

Titrationenverfahren in der Abwasser- und Schlamm-analytik zur Bestimmung von flüchtigen organischen Säuren

Konrad Buchauer

Schlagwörter: Abwasserreinigung, Analytik, Titration, leicht abbaubare Substanzen, flüchtige organische Säuren, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure

Die Kenntnis der flüchtigen organischen Säuren s_a wird schon seit Jahren mit Erfolg für die Faulbehälter-Überwachung eingesetzt. Aber auch für die Beurteilung und Modellierung von Verfahren zur weitergehenden Nährstoffelimination ist die Kenntnis der leicht abbaubaren Abwasserfraktion $s_s (= s_a + s_f)$ von entscheidender Bedeutung. Viele der Analyseverfahren für diese zwei (drei) Parameter sind kostspielig und/oder zeitraubend. Die Titration hingegen stellt eine billige, zuverlässige und einfache Methode zur Bestimmung von s_a dar. Im vorliegenden Artikel werden 1. sieben verschiedene Titrationenmethoden zur Bestimmung der flüchtigen organischen Säuren vorgestellt und 2. drei ausgewählte Titrationenmethoden verglichen. Daraus erweist sich, daß bei richtiger Anwendung dieses Verfahrens für die Abwasser- und Schlamm-analytik universell einsetzbar ist und auch bei sehr niedrigen Konzentrationen von s_a hinreichend genaue Ergebnisse liefert.

For years knowledge about volatile fatty acids s_a has been successfully used for the control of mesophilic sludge digesters. Moreover, easily biodegradable substances $s_s (= s_a + s_f)$ proved crucial to assess and model the performance of advanced nutrient removal from wastewater. Most of the analytical procedures for these very substances are costly and/or time-consuming. Titration, however, offers a cheap, reliable and simple way for the determination of s_a . This paper 1. presents seven different titration procedures for the determination of volatile fatty acids and 2. compares three selected methods. It proves that a properly selected titration procedure is universally applicable both for wastewater and sludge analysis. Even with very low s_a -concentrations results are satisfactory.

1. Einleitung

Unter flüchtigen organischen Säuren versteht man kurz-kettige, wasserdampf-flüchtige Fettsäuren, insbesondere Essig-, Propion-, Butter- und Valeriansäure. Dominierend ist meist Essigsäure CH_3COOH . Alle diese genannten Verbindungen stellen einen Teil der leicht abbaubaren Abwasserinhaltsstoffe s_s dar. Nach den derzeit üblichen Modellvorstellungen entsprechend dem IAWQ-Modell

Nr. 2 unterteilt sich s_s in die zwei Anteile $s_a =$ flüchtige organische Säuren und $s_f =$ leicht fermentierbares Substrat [1; 2]. Diese Substanzen spielen einerseits für die weitergehende Stickstoff-Elimination [3] und insbesondere für die verstärkte biologische Phosphor-Elimination (Bio-P) [1; 4] eine maßgebende Rolle. Aber auch für die Faulbehälterüberwachung ist die Kenntnis von s_a eine äußerst wirksame Hilfe [5]. Damit jedoch ein Meßverfahren für s_a , s_f bzw. s_s eine breite Akzeptanz finden kann, scheinen folgende Erfordernisse unabdingbar:

- Möglichkeit zur getrennten Erfassung von s_f und s_a
- Hinreichende Genauigkeit auch bei kleinen Konzentrationen (maximaler Fehler +/- 5 bis 10 mg/l)
- Geringer Zeitaufwand
- Geringe Investitions- und Betriebskosten.

In Tab. 1 wird ein Überblick über derzeit verwendete und diskutierte Analysemethoden zur Bestimmung der leicht abbaubaren Substanzen gegeben.

Wie aus dieser Gegenüberstellung hervorgeht, entspricht leider kein einziges Verfahren allen Ansprüchen. Darüber hinaus kann insbesondere bei den biologischen und physiologischen Methoden nur eine Summe aus s_a und s_f bestimmt werden. Zur getrennten Erfassung von s_a und s_f ist der Einsatz von chemisch-physikalischen Methoden daher derzeit unumgänglich. Zur besseren Einschätzung der Vor- und Nachteile dieser Verfahrensgruppe einige zusätzliche Anmerkungen:

- Wasserdampfdestillation nach DEV H 21: Die Destillation bedarf eines doch beachtlichen apparativen und insbesondere zeitlichen Aufwandes.
- Photometrische Methode: Einfach und schnell durchführbar [6]. Zum Teil bestehen Zweifel, inwieweit das Verfahren für kleine Konzentrationen geeignet ist [7], obwohl diese Methode von verschiedenen Autoren auch als Referenzmethode für die s_a -Analyse von Abwasser verwendet wird [8; 9]. Allerdings weisen Moosbrugger et al. [9] darauf hin, daß diese Methode besonders sensibel auf Färbung der Probe reagiert und je nach Einsatzfall eine vorhergehende Elimination derselben erforderlich ist.
- Chromatographische Methoden: Bedürfen immer eines sehr teuren apparativen Aufwandes, der nur in seltenen Fällen verfügbar ist.
- Flockulationsmethode [10]: Einfach und schnell durchführbar. Allerdings ist zusätzlich die Abschätzung der gelösten, biologisch nicht abbaubaren Abwasserfraktion erforderlich und als Ergebnis erhält man nur s_s .
- Dispersitätsuntersuchung: Hat sich bisher als nicht sinnvoll für die Bestimmung der leicht abbaubaren Substanzen erwiesen [11].
- Titration: Einfach und schnell durchführbar, auch bereits im online-Einsatz erprobt. Kritisiert wird allerdings oft, daß das Verfahren für kleine Konzentrationen nicht geeignet sei.

