellt den normalen Messbereich, ohne Einleitung von organischer Materie dar.

Die Auswertung von Koffein liefert sowohl im Labor- als auch im Feldbereich bedingt vielversprechende Ergebnisse. Das Ansetzen der Stammlösung für die Messsonde in der Station ist aufgrund der hohen Konzentration von 25g/l nicht unproblematisch. Hier muss mit Temperatur und Ultraschall gearbeitet werden, um die vollständige Lösung des Analyten sicherzustellen. Ein Verfahren das fehleranfällig ist. Koffein kann als Referenzsubstanz für die SAK254-Messung nur dann eingesetzt werden, wenn jede neuangeschaffte Charge vor der Routine überprüft wird. Die Substanz liefert bei der Wellenlänge von 254nm nur einen Anstieg und der Peak ist sehr breit.

Mit Kaliumsorbat, das ein Extinktionsmaximum bei 254nm besitzt, ist eine praktikable Handhabung in der Messstation garantiert. Es kommt zu keinerlei chemischer Reaktion mit dem Leitungswasser aus Fischerhof und die hohe Wasserlöslichkeit und Ungiftigkeit gegenüber Mensch und Natur spricht ebenfalls für den Einsatz in der Routine. Als Konservierungsstoff, ist eine lange Haltbarkeit der Stammlösung anzunehmen.

Zukünftige Wartungsarbeiten für die SAK254-Messung in den Stationen könnten wie folgt aussehen:

Vergleich verschiedener Kalibriersubstanzen für die kontinuierliche Messung organischer Kohlenstoffbelastung mittels UV-Sonde in Hamburger Fließgewässern

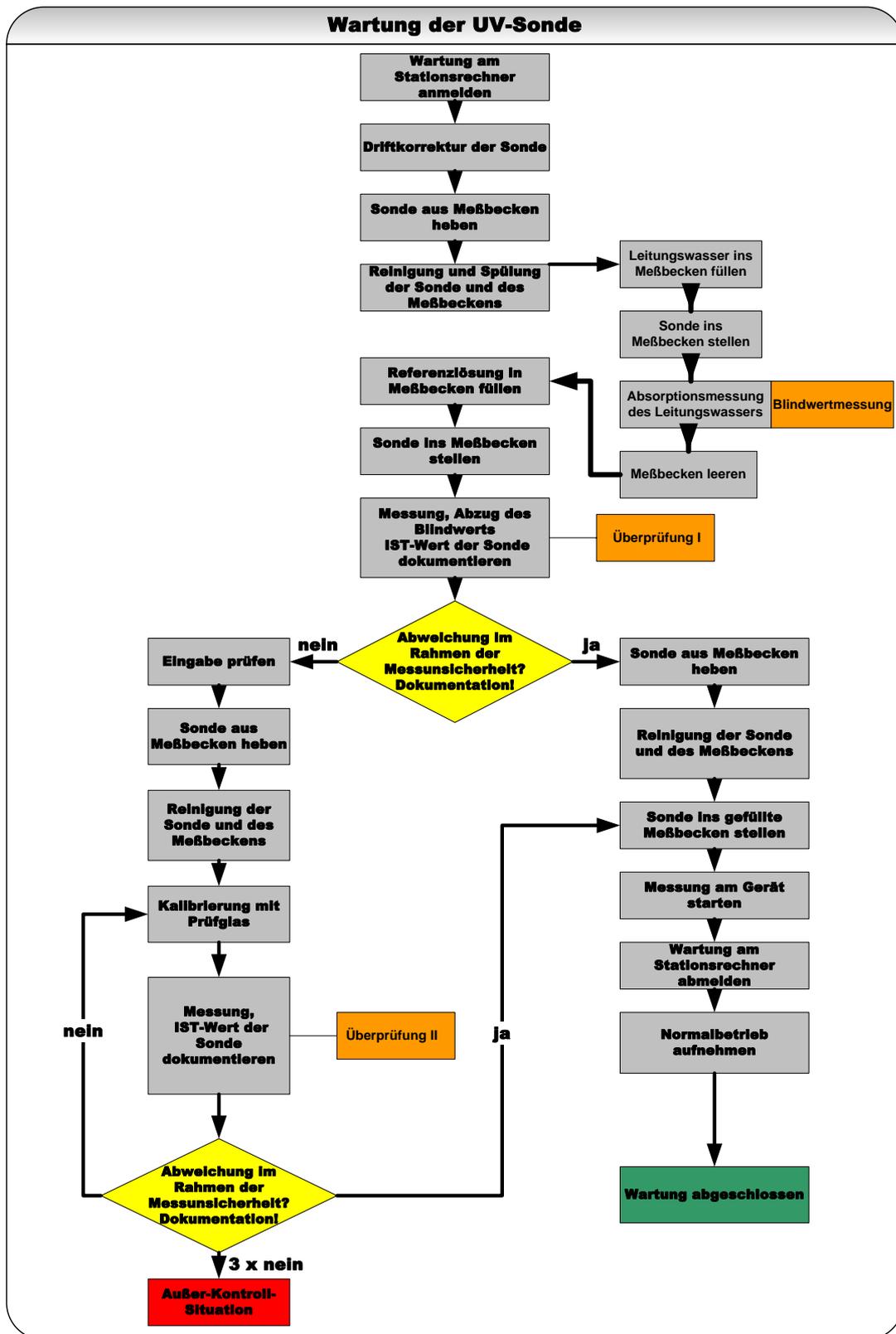


Abb. 36: Wartungsvorgang der UV-Sonde in den Messstationen

# Anhang

## Tabellenverzeichnis

|   |       |
|---|-------|
| <b>TAB. A1:</b> STABILITÄTSMESSUNGEN DER EXTINKTION DER ANALYTEN TANNIN,<br>KALIUMSORBAT UND KOFFEIN  | X     |
| <b>TAB. A2:</b> ERGEBNISSE DER UV/VIS-MESSUNGEN VON TANNIN, ERWEITERTE KALIBRIERUNG<br>IN REINSTWASSER  | XI    |
| <b>TAB. A3:</b> ERGEBNISSE DER UV/VIS-MESSUNGEN VON KALIUMSORBAT, ERWEITERTE<br>KALIBRIERUNG IN REINSTWASSER                                      | XII   |
| <b>TAB. A4:</b> ERGEBNISSE DER UV/VIS-MESSUNGEN VON KOFFEIN, ERWEITERTE KALIBRIERUNG<br>IN REINSTWASSER   | XIII  |
| <b>TAB. A5:</b> ERGEBNISSE DER UV/VIS-MESSUNGEN VON TANNIN, ERWEITERTE KALIBRIERUNG<br>IN LEITUNGSWASSER  | XIV   |
| <b>TAB. A5.1:</b> ZWISCHENERGEBNISSE FÜR DIE VERFAHRENSKENNDATEN DES<br>KALIBRIERFUNKTIONSTYPS 1. GRADES, TANNIN IN LEITUNGSWASSER                | XV    |
| <b>TAB. A5.2:</b> ZWISCHENERGEBNISSE FÜR DIE VERFAHRENSKENNDATEN DES<br>KALIBRIERFUNKTIONSTYPS 2. GRADES, TANNIN IN LEITUNGSWASSER                | XVI   |
| <b>TAB. A6:</b> ERGEBNISSE DER UV/VIS-MESSUNGEN VON KALIUMSORBAT, ERWEITERTE<br>KALIBRIERUNG IN LEITUNGSWASSER                                    | XVII  |
| <b>TAB. A7:</b> ERGEBNISSE DER UV/VIS-MESSUNGEN VON KOFFEIN, ERWEITERTE KALIBRIERUNG<br>IN LEITUNGSWASSER   | XVIII |
| <b>TAB. A8:</b> ERGEBNISSE DER UV/VIS-MESSUNGEN VON KALIUMSORBAT, EINGEGRENZTER<br>KALIBRIERBEREICH IN LEITUNGSWASSER                             | XIX   |
| <b>TAB. A9:</b> ERGEBNISSE DER UV/VIS-MESSUNGEN VON KOFFEIN, EINGEGRENZTER<br>KALIBRIERBEREICH IN LEITUNGSWASSER                                  | XIX   |
| <b>TAB. A10:</b> ERGEBNISSE DER UV/VIS-MESSUNGEN VON KALIUMSORBAT, EINGEGRENZTER<br>KALIBRIERBEREICH IN LEITUNGSWASSER DER MESSSTATION FISCHERHOF | XX    |
| <b>TAB. A11:</b> ERGEBNISSE DER UV/VIS-MESSUNGEN VON KOFFEIN, EINGEGRENZTER<br>KALIBRIERBEREICH IN LEITUNGSWASSER DER MESSSTATION FISCHERHOF      | XX    |