Legt man auf eine einfache, rasche und billige Analyse-methode wert, so verbleibt eigentlich nur die Titration als Verfahren der Wahl zur Bestimmung der s_a -Fraktion,

wenn der Vorwurf der Ungenauigkeit entkräftet werden kann. Der vorliegende Artikel versucht abzuklären, welche Titrationsverfahren existieren, welches dieser Verfahren für eine generelle Anwendung am ehesten zu empfehlen ist, und mit welcher Genauigkeit gerechnet werden kann.

2. Erläuterung verschiedener Titrationsverfahren

2.1 Verfahren nach Nordmann

Prinzipielles

Das Verfahren nach Nordmann beruht auf einem Prinzip, das von McGhee bereits im Jahre 1968 [12] publiziert wurde. Darin schlägt er vor, den Säureverbrauch bei einer Titration von Faulwasser im Bereich zwischen pH 4 bis pH 5 als ein quantitatives Maß für den Gehalt an organischen Säuren zu verwenden. Dies ist deshalb möglich, weil sowohl das Kohlensäuresystem als auch andere Schlamminhaltsstoffe in diesem pH-Bereich kaum mehr puffernd wirksam sind. Nordmann griff 1977 diesen Ansatz für den deutschsprachigen Raum auf [13] und erstellte einen einfachen Ansatz für Faulwasser, der auch noch heute auf einigen Kläranlagen zur Faulbehälter-Überwachung in Verwendung ist.

Durchführung

Mit 0,1 N Schwefelsäure werden 20 ml filtrierte Probe in einem 50 ml Kunststoffbecher bis pH = 5,0 und pH = 4,4 titriert (Differenz = $SV_{5-4,4}$). Dabei befindet sich die Elektrode des pH-Meters ständig in der wässrigen Lösung und wird zum Durchmischen des Becherinhaltes fortwährend bewegt.

Auswertung

Die Summe der organischen Säuren errechnet sich über eine empirische Formel:

$$s_a \text{ [mg/l]} = 500 \cdot (1,66 \cdot SV_{5-4,4} \text{ [ml]} - 0,15) \quad (1)$$

Kontrollen

Über eine systematische Kontrolle dieses Verfahrens ist dem Autor nichts bekannt.

2.2 Verfahren nach Kapp

Prinzipielles

Kapp [5] griff wie Nordmann das Prinzip von von McGhee [12] auf und leitete daraus ein Verfahren ab, das zum Teil

Tabelle 1. Vergleich unterschiedlicher Analysemethoden zur Bestimmung von leicht abbaubaren Substanzen $s_s (= s_a + s_p)$.

Biologische Methoden (Atmungsmessungen)	Physiologische Methoden	Chemisch-physikal. Methoden
<ul style="list-style-type: none"> - Aerober Batch-Test - Anoxischer Batch-Test - Kontinuierliche Methode bzw. semikontinuierliche Methode - Batch-Test mit Modellierung 	<p>Methoden:</p> <ul style="list-style-type: none"> - NADH-Bestimmung - Dehydrogenasenaktivität - Sonstige Möglichkeiten: Pyruvat, Enzyme im Tricarbonsäurezyklus <p>Vorteile:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Ergebnisse beruhen auf biologischen Erkenntnissen <p>Nachteile:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Für eine allg. Handhabung noch nicht ausgereift <p>Meßresultat:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Nur s_s 	<ul style="list-style-type: none"> - Wasserdampfdestillation - Photometrische Methode - Chromatographische Methoden (GC, HPLC) - Flockulationsmethode - Dispersitätsuntersuchung (serielle Filtration) - Titration <p>Zum Teil sehr einfach, billig und schnell durchführbar</p> <ul style="list-style-type: none"> - Keine biologischen Einflüsse inkludiert - Zum Teil zusätzliche Parameter erforderlich - Teilweise hoher apparativer Aufwand - Zum Teil nur in Verbindung mit anderen Untersuchungen aussagekräftig <p>- s_a und s_s möglich</p>

auf empirischen, zum Teil auf theoretischen Zusammenhängen beruht. Besonders vorteilhaft erweist sich bei diesem Ansatz das enge Beieinanderliegen der pK_s -Werte von Essig-, Propion-, Butter- und Valeriansäure ($pK_s = ca. 4,75$) und demzufolge das annähernd gleiche Pufferverhalten derselben. Er geht ferner davon aus, daß im üblichen pH-Bereich der Titration von Abwasser- und Schlammproben andere Puffersysteme als der s_a - und der Kohlensäurepuffer vernachlässigbar sind.

Dieses Verfahren wurde eigentlich für die Faulbehälter-Überwachung entwickelt. Es zeigt sich jedoch, daß es bei entsprechend sorgfältiger Durchführung, präziser Eichung der pH-Sonde und genauer Säuredosierung auch für niedrige s_a -Konzentrationen geeignet ist.

Durchführung

Die Methode von Kapp sieht eine Titration auf die pH-Werte 5,0, 4,3 sowie 4,0 vor. Verwendet werden dazu laut [5] eine 0,1 N Schwefelsäure und eine Vorlage von 20 ml. Näheres zur Durchführung und Apparatur ist in dieser Quelle nicht dokumentiert. In [14] werden jedoch als Voraussetzungen für einen zuverlässigen Meßwert

- Titroprozessoren (d. h. genaue Dosiertechnik) und
- eine feststofffreie Probe angeführt.

Vor der Analyse muß die Probe deshalb über einen Membranfilter (0,45 μm Porenweite) filtriert werden. Beim online-Einsatz kommt in der Regel eine Ultrafiltration zur Anwendung.

Auswertung

Das von Kapp erstellte Auswerteschema sieht einen iterativen Rechengang unter Einbeziehung mehrerer Diagramme vor [5]. Um diesen unpraktischen Vorgang zu vereinfachen, wurde dieses Rechenschema mathematisch formuliert [15]. Dabei ergab sich folgender Zusammenhang:

$$s_a \text{ [mg/l]} = \frac{131340 \cdot SV_{5-4} \text{ [ml]} \cdot N \text{ [mval/l]}}{V_{Pr} \text{ [ml]} - 3,08 \cdot K_{s4,3} \text{ [mmol/l]} - 10,9} \quad (2)$$

wobei: $K_{s4,3} \text{ [mmol/l]} = \frac{SV_{4,3} \text{ [ml]} \cdot N \text{ [mval/l]} \cdot 1000}{V_{Pr} \text{ [ml]}}$ (3)

Kontrollen

Das Verfahren von Kapp wurde von ihm selbst an Faulschlammproben im Vergleich mit der Wasserdampfdestillation nach DEV H 21 verifiziert [5]. Dabei ergab sich ein Korrelationskoeffizient von $r = 0,9965$ ($r^2 = 0,9930$). Die s_a -Konzentrationen lagen im Mittel ca. 3,5% über jenen der Destillation. Später konnte von ihm auch die Eignung für Abwasser und den online-Einsatz bestätigt werden [14]. Dabei beziffert er die Genauigkeit des Verfahrens für $s_a \geq 20 \text{ mg/l}$ mit $\pm 5 \text{ mg/l}$ bzw. $\pm 10\%$.

Von Brückner [16] wurde an Abwasser und Sickerwasser ein Vergleich der s_a -Messungen per Titration und Wasserdampfdestillation durchgeführt. Diese Vergleiche ergaben für beide Medien eine gute Übereinstimmung. Sie verwies jedoch darauf, daß bei hohen Lipid-Gehalten in der Probe mit der Titration Mehrbefunde auftreten können.

Vom Autor dieses Artikels wurde eine Reihe von Versuchen mit Leitungswasser und deionisiertem Wasser (d. h. $s_a = 0 \text{ mg/l}$) durchgeführt und versucht, den Nullpunkt der Gl. (2) zu überprüfen. Dabei errechneten sich mit Gl. (2) s_a -Konzentrationen meist knapp unter 10 mg/l . Somit wurde die Auswerteformel in folgender Weise modifiziert:

$$s_a \text{ [mg/l]} = \frac{131340 \cdot SV_{5-4} \text{ [ml]} \cdot N \text{ [mval/l]}}{V_{Pr} \text{ [ml]} - 3,08 \cdot K_{s4,3} \text{ [mmol/l]} - 20} \quad (4)$$

Weiters erfolgten Versuche, bei denen entweder Essig-, Propion- oder Buttersäure bekannter Konzentration in gestaffelten Mengen zur jeweils selben Vorlage zugegeben wurde (Standard-Additionsverfahren), so daß deren Konzentration in der Vorlage zwischen ca. 15 und 130 mg/l angehoben wurde. Als Vorlage dienten sowohl Leitungswasser als auch frisches Abwasser unterschiedlicher Herkunft. Aus der Gegenüberstellung des per Titration gemessenen s_a -Anstieges und dem errechneten Soll-Anstieg ließ sich die Steigung der Auswerteformel ($= 131340 \cdot SV_{5-4} \cdot N / V_{Pr} - 3,08 \cdot K_{s4,3}$) bestätigen. Damit konnte aber auch die Eignung des Verfahrens für niedrige s_a -Konzentrationen zwischen 0 und 100 mg/l gut nachgewiesen werden. Die registrierten Abweichungen lagen durchwegs unter $\pm 10 \text{ mg/l}$.

2.3 Verfahren nach Moosbrugger

Prinzipielles

Das Verfahren von Moosbrugger et al. [9; 17] ist in der Lage, sowohl $[H_2CO_3^*] = [CO_2] + [H_2CO_3]$ und die Gesamt-Karbonat-Konzentration $C_T (= [H_2CO_3^*] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}])$ als auch die s_a -Konzentration in wässrigen Proben mit bekannter Ammonium-, Phosphat- und Sulfidkonzentration zu bestimmen. Zur Elimination von Meßfehlern wurde in das Verfahren die Möglichkeit zur Korrektur systematischer pH-Fehler eingebaut. Dazu war es notwendig, die per Titration angepeilten pH-Werte symmetrisch zu den pK_s -Werten von Bikarbonat und CO_2 (= ca. 6,3) sowie zum pK_s -Wert von Essigsäure (bzw. Propion-, Buttersäure) festzulegen (= ca. 4,75). Da diese Parameter in Abhängigkeit von Temperatur und Ionenstärke leicht schwanken, kam es nicht so sehr auf die Einhaltung penibel genauer Größen an, als vielmehr auf die näherungsweise Erfüllung des genannten Prinzips. Dabei war einerseits zu beachten, daß die pH-Abstände von den pK_s -Werten nicht zu groß gewählt wurden, um den ersten pH-Sollwert pH_1 nicht zu hoch werden zu lassen, und andererseits zeigte die praktische Erfahrung, daß ein Abstand nicht unter 0,4 pH-Einheiten notwendig ist, um den Einfluß von Zufallsfehlern möglichst auszuschalten. So wurden die pH-Paare 6,7 – 5,9 (symmetrisch zu $pK_s = 6,3$) und 5,2 – 4,3 (symmetrisch zu $pK_s = 4,75$) festgelegt, die per Titration erreicht werden sollten. Damit die pH-Korrektur anwendbar ist, wurde von Moosbrugger et al. die Einhaltung der empirischen Forderung $C_T/s_a > 2$ aufgestellt. Eine Begründung hierfür konnte nicht gefunden werden.

Durchführung

Benötigt werden laut [17]: Titrations-Bürette mit der Möglichkeit, Säure (Base) in Schritten von 0,02 ml zuzugeben, pH-Sonde mit Anzeige von 2 Dezimalen, Magnetrührer, Thermometer, Filterpapier (z. B. Schleicher Schuell 505), Pipette von 5 bis 50 ml, 100 ml Erlenmeyer Kolben, Meßgerät für elektrische Leitfähigkeit, Uhr, Salzsäure ca. 0,08 N, Natronlauge ca. 0,08 N, destilliertes Wasser, pH-Pufferlösung mit pH 4,0 und 7,0.