|   |       |
|---|-------|
| <b>TAB. A12:</b> ERGEBNISSE DER UV/VIS-MESSUNGEN MIT DER SONDE VON KALIUMSORBAT IN<br>LEITUNGSWASSER                                      | XXI   |
| <b>TAB. A13:</b> BLINDWERT DES LEITUNGSWASSERS  | XXI   |
| <b>TAB. A14:</b> ERGEBNISSE DER TABELLE A12, NACH ABZUG DES BLINDWERTS  | XXI   |
| <b>TAB. A15:</b> ERGEBNISSE DER UV/VIS-MESSUNGEN MIT DER SONDE VON KALIUMSORBAT IN<br>REINSTWASSER (EXTINKTION DES BLINDWERTS IST 0)      | XXII  |
| <b>TAB. A16:</b> ERGEBNISSE DER UV/VIS-MESSUNGEN MIT DER SONDE VON KOFFEIN IN<br>LEITUNGSWASSER   | XXIII |
| <b>TAB. A17:</b> ERGEBNISSE DER TABELLE A16, NACH ABZUG DES BLINDWERTS  | XXIII |
| <b>TAB. A18:</b> ERGEBNISSE DER UV/VIS-MESSUNGEN MIT DER SONDE VON KOFFEIN IN<br>REINSTWASSER   | XXIV  |
| <b>TAB. A12.1:</b> ZWISCHENERGEBNISSE FÜR DIE VERFAHRENSKENNDATEN DES<br>KALIBRIERFUNKTIONSTYPS 1. GRADES, KALIUMSORBAT IN LEITUNGSWASSER | XXIV  |
| <b>TAB. A12.2:</b> ZWISCHENERGEBNISSE FÜR DIE VERFAHRENSKENNDATEN DES<br>KALIBRIERFUNKTIONSTYPS 2. GRADES, KALIUMSORBAT IN LEITUNGSWASSER | XXV   |

**Tab. A1:** Stabilitätsmessungen der Extinktion der Analyten Tannin, Kaliumsorbat und Koffein

| Laufnummer              | Datum, Messung    | Extinktion Tannin (0,008g/l) | Extinktion Kaliumsorbat (0,0015g/l) | Extinktion Koffein (0,01g/l) |
|-------------------------|-------------------|------------------------------|-------------------------------------|------------------------------|
| 1                       | 03.04.2013        | 0,1959                       | 0,2402                              | 0,2141                       |
| 2                       | 05.04.2013        | 0,1919                       | 0,2446                              | 0,2175                       |
| 3                       | 08.04.2013        | 0,1918                       | 0,2431                              | 0,2133                       |
| 4                       | 15.04.2013        | 0,1967                       | 0,2454                              | 0,2204                       |
| 5                       | 22.04.2013        | 0,1981                       | 0,2463                              | 0,2197                       |
| 6                       | 30.04.2013        | 0,1951                       | 0,2459                              | 0,2179                       |
| 7                       | 06.05.2013        | 0,1967                       | 0,2462                              | 0,2189                       |
| 8                       | 13.05.2013        | 0,1975                       | 0,2467                              | 0,2200                       |
| 9                       | 04.06.2013        | 0,2017                       | 0,2450                              | 0,2211                       |
| 10                      | 10.06.2013        | 0,2011                       | 0,2462                              | 0,2210                       |
| 11                      | 18.06.2013        | 0,1974                       | 0,2448                              | 0,2142                       |
| 12                      | 24.06.2013        | 0,1955                       | 0,2442                              | 0,2114                       |
| 13                      | 01.07.2013        | 0,1923                       | 0,2448                              | 0,2071                       |
| 14                      | 08.07.2013        | 0,2008                       | 0,2450                              | 0,2247                       |
| <b>15</b>               | <b>18.02.2014</b> | <b>0,1981</b>                | <b>0,2424</b>                       | <b>0,2165</b>                |
| Mittelwert              |                   | 0,1967                       | 0,2447                              | 0,2172                       |
| Standardabweichung, s   |                   | 0,0031                       | 0,0017                              | 0,0045                       |
| Varianz, s <sup>2</sup> |                   | 9,8E-06                      | 3,0E-06                             | 2,0E-05                      |

**Tab. A2:** Ergebnisse der UV/VIS-Messungen von Tannin, erweiterte Kalibrierung in Reinstwasser

| Konzentration [g/l] | Extinktion |        |        |        |        | Mittelwert | Varianz, $s^2$ | Standardabweichung, $s$ |
|---------------------|------------|--------|--------|--------|--------|------------|----------------|-------------------------|
| 0,001               | 0,0281     | 0,0278 | 0,0280 | 0,0276 | 0,0278 | 0,0279     | 3,8E-08        | 0,0002                  |
| 0,002               | 0,0516     | 0,0516 | 0,0523 | 0,0521 | 0,0520 | 0,0519     | 9,7E-08        | 0,0003                  |
| 0,003               | 0,0769     | 0,0773 | 0,0768 | 0,0769 | 0,0767 | 0,0769     | 5,2E-08        | 0,0002                  |
| 0,004               | 0,1033     | 0,1038 | 0,1038 | 0,1037 | 0,1039 | 0,1037     | 5,5E-08        | 0,0002                  |
| 0,005               | 0,1239     | 0,1246 | 0,1238 | 0,1240 | 0,1243 | 0,1241     | 1,1E-07        | 0,0003                  |
| 0,006               | 0,1528     | 0,1532 | 0,1532 | 0,1525 | 0,1529 | 0,1529     | 8,7E-08        | 0,0003                  |
| 0,007               | 0,1784     | 0,1786 | 0,1785 | 0,1786 | 0,1783 | 0,1785     | 1,7E-08        | 0,0001                  |
| 0,008               | 0,2042     | 0,2045 | 0,2045 | 0,2047 | 0,2043 | 0,2044     | 3,8E-08        | 0,0002                  |
| 0,009               | 0,2292     | 0,2291 | 0,2294 | 0,2290 | 0,2295 | 0,2292     | 4,3E-08        | 0,0002                  |
| 0,010               | 0,2537     | 0,2542 | 0,2536 | 0,2541 | 0,2540 | 0,2539     | 6,7E-08        | 0,0003                  |
| 0,011               | 0,2802     | 0,2804 | 0,2808 | 0,2808 | 0,2807 | 0,2806     | 7,2E-08        | 0,0003                  |
| 0,012               | 0,3045     | 0,3055 | 0,3047 | 0,3044 | 0,3043 | 0,3047     | 2,3E-07        | 0,0005                  |

**Tab. A3:** Ergebnisse der UV/VIS-Messungen von Kaliumsorbat, erweiterte Kalibrierung in Reinstwasser

| Konzentration [g/l] | Extinktion |        |        |        |        | Mittelwert | Varianz, $s^2$ | Standardabweichung, $s$ |
|---------------------|------------|--------|--------|--------|--------|------------|----------------|-------------------------|
| 0,001               | 0,1712     | 0,1707 | 0,1708 | 0,1711 | 0,1706 | 0,1709     | 6,7E-08        | 0,0003                  |
| 0,002               | 0,3397     | 0,3399 | 0,3400 | 0,3398 | 0,3400 | 0,3399     | 1,7E-08        | 0,0001                  |
| 0,003               | 0,5100     | 0,5105 | 0,5105 | 0,5115 | 0,5103 | 0,5106     | 3,2E-07        | 0,0006                  |
| 0,004               | 0,6797     | 0,6802 | 0,6812 | 0,6803 | 0,6801 | 0,6803     | 3,1E-07        | 0,0006                  |
| 0,005               | 0,8519     | 0,8505 | 0,8518 | 0,8529 | 0,8501 | 0,8514     | 1,3E-06        | 0,0011                  |
| 0,006               | 1,0178     | 1,0154 | 1,0144 | 1,0147 | 1,0155 | 1,0156     | 1,8E-06        | 0,0013                  |
| 0,007               | 1,1851     | 1,1881 | 1,1840 | 1,1887 | 1,1819 | 1,1856     | 8,1E-06        | 0,0028                  |
| 0,008               | 1,3518     | 1,3529 | 1,3529 | 1,3520 | 1,3549 | 1,3529     | 1,5E-06        | 0,0012                  |
| 0,009               | 1,5235     | 1,5214 | 1,5213 | 1,5145 | 1,5161 | 1,5194     | 1,5E-05        | 0,0039                  |
| 0,010               | 1,6913     | 1,6855 | 1,6937 | 1,6735 | 1,6912 | 1,6870     | 6,6E-05        | 0,0081                  |
| 0,011               | 1,8537     | 1,8748 | 1,8589 | 1,8583 | 1,8487 | 1,8589     | 9,6E-05        | 0,0098                  |
| 0,012               | 2,0227     | 2,0339 | 2,0130 | 2,0171 | 2,0193 | 2,0212     | 6,3E-05        | 0,0079                  |