Zunächst werden an der gefilterten, unverdünnten Probe NH_4-N , PO_4-P , S^{2-} und TS (oder die elektrische Leitfähigkeit) bestimmt. Um ein ausreichendes Eintauchen der pH-Sonde im Erlenmeyer-Kolben in die Probe zu gewährleisten, wird ein Probenvolumen von 50 ml vorgeschlagen. Eine Verdünnung mit destilliertem Wasser ist nur dann erforderlich, wenn die Temperatur über 25°C liegt bzw. wenn die Gesamt-Karbonat-Konzentration C_T über 500 mg $CaCO_3$ beträgt.

Thermometer und pH-Sonde eintauchen, Magnetrührwerk für 15 Sekunden anschalten (ca. 60 Upm mit 25-mm-Rührer), Temperatur ablesen, Thermometer entnehmen und Rührwerk abschalten. 45 Sekunden warten und Start-pH₀ ablesen. Rührer wieder einschalten und Titration beginnen bis $pH_1 = 6,7 \pm 0,1$. Nach Erreichen dieses Wertes noch 30 Sekunden rühren, dann Rührwerk abschalten, zugefügtes Säure-Volumen ablesen und nach weiteren 30 Sekun-

den pH notieren. Titration auf dieselbe Weise für $\text{pH}_2 = 5,9 \pm 0,1$ sowie $\text{pH}_3 = 5,2 \pm 0,1$ und $\text{pH}_4 = 4,3 \pm 0,1$ wiederholen. Sollte der Start-pH₀ unter 6,7 zu liegen kommen, so muß dieser Wert festgehalten werden, anschließend erfolgt mit der Base eine Titration auf $\text{pH}_1 = 6,7 \pm 0,1$. Die weitere Titration mit Säure folgt dem zuvor beschriebenen Schema.

Auswertung

Die Auswertung erfolgt über die Theorie der schwachen Säuren- und Basen-Rechnung. Es besteht die Möglichkeit einer iterativen, manuellen Auswertung [9]. Da diese jedoch sehr zeitaufwendig ist, wird die Verwendung eines Rechenprogrammes empfohlen, das entweder selbst erstellt werden kann oder über die Water Research Commission, PO Box 824, Pretoria 0001, Republik Südafrika, beziehbar ist.

Kontrollen

Das Verfahren wurde von *Moosbrugger* et al. an Abwasser aus der Brauerei und Destillerie getestet, das zuvor per UASB-Verfahren gereinigt worden war [9]. Einmal wurde die Reinigungsanlage so schwach belastet, daß nur s_a -Konzentrationen um 10 mg/l auftraten, ein andermal wurde das UASB-System so hoch belastet, so daß sich $0 \leq s_a \leq 1200$ mg/l ergab. Ferner wurden auch Aufstockungen des gereinigten Abwassers mit Essigsäure in Schritten von 100 mg/l bis auf Absolutwerte von 1000 mg/l vorgenommen. Aus der Gegenüberstellung mit der photometrischen Methode nach *Montgomery* et al. [6] ergab sich eine sehr gute Übereinstimmung.

Eine weiterführende, sehr ausführliche Kontrolle des Verfahrens wurde in *deHaas* et al. [8] vorgenommen. Diese Autoren verglichen das Titrations-Verfahren mit der photometrischen Methode nach *Montgomery* et al. [6] und der HPLC-Analyse. Untersuchte Medien waren kommunales Rohabwasser, Primärschlamm und Faulschlamm. Aus der Gegenüberstellung ergab sich die beste Korrelation zwischen den drei genannten Methoden für Primärschlamm mit einer kleinen Tendenz der Titration zu höheren Werten. Für Faulschlamm einer gekippten Faulung ($\text{pH} < 6,0$; $s_a > 1500$ mg/l) tendierte die Titration zu ca. 15% größeren Werten als die photometrische Methode bzw. die HPLC-Auswertung. Außerdem waren ca. 20% der Resultate als klare Ausreißer anzusehen. Grundsätzlich traten die Abweichungen jedoch erst ab $s_a > 2000$ mg/l auf. Über Ursachen wurde nur spekuliert, am wahrscheinlichsten schien ein störender Einfluß gelöster Peptide oder Aminosäuren. Der Vergleich für Abwasser brachte eine zufriedenstellende Übereinstimmung zwischen der titrimetrischen und photometrischen Methode, die jedoch beide im Schnitt ca. 10 mg s_a /l über den Resultaten der HPLC-Analyse lagen, bei welcher Essig-, Propion- und Buttersäure erfaßt wurden. Als Nachweisgrenze für s_a , auch im Falle von $C_T/s_a < 2$, wurden 5 mg/l erachtet. Bei niedrigen Konzentrationen unter 10 mg/l wird die Methode als unzuverlässig eingestuft. Wenn auch die automatische pH-Korrektur der Auswertung nach *Moosbrugger* im Falle von $C_T/s_a < 2$ nicht mehr funktioniert, so tat dies der Genauigkeit der

Titrationauswertung trotzdem generell keinen wesentlichen Abbruch.

2.4 Sonstige Titrationsverfahren

Neben den erläuterten Titrationsverfahren gibt es nach Kenntnis des Autors noch einige weitere Ansätze zur Bestimmung von s_a über die Titration:

- Bereits 1961 wurde von *DiLallo* et al. [18] ein Titrationsverfahren vorgeschlagen, das zwischen dem Kohlensäurepuffer und den organischen Säuren zu unterscheiden suchte. Dabei wird die Probe zunächst vom pH-Startwert auf $\text{pH} = 4,0$ titriert und daraus die Gesamt-Alkalinität bestimmt. Der pH wird dann weiter auf 3,3 reduziert, und die Probe 3 Minuten leicht gekocht. Damit soll Karbonat weitestgehend eliminiert sein. Mit einer starken Base wird anschließend rücktitriert. Der Basenverbrauch zwischen pH 4,0 und 7,0 dient zur Abschätzung der Alkalinität zufolge s_a , und mittels empirischer Umwandlungsfaktoren kann s_a von Faulschlamm berechnet werden. - In leicht modifizierter Form wird dieses Verfahren auch von [19] verwendet.
- Von *Ripley* et al. [20] stammt eine Methode, die mit Säure zuerst bis pH 5,75 und weiter zu pH 4,3 titriert. Hierbei wird insbesondere der Säureverbrauch zwischen pH 5,75 und pH 4,3 der s_a -Alkalinität zugeschrieben. Die Auswertung erfolgt über empirische Ansätze und gilt nur für Faulschlamm.
- *Powell* et al. [21] schlagen eine Anhebung auf $\text{pH} > 11$ mittels einer starken Base vor. Die anschließende Rücktitration auf pH 9,4 liefert eine erste Möglichkeit zur Berechnung der Gesamt-Karbonat-Konzentration C_T . Die weitere Titration hält den Säureverbrauch bis pH 6,9, pH 4,0 und pH 2,2 fest. Strippung mit Luft bei pH 2,2 soll den Kohlensäurepuffer gänzlich eliminieren. Nach neuerlicher Titration auf pH 4,0 und 6,9 kann s_a berechnet und C_T korrigiert werden. Von *Moosbrugger* et al. [22] werden verschiedene Aspekte dieses Verfahrens kritisch bewertet, wie ungewollte Karbonat-Fällung bei hohem pH, Einfluß von $\text{NH}_4\text{-N}$ bei hohem pH und verlässliche Eichung der pH-Sonde für einen derart großen Bereich.
- Von *Colin* [23] wird ein weiteres Verfahren mit Säure- und Base-Titration zu verschiedenen pH-Endpunkten vorgeschlagen. Die Informationen betreffend Durchführung und Auswertung sind jedoch so unvollständig, daß an dieser Stelle von einer weiteren Beschreibung abgesehen wird.

3. Vergleich ausgewählter Titrationsverfahren

Im folgenden werden die Verfahren von *Nordmann*, *Kapp* und *Moosbrugger* einander gegenübergestellt. Diese Auswahl wurde getroffen, weil die beiden erstgenannten Methoden im deutschsprachigen Raum wohl die am meisten verbreiteten sind, und weil das Verfahren nach *Moosbrugger* am ehesten einen Ansatz zur Optimierung der Resultate erkennen läßt.

3.1 Vergleich der Verfahren nach Nordmann und Kapp

Aus vielen Versuchen für diesen Artikel mit unterschiedlichsten Proben ist zu erkennen, daß der Säureverbrauch zwischen pH = 5 bis 4 meist geringfügig überlinear verläuft. Man kann daher näherungsweise annehmen, daß gilt:

$$SV_{5-4,4} \approx 0,7 \cdot SV_{5-4} \quad (5)$$

Die Auswerteformel Gl. (1) von Nordmann läßt sich mit Gl. (5) umformen zu:

$$s_a \text{ [mg/l]} = 11.620 \cdot SV_{5-4} \text{ [ml]} / V_{Pr} \text{ [ml]} - 75 \quad (6)$$

In der Form von Gl. (6) ist die Auswertung nach Nordmann direkt mit der modifizierten Auswertung nach Kapp entsprechend Gl. (4) vergleichbar. Bild 1 soll die Verhältnisse für die Titration mit 0,1 N Säure und 50 ml Vorlage verdeutlichen.

Ein entscheidender Nachteil der Auswertung nach Nordmann ist, daß der Einfluß des Kohlensäurepuffers nicht allgemein berücksichtigt wird. Bei Faulwasser liegt SV_{5-4} meist im Bereich von 1 bis 3 ml 0,1 N Säure/50 ml Probe. Die Auswerteformel von Nordmann spiegelt daher Verhältnisse wider, die ca. einer Säurekapazität von 40 mmol/l entsprechen (s. Bild 1). Da die Säurekapazität in der Praxis von Faulwasser meist höher liegt ($K_{s4,3} =$ ca. 60 bis 160 mmol/l), neigen die nach Nordmann errechneten Konzentrationen zur leichten Überschätzung der s_a -Konzentrationen in Faulwasser.

Für eine Anwendung zur Faulbehälterüberwachung ist das Verfahren aber durchaus geeignet, weil für diesen Zweck primär die Veränderungen von s_a beobachtet werden. Das Verfahren nach Nordmann ist jedoch in keiner Weise für die Angabe von verlässlichen s_a -Konzentrationen in Abwas-

ser bzw. Belebtschlamm ($K_{s4,3}$ meist ca. 2 bis 10 mmol/l) geeignet. Hier wäre mit Fehlern in der Größenordnung von ca. 50 bis 200 mg s_a /l zu rechnen. Auch für die Bewertung einer Primärschlammversäuerung ist diese Auswertung ungeeignet – innerhalb von 2 Wochen Versäuerung kann $K_{s4,3}$ zwischen ca. 10 und 100 mmol/l streuen. Der zu erwartende Fehler liegt folglich bei einigen Hundert mg s_a /l.