**Tab. A4:** Ergebnisse der UV/VIS-Messungen von Koffein, erweiterte Kalibrierung in Reinstwasser

| Konzentration [g/l] | Extinktion |        |        |        |        | Mittelwert | Varianz, $s^2$ | Standardabweichung, $s$ |
|---------------------|------------|--------|--------|--------|--------|------------|----------------|-------------------------|
| 0,001               | 0,0213     | 0,0214 | 0,0219 | 0,0225 | 0,0225 | 0,0219     | 3,3E-07        | 0,00058                 |
| 0,002               | 0,0405     | 0,0405 | 0,0407 | 0,0408 | 0,0406 | 0,0406     | 1,7E-08        | 0,00013                 |
| 0,003               | 0,0615     | 0,0615 | 0,0614 | 0,0613 | 0,0615 | 0,0614     | 8,0E-09        | 0,00009                 |
| 0,004               | 0,0816     | 0,0819 | 0,0819 | 0,0816 | 0,082  | 0,0818     | 3,5E-08        | 0,00019                 |
| 0,005               | 0,1026     | 0,1025 | 0,1027 | 0,1029 | 0,1025 | 0,1026     | 2,8E-08        | 0,00017                 |
| 0,006               | 0,1232     | 0,1230 | 0,1230 | 0,1229 | 0,1229 | 0,1230     | 1,5E-08        | 0,00012                 |
| 0,007               | 0,1437     | 0,1434 | 0,1433 | 0,1433 | 0,1435 | 0,1434     | 2,8E-08        | 0,00017                 |
| 0,008               | 0,1641     | 0,1638 | 0,1637 | 0,1640 | 0,1636 | 0,1638     | 4,3E-08        | 0,00021                 |
| 0,009               | 0,1850     | 0,1847 | 0,1854 | 0,1848 | 0,1847 | 0,1849     | 8,7E-08        | 0,00029                 |
| 0,010               | 0,2049     | 0,2052 | 0,2048 | 0,2059 | 0,2056 | 0,2053     | 2,2E-07        | 0,00047                 |
| 0,011               | 0,2246     | 0,2249 | 0,2250 | 0,2248 | 0,2252 | 0,2249     | 5,0E-08        | 0,00022                 |
| 0,012               | 0,2470     | 0,2477 | 0,2471 | 0,2469 | 0,2482 | 0,2474     | 3,1E-07        | 0,00055                 |

**Tab. A5:** Ergebnisse der UV/VIS-Messungen von Tannin, erweiterte Kalibrierung in Leitungswasser

| N  | Konzentration [g/l] | Extinktion |        |        |        |        | Mittelwert | Varianz, s <sup>2</sup> | Standardabweichung,s |
|----|---------------------|------------|--------|--------|--------|--------|------------|-------------------------|----------------------|
| 1  | 0,001               | 0,0326     | 0,0329 | 0,0330 | 0,0326 | 0,0325 | 0,0327     | 4,7E-08                 | 0,0002               |
| 2  | 0,002               | 0,0652     | 0,0656 | 0,0664 | 0,0673 | 0,0681 | 0,0665     | 1,4E-06                 | 0,0012               |
| 3  | 0,003               | 0,0917     | 0,0914 | 0,0916 | 0,0914 | 0,0910 | 0,0914     | 7,2E-08                 | 0,0003               |
| 4  | 0,004               | 0,1185     | 0,1184 | 0,1186 | 0,1198 | 0,1213 | 0,1193     | 1,5E-06                 | 0,0012               |
| 5  | 0,005               | 0,1403     | 0,1411 | 0,1410 | 0,1418 | 0,1420 | 0,1412     | 4,6E-07                 | 0,0007               |
| 6  | 0,006               | 0,1789     | 0,1795 | 0,1794 | 0,1800 | 0,1795 | 0,1795     | 1,5E-07                 | 0,0004               |
| 7  | 0,007               | 0,2075     | 0,2070 | 0,2068 | 0,2061 | 0,2042 | 0,2063     | 1,7E-06                 | 0,0013               |
| 8  | 0,008               | 0,2233     | 0,2238 | 0,2251 | 0,2271 | 0,2287 | 0,2256     | 5,2E-06                 | 0,0023               |
| 9  | 0,009               | 0,2376     | 0,2408 | 0,2437 | 0,2449 | 0,2448 | 0,2424     | 9,8E-06                 | 0,0031               |
| 10 | 0,010               | 0,2464     | 0,2453 | 0,2449 | 0,2454 | 0,2471 | 0,2458     | 8,2E-07                 | 0,0009               |
| 11 | 0,011               | 0,2814     | 0,2804 | 0,2800 | 0,2777 | 0,2767 | 0,2792     | 3,9E-06                 | 0,0020               |
| 12 | 0,012               | 0,2864     | 0,2879 | 0,2896 | 0,2900 | 0,2888 | 0,2885     | 2,1E-06                 | 0,0014               |

**Tab. A5.1:** Zwischenergebnisse für die Verfahrenskenndaten des Kalibrierfunktionstyps 1. Grades, Tannin in Leitungswasser

| N          | $x_i - x_{\text{Mittel}}$ | $y_i - y_{\text{Mittel}}$ | $(x_i - x_{\text{Mittel}})^2$ | $(x_i - x_{\text{Mittel}}) * (y_i - y_{\text{Mittel}})$ | $\hat{y}_i = a + bx_i$ | $(y_i - \hat{y}_i)^2$ |
|------------|---------------------------|---------------------------|-------------------------------|---|------------------------|-----------------------|
| 1          | -0,0055                   | -0,1438                   | 0,00003025                    | 0,00079079  | 0,04756846             | 0,00022048            |
| 2          | -0,0045                   | -0,1100                   | 0,00002025                    | 0,00049491  | 0,07101056             | 0,00002017            |
| 3          | -0,0035                   | -0,0851                   | 0,00001225                    | 0,00029778  | 0,09445266             | 0,00000920            |
| 4          | -0,0025                   | -0,0572                   | 0,00000625                    | 0,00014295  | 0,11789476             | 0,00000203            |
| 5          | -0,0015                   | -0,0353                   | 0,00000225                    | 0,00005289  | 0,14133685             | 0,00000001            |
| 6          | -0,0005                   | 0,0030                    | 0,00000025                    | -0,00000148   | 0,16477895             | 0,00021553            |
| 7          | 0,0005                    | 0,0298                    | 0,00000025                    | 0,00001491  | 0,18822105             | 0,00032757            |
| 8          | 0,0015                    | 0,0491                    | 0,00000225                    | 0,00007365  | 0,21166315             | 0,00019424            |
| 9          | 0,0025                    | 0,0659                    | 0,00000625                    | 0,00016465  | 0,23510524             | 0,00005263            |
| 10         | 0,0035                    | 0,0693                    | 0,00001225                    | 0,00024262  | 0,25854734             | 0,00016199            |
| 11         | 0,0045                    | 0,1027                    | 0,00002025                    | 0,00046233  | 0,28198944             | 0,00000756            |
| 12         | 0,0055                    | 0,1120                    | 0,00003025                    | 0,00061622  | 0,30543154             | 0,00028532            |
| $\Sigma =$ |                           | 0,000143                  | 0,00335222                    |   | 0,00149672             |                       |

**Tab. A5.2:** Zwischenergebnisse für die Verfahrenskenndaten des Kalibrierfunktionstyps 2. Grades, Tannin in Leitungswasser

|            | $x_i$ | $x_i^2$  | $y_i$ | $(x_i \cdot y_i)$ | $x_i^3$  | $x_i^4$  | $(x_i^2 \cdot y_i)$ | $(y_i - b)$ | $(x_i - c)$ | $(b \cdot x_i)$ | $(c \cdot x_i^2)$ | $\hat{y}_i$ | $(y_i - \hat{y}_i)^2$ | $E(x_i)$ | N  |
|------------|-------|----------|-------|-------------------|----------|----------|---------------------|-------------|-------------|-----------------|-------------------|-------------|-----------------------|----------|----|
|            | 0.001 | 1.00E-06 | 0.033 | 3.27E-05          | 1.00E-09 | 1.00E-12 | 3.27E-08            | -35.22      | 908.76      | 0.04            | 0.00              | -248.62     | 61829.37              | 33.44    | 1  |
|            | 0.002 | 4.00E-06 | 0.067 | 1.33E-04          | 8.00E-09 | 1.60E-11 | 2.66E-07            | -35.19      | 908.76      | 0.07            | 0.00              | -248.59     | 61830.00              | 31.62    | 2  |
|            | 0.003 | 9.00E-06 | 0.091 | 2.74E-04          | 2.70E-08 | 8.10E-11 | 8.23E-07            | -35.16      | 908.76      | 0.11            | -0.01             | -248.56     | 61827.11              | 29.80    | 3  |
|            | 0.004 | 1.60E-05 | 0.119 | 4.77E-04          | 6.40E-08 | 2.56E-10 | 1.91E-06            | -35.14      | 908.77      | 0.14            | -0.01             | -248.53     | 61826.61              | 27.99    | 4  |
|            | 0.005 | 2.50E-05 | 0.141 | 7.06E-04          | 1.25E-07 | 6.25E-10 | 3.53E-06            | -35.11      | 908.77      | 0.18            | -0.02             | -248.50     | 61824.05              | 26.17    | 5  |
|            | 0.006 | 3.60E-05 | 0.179 | 1.08E-03          | 2.16E-07 | 1.30E-09 | 6.46E-06            | -35.08      | 908.77      | 0.21            | -0.03             | -248.48     | 61830.50              | 24.35    | 6  |
|            | 0.007 | 4.90E-05 | 0.206 | 1.44E-03          | 3.43E-07 | 2.40E-09 | 1.01E-05            | -35.05      | 908.77      | 0.25            | -0.04             | -248.45     | 61832.20              | 22.53    | 7  |
|            | 0.008 | 6.40E-05 | 0.226 | 1.80E-03          | 5.12E-07 | 4.10E-09 | 1.44E-05            | -35.03      | 908.77      | 0.28            | -0.06             | -248.43     | 61831.03              | 20.72    | 8  |
|            | 0.009 | 8.10E-05 | 0.242 | 2.18E-03          | 7.29E-07 | 6.56E-09 | 1.96E-05            | -35.01      | 908.77      | 0.32            | -0.07             | -248.41     | 61829.51              | 18.90    | 9  |
|            | 0.010 | 1.00E-04 | 0.246 | 2.46E-03          | 1.00E-06 | 1.00E-08 | 2.46E-05            | -35.01      | 908.77      | 0.35            | -0.09             | -248.40     | 61822.29              | 17.08    | 10 |
|            | 0.011 | 1.21E-04 | 0.279 | 3.07E-03          | 1.33E-06 | 1.46E-08 | 3.38E-05            | -34.98      | 908.77      | 0.39            | -0.11             | -248.38     | 61830.87              | 15.26    | 11 |
|            | 0.012 | 1.44E-04 | 0.289 | 3.46E-03          | 1.73E-06 | 2.07E-08 | 4.15E-05            | -34.97      | 908.77      | 0.42            | -0.13             | -248.36     | 61828.35              | 13.45    | 12 |
| $\Sigma =$ | 0.078 | 6.50E-04 | 2.119 | 1.71E-02          | 6.08E-06 | 6.07E-08 | 1.57E-04            | -420.95     | 10905.21    |                 |                   |             | 741941.88             |          |    |

**Tab. A6:** Ergebnisse der UV/VIS-Messungen von Kaliumsorbat, erweiterte Kalibrierung in Leitungswasser

| Konzentration [g/l] | Extinktion |        |        |        |        | Mittelwert | Varianz, $s^2$ | Standardabweichung, $s$ |
|---------------------|------------|--------|--------|--------|--------|------------|----------------|-------------------------|
| 0,001               | 0,1700     | 0,1698 | 0,1699 | 0,1697 | 0,1698 | 0,1698     | 1,3E-08        | 0,0001                  |
| 0,002               | 0,3360     | 0,3359 | 0,3362 | 0,3361 | 0,3363 | 0,3361     | 2,5E-08        | 0,0002                  |
| 0,003               | 0,5040     | 0,5048 | 0,5042 | 0,5043 | 0,5046 | 0,5044     | 1,0E-07        | 0,0003                  |
| 0,004               | 0,6769     | 0,6780 | 0,6768 | 0,6783 | 0,6774 | 0,6775     | 4,4E-07        | 0,0007                  |
| 0,005               | 0,8458     | 0,8453 | 0,8467 | 0,8454 | 0,8458 | 0,8458     | 3,0E-07        | 0,0006                  |
| 0,006               | 1,0085     | 1,0110 | 1,0074 | 1,0091 | 1,0098 | 1,0092     | 1,8E-06        | 0,0014                  |
| 0,007               | 1,1757     | 1,1806 | 1,1796 | 1,1800 | 1,1824 | 1,1797     | 6,0E-06        | 0,0025                  |
| 0,008               | 1,3385     | 1,3421 | 1,3475 | 1,3428 | 1,3408 | 1,3423     | 1,1E-05        | 0,0033                  |
| 0,009               | 1,5019     | 1,5125 | 1,5089 | 1,5103 | 1,5084 | 1,5084     | 1,6E-05        | 0,0040                  |
| 0,010               | 1,6894     | 1,6801 | 1,6771 | 1,6747 | 1,6696 | 1,6782     | 5,4E-05        | 0,0074                  |
| 0,011               | 1,8521     | 1,8594 | 1,8556 | 1,8585 | 1,8435 | 1,8538     | 4,1E-05        | 0,0064                  |
| 0,012               | 1,9892     | 2,0067 | 2,0155 | 2,0042 | 2,009  | 2,0049     | 9,5E-05        | 0,0097                  |

**Tab. A7:** Ergebnisse der UV/VIS-Messungen von Koffein, erweiterte Kalibrierung in Leitungswasser

| Konzentration [g/l] | Extinktion |        |        |        |        | Mittelwert | Varianz, $s^2$ | Standardabweichung, $s$ |
|---------------------|------------|--------|--------|--------|--------|------------|----------------|-------------------------|
| 0,001               | 0,0325     | 0,0328 | 0,0328 | 0,0329 | 0,0325 | 0,0327     | 3,5E-08        | 0,00019                 |
| 0,002               | 0,0523     | 0,0520 | 0,0523 | 0,0521 | 0,0518 | 0,0521     | 4,5E-08        | 0,00021                 |
| 0,003               | 0,0685     | 0,0687 | 0,0686 | 0,0684 | 0,0686 | 0,0686     | 1,3E-08        | 0,00011                 |
| 0,004               | 0,0903     | 0,0905 | 0,0901 | 0,0903 | 0,0902 | 0,0903     | 2,2E-08        | 0,00015                 |
| 0,005               | 0,1100     | 0,1102 | 0,1101 | 0,1100 | 0,1097 | 0,1100     | 3,5E-08        | 0,00019                 |
| 0,006               | 0,1319     | 0,1313 | 0,1321 | 0,1317 | 0,1315 | 0,1317     | 1,0E-07        | 0,00032                 |
| 0,007               | 0,1530     | 0,1533 | 0,1537 | 0,1537 | 0,1533 | 0,1534     | 9,0E-08        | 0,00030                 |
| 0,008               | 0,1749     | 0,1751 | 0,1750 | 0,1752 | 0,1750 | 0,1750     | 1,3E-08        | 0,00011                 |
| 0,009               | 0,1960     | 0,1961 | 0,1959 | 0,1967 | 0,1959 | 0,1961     | 1,1E-07        | 0,00033                 |
| 0,010               | 0,2179     | 0,2179 | 0,2178 | 0,2188 | 0,2180 | 0,2181     | 1,7E-07        | 0,00041                 |
| 0,011               | 0,2381     | 0,2391 | 0,2377 | 0,2383 | 0,2379 | 0,2382     | 2,9E-07        | 0,00054                 |
| 0,012               | 0,2596     | 0,2607 | 0,2592 | 0,2590 | 0,2596 | 0,2596     | 4,3E-07        | 0,00066                 |