3.2 Vergleich der Verfahren nach Kapp und Moosbrugger

Für beide Verfahren gilt, daß neben einer sorgfältigen Durchführung und präzisen Eichung der pH-Sonde insbesondere eine genaue Säuredosierung erforderlich ist. So wurde vom Autor für die nachfolgend dokumentierten Vergleichsmessungen ein Titrator, Mettler DL40GP, verwendet, der die Säuredosierung in Schritten von 0,005 ml ermöglicht. Als Vorlage dienten jeweils 50 ml. Die Abwasser- und Belebtschlamm-Titrationsen erfolgten an gefilterten, unverdünnten Proben. Für die Titration von Primärschlamm wurde 25 ml Primärschlamm-Filtrat mit 25 ml deionisiertem Wasser verdünnt, und für die Titration von Faulschlamm wurde 20 ml Faulschlamm-Filtrat mit 30 ml deionisiertem Wasser verdünnt. Als Filter kamen Whatman-Filter zum Einsatz. Die verwendete Säure war eine ca. 0,1 N Salzsäure. Besonders wichtig erwies sich eine rasche Analyse. Verzögerungen und ein Rühren (Schütteln) der Probe verursachten meßbare Veränderungen der s_a -Konzentration durch Strippung. Dieser Aspekt ist vor allem bei Probenahme vor Ort mit anschließendem Transport in ein Labor und womöglich nochmals verzögerter Analyse zu beachten!

Beide Verfahren sind bereits anhand von Vergleichen mit der Destillation nach DEV H 21, der photometrischen Methode sowie HPLC auf ihre grundsätzliche Richtigkeit getestet worden [5; 8; 9; 16]. Für diese Vergleiche waren sowohl kommunales Abwasser, industrielles Abwasser, Sickerwasser, Primärschlamm als auch Faulschlamm verwendet worden. – Da auf diese Kontrollen bereits in Kapitel 2.2 und 2.3 eingegangen wurde, soll an dieser Stelle daher nur noch der gegenseitige Vergleich der beiden Titrationsverfahren behandelt werden.

Für die manuelle Titration praktisch etwas einfacher ist die Titration nach Moosbrugger insofern, als keiner der pH-Sollpunkte genau erreicht werden muß, sondern es genügt, wenn der aufgezeichnete Säureverbrauch und zugehörige pH-Wert innerhalb eines Streubereiches von $\pm 0,1$ pH-Einheiten zu liegen kommt. Sofern die Titration jedoch automatisch erfolgt, spielt dieser Aspekt keine Rolle.

Nachteilig beim Verfahren nach Moosbrugger erscheint, daß einerseits ein pH-Punkt mehr im Spiel ist, und daß andererseits der erste angepeilte pH-Wert 6,7 beträgt. Man muß daher für die Titration sowohl eine Base als auch eine Säure vorhalten. Der erste pH-Sollwert beim Verfahren nach Kapp liegt mit 5,0 hingegen so niedrig, daß mit der Säure im Falle von Abwasser- und Schlammanalytik eigentlich immer das Auslangen gefunden wird, eine Base ist so gut wie nie erforderlich.

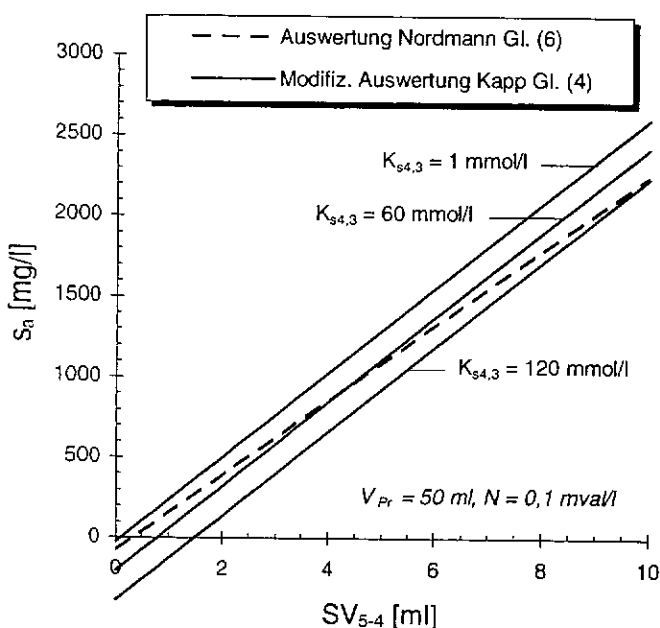


Bild 1. Vergleich der Titrationsauswertung des Verfahrens nach Nordmann entsprechend Gl. (6) mit der modifizierten Auswertung des Verfahrens nach Kapp entsprechend Gl. (4).

Tabelle 2. Vergleich der Resultate unterschiedlicher Titrationsmethoden zur Bestimmung von leicht abbaubaren Substanzen.

Medium		Kapp laut Gl. (4)	Moosbrugger	Korrelation r^2
Rohzulauf	n	22	22	0,9498
	Min	3	1	
	X	56	52	
	Max	154	135	
Primärschlamm	n	24	24	0,9980
	Min	149	140	
	X	1246	1221	
	Max	3486	3326	
Hochbelasteter Belebtschlamm	n	26	26	0,9979
	Min	8	9	
	X	215	210	
	Max	1676	1754	
Schwachbelast. Belebtschlamm	n	33	33	0,9930
	Min	2	0	
	X	81	77	
	Max	414	383	
Faulschlamm	n	13	13	0,0290
	Min	19	0	
	X	199	63	
	Max	322	276	

n = Zahl der untersuchten Proben, Min [mg/l] = kleinster ermittelter s_a -Wert, X [mg/l] = arithmetisches Mittel der s_a -Konzentration aller untersuchten Proben, Max [mg/l] = größter ermittelter s_a -Wert.