**Tab. A8:** Ergebnisse der UV/VIS-Messungen von Kaliumsorbat, eingegrenzter Kalibrierbereich in Leitungswasser

| Konzentration [g/l] | Extinktion |        |        |        |        | Mittelwert | Varianz, s <sup>2</sup> | Standardabweichung, s |
|---------------------|------------|--------|--------|--------|--------|------------|-------------------------|-----------------------|
| 0,0005              | 0,0832     | 0,0833 | 0,0833 | 0,0835 | 0,0836 | 0,0834     | 2,7E-08                 | 0,00016               |
| 0,0010              | 0,1623     | 0,1624 | 0,1619 | 0,1617 | 0,1617 | 0,1620     | 1,1E-07                 | 0,00033               |
| 0,0015              | 0,2410     | 0,2410 | 0,2409 | 0,2411 | 0,2411 | 0,2410     | 7,0E-09                 | 0,00008               |
| 0,0020              | 0,3257     | 0,3258 | 0,3256 | 0,3257 | 0,3256 | 0,3257     | 7,0E-09                 | 0,00008               |
| 0,0030              | 0,4869     | 0,4866 | 0,4863 | 0,4862 | 0,4863 | 0,4865     | 8,3E-08                 | 0,00029               |
| 0,0040              | 0,6489     | 0,6492 | 0,6487 | 0,6492 | 0,6496 | 0,6491     | 1,2E-07                 | 0,00034               |

**Tab. A9:** Ergebnisse der UV/VIS-Messungen von Koffein, eingegrenzter Kalibrierbereich in Leitungswasser

| Konzentration [g/l] | Extinktion |        |        |        |        | Mittelwert | Varianz, s <sup>2</sup> | Standardabweichung, s |
|---------------------|------------|--------|--------|--------|--------|------------|-------------------------|-----------------------|
| 0,005               | 0,1098     | 0,1091 | 0,1092 | 0,1098 | 0,1096 | 0,1095     | 1,1E-07                 | 0,0003                |
| 0,010               | 0,2134     | 0,2139 | 0,2137 | 0,2138 | 0,2133 | 0,2136     | 6,7E-08                 | 0,0003                |
| 0,015               | 0,3222     | 0,3234 | 0,3218 | 0,3219 | 0,3218 | 0,3222     | 4,6E-07                 | 0,0007                |
| 0,020               | 0,4294     | 0,4307 | 0,4318 | 0,4303 | 0,4296 | 0,4304     | 9,2E-07                 | 0,0010                |
| 0,025               | 0,5326     | 0,5359 | 0,5348 | 0,5319 | 0,5345 | 0,5339     | 2,7E-06                 | 0,0016                |
| 0,030               | 0,6399     | 0,6404 | 0,6435 | 0,6407 | 0,6401 | 0,6409     | 2,2E-06                 | 0,0015                |

**Tab. A10:** Ergebnisse der UV/VIS-Messungen von Kaliumsorbat, eingegrenzter Kalibrierbereich in Leitungswasser der Messstation Fischerhof

| Konzentration [g/l] | Extinktion [ $\text{m}^{-1}$ ] |        |        |        |        | Mittelwert | Varianz, $s^2$ | Standardabweichung, s |
|---------------------|--------------------------------|--------|--------|--------|--------|------------|----------------|-----------------------|
| 0,0005              | 0,0819                         | 0,0820 | 0,0817 | 0,0820 | 0,0820 | 0,0819     | 1,7E-08        | 0,00013               |
| 0,0010              | 0,1614                         | 0,1616 | 0,1617 | 0,1615 | 0,1615 | 0,1615     | 1,3E-08        | 0,00011               |
| 0,0015              | 0,2440                         | 0,2435 | 0,2439 | 0,2436 | 0,2436 | 0,2437     | 4,7E-08        | 0,00022               |
| 0,0020              | 0,3293                         | 0,3299 | 0,3299 | 0,3295 | 0,3294 | 0,3296     | 8,0E-08        | 0,00028               |
| 0,0030              | 0,4877                         | 0,4886 | 0,4881 | 0,4879 | 0,4875 | 0,4880     | 1,8E-07        | 0,00042               |
| 0,0040              | 0,6497                         | 0,6499 | 0,6502 | 0,6501 | 0,6497 | 0,6499     | 5,2E-08        | 0,00023               |

**Tab. A11:** Ergebnisse der UV/VIS-Messungen von Koffein, eingegrenzter Kalibrierbereich in Leitungswasser der Messstation Fischerhof

| Konzentration [g/l] | Extinktion [ $\text{m}^{-1}$ ] |        |        |        |        | Mittelwert | Varianz, $s^2$ | Standardabweichung, s |
|---------------------|--------------------------------|--------|--------|--------|--------|------------|----------------|-----------------------|
| 0,005               | 0,1018                         | 0,1017 | 0,1016 | 0,1019 | 0,1020 | 0,1018     | 2,5E-08        | 0,00016               |
| 0,010               | 0,2024                         | 0,2025 | 0,2028 | 0,2033 | 0,2035 | 0,2029     | 2,3E-07        | 0,00048               |
| 0,015               | 0,3017                         | 0,3013 | 0,3013 | 0,3019 | 0,3007 | 0,3014     | 2,1E-07        | 0,00046               |
| 0,020               | 0,4027                         | 0,4020 | 0,4034 | 0,4017 | 0,4012 | 0,4022     | 7,4E-07        | 0,00086               |
| 0,025               | 0,5017                         | 0,5024 | 0,5023 | 0,5007 | 0,5014 | 0,5017     | 4,8E-07        | 0,00070               |
| 0,030               | 0,6018                         | 0,6033 | 0,6034 | 0,6009 | 0,6014 | 0,6022     | 1,3E-06        | 0,00113               |

**Tab. A12:** Ergebnisse der UV/VIS-Messungen mit der Sonde von Kaliumsorbat in Leitungswasser

| Konzentration [g/l] | SAK254 [m <sup>-1</sup> ] |       |       |       | Mittelwert m <sup>-1</sup> | Varianz, s <sup>2</sup> | Standardabweichung, s | N |
|---------------------|---------------------------|-------|-------|-------|----------------------------|-------------------------|-----------------------|---|
| 0,0005              | 14,40                     | 14,48 | 14,53 | 14,50 | 14,44                      | 1,0E-02                 | 0,1013                | 1 |
| 0,0010              | 23,49                     | 23,50 | 23,50 | 23,49 | 23,50                      | 4,0E-05                 | 0,0064                | 2 |
| 0,0015              | 30,56                     | 30,60 | 30,39 | 30,40 | 30,48                      | 9,7E-03                 | 0,0987                | 3 |
| 0,0020              | 37,84                     | 37,82 | 37,84 | 37,85 | 37,84                      | 1,4E-04                 | 0,0117                | 4 |
| 0,0030              | 51,19                     | 51,14 | 51,10 | 51,07 | 51,13                      | 2,3E-03                 | 0,0483                | 5 |
| 0,0040              | 61,81                     | 61,72 | 61,65 | 61,68 | 61,73                      | 4,9E-03                 | 0,0699                | 6 |

**Tab. A13:** Blindwert des Leitungswassers

|    | SAK254 [m <sup>-1</sup> ] |      |      |      | Mittelwert [m <sup>-1</sup> ] |
|----|---------------------------|------|------|------|-------------------------------|
| BW | 8,45                      | 8,37 | 8,38 | 8,39 | 8,40                          |

**Tab. A14:** Ergebnisse der Tabelle A12, nach Abzug des Blindwerts

| Konzentration [g/l] | SAK254 [m <sup>-1</sup> ] |       |       |       | Mittelwert [m <sup>-1</sup> ] | Varianz, s <sup>2</sup> | Standardabweichung, s | N |
|---------------------|---------------------------|-------|-------|-------|-------------------------------|-------------------------|-----------------------|---|
| 0,0005              | 6,00                      | 6,08  | 6,13  | 6,10  | 6,04                          | 1,0E-02                 | 0,1013                | 1 |
| 0,0010              | 15,09                     | 15,10 | 15,10 | 15,09 | 15,10                         | 4,0E-05                 | 0,0064                | 2 |
| 0,0015              | 22,16                     | 22,20 | 21,99 | 22,00 | 22,08                         | 9,7E-03                 | 0,0987                | 3 |
| 0,0020              | 29,44                     | 29,42 | 29,44 | 29,45 | 29,44                         | 1,4E-04                 | 0,0117                | 4 |
| 0,0030              | 42,79                     | 42,74 | 42,70 | 42,67 | 42,74                         | 2,3E-03                 | 0,0483                | 5 |
| 0,0040              | 53,41                     | 53,32 | 53,25 | 53,28 | 53,33                         | 4,9E-03                 | 0,0699                | 6 |

**Tab. A15:** Ergebnisse der UV/VIS-Messungen mit der Sonde von Kaliumsorbat in Reinstwasser (Extinktion des Blindwerts ist 0)

| Konzentration [g/l] | SAK254 [ $m^{-1}$ ] |       |       |       | Mittelwert [ $m^{-1}$ ] | Varianz, $s^2$ | Standardabweichung, s | N |
|---------------------|---------------------|-------|-------|-------|-------------------------|----------------|-----------------------|---|
| 0,0005              | 7,57                | 7,55  | 7,48  | 7,47  | 7,53                    | 2,7E-03        | 0,0517                | 1 |
| 0,0010              | 15,02               | 15,00 | 15,01 | 15,01 | 15,01                   | 7,1E-05        | 0,0084                | 2 |
| 0,0015              | 22,88               | 22,84 | 22,84 | 22,83 | 22,86                   | 9,8E-04        | 0,0313                | 3 |
| 0,0020              | 30,69               | 30,68 | 30,70 | 30,72 | 30,69                   | 6,9E-04        | 0,0262                | 4 |
| 0,0030              | 44,06               | 44,06 | 44,06 | 44,05 | 44,05                   | 6,8E-05        | 0,0083                | 5 |
| 0,0040              | 56,05               | 56,16 | 56,20 | 56,21 | 56,14                   | 4,8E-03        | 0,0696                | 6 |

**Tab. A16:** Ergebnisse der UV/VIS-Messungen mit der Sonde von Koffein in Leitungswasser

| Konzentration [g/l] | SAK254 [m <sup>-1</sup> ] |       |       |       |       | Mittelwert [m <sup>-1</sup> ] | Varianz, s <sup>2</sup> | Standardabweichung, s |
|---------------------|---------------------------|-------|-------|-------|-------|-------------------------------|-------------------------|-----------------------|
| 0,005               | 17,60                     | 17,61 | 17,61 | 17,61 | 17,62 | 17,61                         | 4,8E-05                 | 0,0070                |
| 0,010               | 26,52                     | 26,53 | 26,53 | 26,48 | 26,48 | 26,51                         | 5,7E-04                 | 0,0238                |
| 0,015               | 34,83                     | 34,88 | 34,83 | 34,87 | 34,89 | 34,86                         | 7,4E-04                 | 0,0272                |
| 0,020               | 43,24                     | 43,21 | 43,26 | 43,25 | 43,30 | 43,25                         | 9,2E-04                 | 0,0304                |
| 0,025               | 51,08                     | 51,11 | 51,09 | 51,15 | 51,17 | 51,12                         | 1,4E-03                 | 0,0378                |
| 0,030               | 58,31                     | 58,32 | 58,34 | 58,33 | 58,39 | 58,34                         | 8,6E-04                 | 0,0294                |

**Tab. A17:** Ergebnisse der Tabelle A16, Nach Abzug des Blindwerts

| Konzentration [g/l] | SAK254 [m <sup>-1</sup> ] |       |       |       |       | Mittelwert [m <sup>-1</sup> ] | Varianz, s <sup>2</sup> | Standardabweichung, s |
|---------------------|---------------------------|-------|-------|-------|-------|-------------------------------|-------------------------|-----------------------|
| 0,005               | 9,20                      | 9,21  | 9,21  | 9,21  | 9,22  | 9,21                          | 4,8E-05                 | 0,007                 |
| 0,010               | 18,12                     | 18,13 | 18,13 | 18,08 | 18,08 | 18,11                         | 5,7E-04                 | 0,024                 |
| 0,015               | 26,43                     | 26,48 | 26,43 | 26,47 | 26,49 | 26,46                         | 7,4E-04                 | 0,027                 |
| 0,020               | 34,84                     | 34,82 | 34,86 | 34,85 | 34,90 | 34,85                         | 9,2E-04                 | 0,030                 |
| 0,025               | 42,68                     | 42,71 | 42,69 | 42,75 | 42,77 | 42,72                         | 1,4E-03                 | 0,038                 |
| 0,030               | 49,91                     | 49,92 | 49,94 | 49,93 | 49,99 | 49,94                         | 8,6E-04                 | 0,029                 |

**Tab. A18:** Ergebnisse der UV/VIS-Messungen mit der Sonde von Koffein in Reinstwasser

| Konzentration [g/l] | SAK254 [m <sup>-1</sup> ] |       |       |       |       | Mittelwert [m <sup>-1</sup> ] | Varianz, s <sup>2</sup> | Standardabweichung, s |
|---------------------|---------------------------|-------|-------|-------|-------|-------------------------------|-------------------------|-----------------------|
| 0,005               | 10,78                     | 10,77 | 10,77 | 10,73 | 10,72 | 10,75                         | 6,7E-04                 | 0,026                 |
| 0,010               | 19,86                     | 19,82 | 19,75 | 19,73 | 19,70 | 19,77                         | 4,0E-03                 | 0,063                 |
| 0,015               | 28,22                     | 28,23 | 28,19 | 28,19 | 28,19 | 28,21                         | 3,0E-04                 | 0,017                 |
| 0,020               | 36,02                     | 36,05 | 36,03 | 36,04 | 36,04 | 36,04                         | 1,2E-04                 | 0,011                 |
| 0,025               | 43,79                     | 43,82 | 43,83 | 43,81 | 43,81 | 43,81                         | 1,7E-04                 | 0,013                 |
| 0,030               | 51,67                     | 51,72 | 51,76 | 51,82 | 51,69 | 51,73                         | 3,6E-03                 | 0,060                 |

**Tab. A12.1:** Zwischenergebnisse für die Verfahrenskenndaten des Kalibrierfunktionstyps 1. Grades, Kaliumsorbat in Leitungswasser

| N          | $y_i - y_{\text{Mittel}}$ | $(x_i - x_{\text{Mittel}})^2$ | $(x_i - x_{\text{Mittel}}) * (y_i - y_{\text{Mittel}})$ | $\hat{y}_i = a + bx_i$ | $(y_i - \hat{y}_i)^2$ |
|------------|---------------------------|-------------------------------|---|------------------------|-----------------------|
| 1          | -22,0824                  | 0,0000023                     | 0,0331236   | 16,3647118             | 3,71761042            |
| 2          | -13,0217                  | 0,0000010                     | 0,0130217   | 23,0828060             | 0,17182485            |
| 3          | -6,0434                   | 0,0000003                     | 0,0030217   | 29,8009002             | 0,45523089            |
| 4          | 1,3193                    | 0,0000000                     | 0   | 36,5189944             | 1,74066490            |
| 5          | 14,6156                   | 0,0000010                     | 0,01461557  | 49,9551828             | 1,39093480            |
| 6          | 25,2125                   | 0,0000040                     | 0,05042508  | 63,3913712             | 2,75505762            |
| $\Sigma =$ |                           | 0,0000085                     | 0,11420760  |                        | 10,23132347           |