Zur vergleichenden Beurteilung der Auswertungsergebnisse der genannten Verfahren wurde eine Vielzahl unterschiedlichster Medien, wie sie auf einer Kläranlage anfallen, mit beiden Methoden untersucht. Die Proben stammen von elf verschiedenen kommunalen Kläranlagen in Tirol, Österreich. Zur Erfassung unterschiedlichster Randbedingungen wurden die Proben zum Teil bis zu zwei Wochen ohne Sauerstoffzufuhr anaerob gelagert und anschließend neuerlich analysiert. *Tabelle 2* gibt einen Überblick der gesammelten Ergebnisse, die *Bilder 2* und *3*

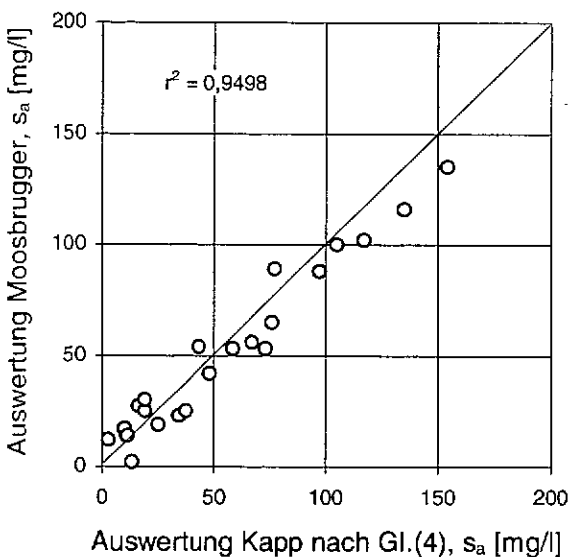


Bild 2. s_a -Konzentration in Rohzulauf – Gegenüberstellung von Meßergebnissen nach (1) der modifizierten Auswertung des Verfahrens von Kapp entsprechend Gl. (4) und (2) nach der Auswertung von Moosbrugger.

zeigen exemplarisch die Meßresultate für Rohzulauf und Primärschlamm.

Für die Zulaufproben erweist sich eine leichte Tendenz des Verfahrens nach Kapp zur Berechnung geringfügig höherer s_a -Konzentrationen (im Mittel + 4 mg/l) als mit dem Verfahren nach Moosbrugger. Der Korrelationsfaktor für dieses Medium ist der schlechteste aller untersuchten Medien, abgesehen von Faulschlamm, liegt mit $r^2 = 0,95$ aber doch in einem zufriedenstellenden Bereich.

Für Primärschlamm ist die Korrelation noch besser, jedoch auch hier weist das Verfahren nach Kapp geringfügig höhere Konzentrationen (+ 25 mg/l) auf als jenes nach Moosbrugger. Die prozentuale Abweichung ist auf Grund der wesentlich höheren Absolutwerte minimal.

Eine ähnliche Übereinstimmung wie für Primärschlamm zeigen auch die Resultate für Belebtschlamm aus schwachbelasteten und hochbelasteten biologischen Kläranlagen. Die mittlere Abweichung liegt hier bei 5 bzw. 4 mg/l.

Die Versuche mit Faulschlamm ergaben überraschend keinerlei Korrelation. Auffallend ist, daß das Verfahren nach Moosbrugger für fünf der dreizehn Messungen $s_a = 0$ mg/l ergab, was nicht realistisch erscheint. Hinzu kommt, daß das Verfahren von Kapp an Hand zahlreicher Vergleiche von Faulschlammproben mit der Destillation nach DEV H 21 als verifiziert anzusehen ist, während für das Verfahren nach Moosbrugger lediglich Kontrollen mit gekipptem Faulschlamm dokumentiert sind. Folglich kann mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit davon ausgegangen werden, daß das Verfahren nach Moosbrugger hier eine Schwachstelle aufweist.

4. Zusammenfassung

Das Verfahren nach Nordmann ist, wie die Vergleiche gezeigt haben, nicht geeignet, zuverlässige Absolutwerte für die Konzentration der leicht flüchtigen organischen Säuren s_a zu liefern. Einem Einsatz zur Faulbehälter-Überwachung, der lediglich Veränderungen der Versäuerung im Reaktor beobachten will, steht aber nichts im Wege. Zu beachten ist jedoch, daß im Grunde mit minimalem Mehraufwand unter Einsatz des Verfahrens von Kapp oder jenem von Moosbrugger ein Ergebnis erhältlich ist, dessen Absolutwerte stimmen, und das auch für andere Aufgaben der Abwasser- und Schlammanalytik einsetzbar ist.

Das Verfahren von Kapp und jenes von Moosbrugger sind für Rohabwasser, Primärschlamm und alle Arten von Belebtschlamm, ungeachtet deren Lagerzeit, als gleich-

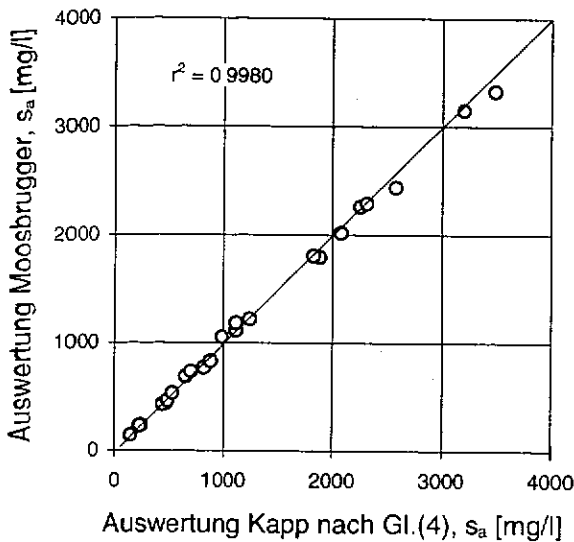


Bild 3. s_a -Konzentration in Primärschlamm – Gegenüberstellung von Meßergebnissen nach (1) der modifizierten Auswertung des Verfahrens von *Kapp* entsprechend Gl. (4) und (2) nach der Auswertung von *Moosbrugger*.