**Tab. A12.2:** Zwischenergebnisse für die Verfahrenskenndaten des Kalibrierfunktionstyps 2. Grades, Kaliumsorbat in Leitungswasser

|            | Konzentration [g/l], $x_i$ | $x_i^2, [(g/l)^2]$ | $y_i, [1/m]$ | $(x_i \cdot y_i)$ | $x_i^3$  | $x_i^4$  | $(x_i^2 \cdot y_i)$ | $(y_i - b)$ | $(x_i - c)$ | $(b \cdot x_i)$ | $(c \cdot x_i^2)$ | $\hat{y}_i$ | $(y_i - \hat{y}_i)^2$ | $E(x_i)$ | N |
|------------|----------------------------|--------------------|--------------|-------------------|----------|----------|---------------------|-------------|-------------|-----------------|-------------------|-------------|-----------------------|----------|---|
|            | 0.0005                     | 2.50E-07           | 14.44        | 0.007             | 1.25E-10 | 6.25E-14 | 3.61E-06            | -18218.75   | 1059078.55  | 9.12            | -0.26             | -3757973.69 | 14122474733455        | 17174.11 | 1 |
|            | 0.0010                     | 1.00E-06           | 23.50        | 0.023             | 1.00E-09 | 1.00E-12 | 2.35E-05            | -18209.69   | 1059078.55  | 18.23           | -1.06             | -3757965.36 | 14122480283521        | 16115.03 | 2 |
|            | 0.0015                     | 2.25E-06           | 30.48        | 0.046             | 3.38E-09 | 5.06E-12 | 6.86E-05            | -18202.72   | 1059078.55  | 27.35           | -2.38             | -3757957.57 | 14122474162037        | 15055.96 | 3 |
|            | 0.0020                     | 4.00E-06           | 37.84        | 0.076             | 8.00E-09 | 1.60E-11 | 1.51E-04            | -18195.35   | 1059078.55  | 36.47           | -4.24             | -3757950.31 | 14122474910032        | 13996.88 | 4 |
|            | 0.0030                     | 9.00E-06           | 51.13        | 0.153             | 2.70E-08 | 8.10E-11 | 4.60E-04            | -18182.06   | 1059078.55  | 54.70           | -9.53             | -3757937.37 | 14122477603955        | 11878.72 | 5 |
|            | 0.0040                     | 1.60E-05           | 61.73        | 0.247             | 6.40E-08 | 2.56E-10 | 9.88E-04            | -18171.46   | 1059078.55  | 72.93           | -16.95            | -3757926.55 | 14122475930383        | 9760.56  | 6 |
| $\Sigma =$ | 0.0120                     | 3.25E-05           | 219.11       | 0.552             | 1.04E-07 | 3.59E-10 | 1.69E-03            | -109180.03  | 6354471.32  |                 |                   |             | 84734857623383        |          |   |

## Quellenangaben

[1] Wassergütemessnetz Hamburg: Graphik der UV-Absorptionsmessung SAK254 im Juni 2013 an der Messstation Bunthaus an der Elbe

[2] Deutsches Institut für Normung e.V. (Juli 2005): DIN 38404-3:2005-07, Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung- Physikalische und physikalisch-chemische Kenngrößen (Gruppe C)- Teil 3: Bestimmung der Absorption im Bereich der UV-Strahlung, Spektraler Absorptionskoeffizient (C3), Seite 3

[3] Deutsches Institut für Normung e.V. (Juli 2005): DIN 38404-3:2005-07, Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung- Physikalische und physikalisch-chemische Kenngrößen (Gruppe C)- Teil 3: Bestimmung der Absorption im Bereich der UV-Strahlung, Spektraler Absorptionskoeffizient (C3)

[4] Akkreditierungsurkunde der Deutschen Akkreditierungsstelle GmbH (DAkkS), Registrierungsnummer der Urkunde: D-PL-14095-01, Gültigkeitsdauer: 10.10.2011 bis 09.10.2016

URL: <http://www.hamburg.de/contentblob/3154286/data/dakks-urkunde-hu4-mit-anhang.pdf>,  
aufgerufen am: 02.03.2014

[5] Nach URL: <http://www.hamburg.de/contentblob/114856/data/organigramm-hu.pdf>, Stand: 01.01.2014, aufgerufen am: 24.02.2014

[6] Deutsches Institut für Normung e.V. (Juli 2005): DIN 38404-3:2005-07, Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung- Physikalische und physikalisch-chemische Kenngrößen (Gruppe C)- Teil 3: Bestimmung der Absorption im Bereich der UV-Strahlung, Spektraler Absorptionskoeffizient (C3), Seiten 5-9

[7] Interview mit Arne Mohring, Lebensmittelchemiker am Institut für Hygiene und Umwelt, vom 21.02.2013

[8] Hrsg.: Institut für Hygiene und Umwelt (2010): Wassergütemessnetz Hamburg- Elbe und Nebengewässer- Überwachung, Alarmierung, Gewässerschutz (Infolyer)

[9] Hrsg.: Umweltbundesamt (2004): Abschlussbericht zum Projekt Entwicklung von Alarmkriterien und Störfallerfassung in Messstationen im Elbeeinzugsgebiet für die internationale Gefahrenabwehrplanung (EASE), Autoren: Blohm, Werner; Lechelt, Michael; Anke, Stephan; Rohweder, Udo; Sievers, Susanne; Roch, Klaus, Seite 175

[10] Hrsg.: Umweltbundesamt (2004): Abschlussbericht zum Projekt Entwicklung von Alarmkriterien und Störfallerfassung in Messstationen im Elbeeinzugsgebiet für die internationale Gefahrenabwehrplanung (EASE), Autoren: Blohm, Werner; Lechelt, Michael; Anke, Stephan; Rohweder, Udo; Sievers, Susanne; Roch, Klaus, Seite 18

[11] Hrsg.: Umweltbundesamt (2004): Abschlussbericht zum Projekt Entwicklung von Alarmkriterien und Störfallerfassung in Messstationen im Elbeeinzugsgebiet für die internationale Gefahrenabwehrplanung (EASE), Autoren: Blohm, Werner; Lechelt, Michael; Anke, Stephan; Rohweder, Udo; Sievers, Susanne; Roch, Klaus, Kapitel 9: Ausstattung von Messstationen, Seiten 195-238

[12] Hrsg.: Institut für Hygiene und Umwelt (2010): Wassergütemessnetz Hamburg- Elbe und Nebengewässer- Überwachung, Alarmierung, Gewässerschutz (Infolyer)

[13] Nach Gauglitz, Guenther; Reichert Manuela: Graphik des elektromagnetischen Spektrums, Internetseite von Chemgaroo®, Chemgapedia, als Service von Wiley Information Services GmbH, URL:

<http://www.chemgapedia.de/vsengine/media/vsc/de/ch/13/pc/praktikum1/farbe/images/spekber.gif>, Seite 8, aufgerufen am 17.02.2014

[14] Hrsg.: Matter, Lothar (1995): Lebensmittel- und Umweltanalytik mit der Spektroskopie- Tips, Tricks und Beispiele für die Praxis, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo, ISBN: 3-527-28751-5

[15] Nach T. Lehmann: UV/VIS-Spektroskopie, Freie Universität Berlin, 1997-2009

URL: <http://userpage.fu-berlin.de/ocpraktikum/spektroskopie/uv.pdf>, Seite 2, aufgerufen am: 10.01.2014

[16] UV Visible Absorption Spectroscopy, Internetseite der faculty.sdmiramar.edu

URL:

[http://faculty.sdmiramar.edu/fgarces/LabMatters/Instruments/UV\\_Vis/Cary50\\_Pic/conventional-spectrophotometer.png](http://faculty.sdmiramar.edu/fgarces/LabMatters/Instruments/UV_Vis/Cary50_Pic/conventional-spectrophotometer.png), aufgerufen am 17.02.2014

[17] Nach Hein, H.; Kunze, W. (2004): Umweltanalytik mit der Spektrometrie und Chromatographie- von der Laborgestaltung bis zur Dateninterpretation, Wiley-VCH Verlag GmbH und Co. KGaA, 3. Auflage, ISBN: 3-527-30780-X, Seite 142

[18] Nach Hrsg.: Matter, Lothar (1995): Lebensmittel- und Umweltanalytik mit der Spektroskopie- Tips, Tricks und Beispiele für die Praxis, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo, ISBN: 3-527-28751-5, Seite 115

[19] Hrsg.: Umweltbundesamt (2004): Abschlussbericht zum Projekt Entwicklung von Alarmkriterien und Störfallerfassung in Messstationen im Elbeeinzugsgebiet für die internationale Ge-

fahrenabwehrplanung (EASE), Autoren: Blohm, Werner; Lechelt, Michael; Anke, Stephan; Rohweder, Udo; Sievers, Susanne; Roch, Klaus, Seite 207

[20] Deutsches Institut für Normung e.V. (Juli 2005): DIN 38404-3:2005-07, Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung- Physikalische und physikalisch-chemische Kenngrößen (Gruppe C)- Teil 3: Bestimmung der Absorption im Bereich der UV-Strahlung, Spektraler Absorptionskoeffizient (C3), Seite 9

[21] Hrsg.: Lehrstuhl Wassertechnik und Siedlungswasserbau der Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus, Univ.-Prof. Dr.-Ing. habil. R. Koch

Straub, Andrea (2008): Einfache Messmethoden zur Charakterisierung sowie Maßnahmen zur Erhöhung der Zuverlässigkeit und Leistungsfähigkeit biologischer Kleinkläranlagen

Schriftenreihe Siedlungswasserwirtschaft und Umwelt, Heft 17, ISBN 3-934294-24-3

Seiten 90 und 116-121

[22] URL: <https://www.chem.agilent.com/Library/brochures/Cary50UV-Vis-brochure.pdf>, aufgerufen am 10.03.2014, Übersetzung der Verfasserin

[23] Handbuch Photometer Cary 50 von Varian (1999), Seite 2-2, URL: [http://physics.ucsd.edu/neurophysics/Manuals/CARY/Cary50\\_UVVIS\\_Operation\\_Manual.pdf](http://physics.ucsd.edu/neurophysics/Manuals/CARY/Cary50_UVVIS_Operation_Manual.pdf), Übersetzung der Verfasserin

[24] Hach-Lange-Betriebsanleitung der Messsonde UVAS und des Controllers sc, DOC 023.72.03230, 08/2012, Ausgabe 3A, Seite 8

[25] Hach-Lange (2009): Produktinformation, PROZESS-MESSTECHNIK, UV-SONDE UVAS plus sc

[26] AJ Blomesystem GmbH (2006-2012): Handbuch-ENMOHydro\_06-12, Seiten 7-11

[27] Nuyken, Oscar; Samarian, Heidi; Wurdack, Ilse: Verschiedene Gerbverfahren, Internetseite von Chemgaroo®, Chemgapedia, als Service von Wiley Information Services GmbH, URL: <http://www.chemgapedia.de/vsengine/media/vsc/de/ch/9/mac/netzwerke/vernetzung/tannin.gif>

[28] Hrsg.: Würdig, Gottfried; Wolle, Richard (1989): Handbuch der Lebensmitteltechnologie-Chemie des Weines, Ulmer-Verlag, Stuttgart, ISBN: 3-8001-5815-9, Seite 253

[29] Hrsg.: Würdig, Gottfried; Wolle, Richard (1989): Handbuch der Lebensmitteltechnologie-Chemie des Weines, Ulmer-Verlag, Stuttgart, ISBN: 3-8001-5815-9, Seite 252

[30] Hrsg.: P. Kuhnert, B. Muermann, U.-J. Salzer (Grundwerk: 1991-Februar 2012): Handbuch der Lebensmittelzusatzstoffe-Technologisch, geschmacksgebende, nahrungsergänzende Stoffe, B. Behr's Verlag GmbH und Co. KG, Hamburg, Seite 9

[31] Hrsg.: Katalyse Umweltgruppe (1985): Was wir alles schlucken, Zusatzstoffe in Lebensmitteln-Mit Tips für den Verbraucher, Rowohlt Verlag GmbH, Reinbek bei Hamburg, ISBN: 3 498 034421, Seite 83

[32] Hrsg.: P. Kuhnert, B. Muermann, U.-J. Salzer (Grundwerk: 1991-Februar 2012): Handbuch der Lebensmittelzusatzstoffe-Technologisch, geschmacksgebende, nahrungsergänzende Stoffe, B. Behr's Verlag GmbH und Co. KG, Hamburg, Seite 2

[33] Georg Schwedt (1986): Chemie und Analytik der Lebensmittelzusatzstoffe, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, ISBN: 3-13-687101-4, Seite 162

[34] Hrsg.: P. Kuhnert, B. Muermann, U.-J. Salzer (Grundwerk: 1991-Februar 2012): Handbuch der Lebensmittelzusatzstoffe-Technologisch, geschmacksgebende, nahrungsergänzende Stoffe, B. Behr's Verlag GmbH und Co. KG, Hamburg, Seite 2

[35] Baltes, Werner; Matissek, Reinhard (2011): Lebensmittelchemie, Springer-Verlag, Heidelberg, Dordrecht, London, New York, ISBN: 978-3-642-16538-2, Seite 490

[36] Hrsg.: Täufel, Ternes, Tunger, Zobel (1993): Lebensmittellexikon, A-K, B. Behr's Verlag GmbH und Co., Hamburg, ISBN: 3-86022-122-1HC, Seite 298

[37] Hrsg.: Blaschek, Ebel, Hackenthal, Holzgrabe, Keller, Reichling, Schulz (2007): Hagers Enzyklopädie der Arzneistoffe und Drogen, Band 5: Cod-Dig, 6. Auflage, Springer Verlag, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart, ISBN: 978-3-8047-2384-9, Seite 34

[38] Hrsg.: Katalyse Umweltgruppe (1985): Was wir alles schlucken, Zusatzstoffe in Lebensmitteln-Mit Tips für den Verbraucher, Rowohlt Verlag GmbH, Reinbek bei Hamburg, ISBN: 3 498 034421, Seite 239

[39] Hrsg: Bund/Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (2008): AQS Merkblätter für die Wasser-Abwasser- und Schlammuntersuchung, Loseblattwerk, Erich Schmidt Verlag GmbH und Co., Berlin, ISBN: 978-3-503-03197-9, Merkblatt A-2

[40] Sachs, Lothar (1982): Statistische Methoden, Fünfte, neubearbeitete Auflage, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, ISBN: 3-540-11762-8, ISBN: 0-387-11762-8, Seite 29

[41] Anonym: Formeln und Tabellen zur statistischen Datenauswertung, URL: [www.uni-jena.de/unijenamedia/-p-11702.pdf?rewrite\\_engine=id](http://www.uni-jena.de/unijenamedia/-p-11702.pdf?rewrite_engine=id), aufgerufen am 20.03.2014, Unterpunktnummer 8

[42] Funke, Werner; Dammann, Vera; Donnevert, Gerhild (2005): Qualitätssicherung in der analytischen Chemie, Zweite vollständig überarbeitete und erweiterte Auflage, Wiley-VCH Verlag GmbH und Co. KGaA, Weinheim, ISBN-13: 978-3-527-31112-5, ISBN-10: 3-527-31112-2; Seiten 17-21, Seiten 23-24

[43] Hrsg.: S. L. R. Ellison (LGC, UK), M. Rösslein (EMPA, Switzerland), A. Williams (UK) (Stand: Februar 2004): EURACHEM / CITAC Leitfaden, Ermittlung der Messunsicherheit bei analytischen Messungen, Zweite Auflage (Internetversion),

URL:[http://www.eurolab-d.bam.de/eurachem\\_dokumente/Ermittlung der Messunsicherheit bei analytischen Messungen.pdf](http://www.eurolab-d.bam.de/eurachem_dokumente/Ermittlung_der_Messunsicherheit_bei_analytischen_Messungen.pdf), aufgerufen am 25.11.2013, Seiten 25-27

[44] Hrsg.: S. L. R. Ellison (LGC, UK), M. Rösslein (EMPA, Switzerland), A. Williams (UK) (Stand: Februar 2004): EURACHEM / CITAC Leitfaden, Ermittlung der Messunsicherheit bei analytischen Messungen, Zweite Auflage (Internetversion),

URL:[http://www.eurolab-d.bam.de/eurachem\\_dokumente/Ermittlung der Messunsicherheit bei analytischen Messungen.pdf](http://www.eurolab-d.bam.de/eurachem_dokumente/Ermittlung_der_Messunsicherheit_bei_analytischen_Messungen.pdf), aufgerufen am 25.11.2013, Seite 99