wertig zu erachten. Lediglich im Falle von Faulschlamm ergaben sich gravierende Unterschiede, deren Ursache noch nicht geklärt ist. Da das Verfahren von *Kapp* ursprünglich für Faulschlamm erstellt und verifiziert wurde, wird hier ein grundsätzliches Problem beim Verfahren von *Moosbrugger* vermutet. Generell tendiert die Auswertung des Verfahrens nach *Kapp* laut Gl. (4) zur Berechnung geringfügig höherer s_a -Werte als jenes nach *Moosbrugger*. Während sich diese Abweichungen für $s_a \leq$ ca. 200 mg/l unter 5 mg/l bewegen, steigen sie für Primärschlamm-Proben mit einem mittleren $s_a = 1250$ mg/l auf durchschnittliche 25 mg/l an. Die Ursachen hierfür werden als systembedingt eingestuft und lassen sich weder mit dem Einfluß von Stickstoff, Phosphor oder Ionenstärke begründen. Da beide genannten Titrationsverfahren bei Vergleichsmessungen mit gänzlich anderen Methoden durchwegs eine Tendenz zu minimal höheren s_a -Konzentrationen aufweisen, bestätigt sich zwar einerseits die empfohlene Modifizierung der Auswertung für das Verfahren nach *Kapp*. Es erscheint in Anbetracht der genannten Faktoren aber durchaus überlegenswert, die mit Gl. (4) erzielbaren Ergebnisse noch um z. B. weitere 5 mg/l abzumindern.

Die Nachweisgrenze für s_a liegt für beide Methoden bei ca. 5 mg/l, und bei kleinen s_a -Konzentrationen ≤ 100 mg/l kann eine Genauigkeit von ca. ± 5 (bis 10) mg/l angenommen werden.

Alle übrigen, bisher entwickelten Titrationsverfahren sind entweder aufwendiger, nur für Faulschlamm geeignet, oder in bezug auf Genauigkeit als kritisch einzustufen.

Zieht man Bilanz, so erweist sich, daß die Titration bei entsprechender Verfahrensauswahl ein einfaches, rasches und auch online anwendbares Instrument ist, um s_a zuverlässig und billig in jedem beliebigen Medium auf einer Kläranlage zu bestimmen. Besonders betont muß jedoch werden, daß der genauen Durchführung großes Gewicht zukommt. Dies bedeutet insbesondere eine präzise Säure-

(Base-)Dosierung in Schritten $\leq 0,01$ ml, sorgfältige Eichung der pH-Sonde sowie Beachtung der Möglichkeit von s_a -Strippung. Wegen der einfachen Auswertung, der Notwendigkeit, nur Säure vorzuhalten und der geringen Anzahl von zu titrierenden pH-Punkten wird insbesondere das Verfahren nach *Kapp* als ideal zur s_a -Bestimmung erachtet.

Danksagung

Die hier vorgestellten Ergebnisse resultieren zum Teil aus einer am Institut für Umwelttechnik der Universität Innsbruck, o. Univ. Prof. Dr. Ingerle, durchgeführten Dissertation. Mein Dank gilt daher einerseits dem Institut sowie insbesondere der Vereinigung Österreichischer Industrieller, Landesgruppe Tirol, deren finanzielle Unterstützung die Arbeit an diesem Forschungsprojekt wesentlich erleichtert hat.

Verzeichnis der Abkürzungen und Formelzeichen

CO ₂	mg/l	Kohlendioxid
CO ₃ ²⁻	mg/l	Karbonat
C _T	mmol/l	Gesamt-Karbonat (= [H ₂ CO ₃ [*]] + [HCO ₃ ⁻] + [CO ₃ ²⁻])
HCO ₃ ⁻	mg/l	Bikarbonat
H ₂ CO ₃	mg/l	Kohlensäure
H ₂ CO ₃ [*]	mmol/l	= [CO ₂] + [H ₂ CO ₃]
HPLC	-	High Performance Liquid Chromatograph
K _{s4,3}	mmol/l	Säurekapazität bis pH 4,3 (oft auch als Alkalinität oder Kalkreserve bezeichnet)
N	mval/l	Normalität
NH ₄ -N	mg/l	Ammonium-Stickstoff
pH	-	pH-Wert
pK _s	-	Säurekonstante
PO ₄ -P	mg/l	Phosphat-Phosphor
r ²	-	Quadrat des Korrelationskoeffizienten r
S ²⁻	mg/l	Sulfid
s _a	mg/l	flüchtige organische Säuren
s _f	mg/l	leicht fermentierbares Substrat
s _s	mg/l	leicht abbaubare Abwasserinhaltsstoffe
SV _{4,3}	ml	Säureverbrauch bei der Titration vom jeweiligen Start-pH bis pH 4,3
SV ₅₋₄	ml	Säureverbrauch bei der Titration von pH 5,0 bis pH 4,0
SV _{5-4,4}	ml	Säureverbrauch bei der Titration von pH 5,0 bis pH 4,4
TS	g/l	Trockensubstanz
UASB	-	Upflow Anaerobic Sludge Blanket
Upm	-	Umdrehungen pro Minute
V _{pr}	ml	Probe-Volumen (= Vorlage-Volumen)

In [a] angegebene Parameter bezeichnen die Konzentration der Verbindung a in mmol/l.

Literatur

- [1] Henze, M.; Gujer, W.; Mino, T.; Matsuo, T.; Wentzel, M. C. and Marais, G. v. R.: Activated sludge model. No. 2, IAWQ Scientific and Technical reports, No. 3, IAWQ, London, 1995.
- [2] Henze, M.; Gujer, W.; Mino, T.; Matsuo, T.; Wentzel, M. C. and Marais, G. v. R.: Wastewater and biomass characterization for the activated sludge model. No. 2: Biological phosphorus removal. Water Science and Technology, Vol. 31 (1995) No. 2, S. 13-23.
- [3] van Haandel, A. C. and Marais, G. v. R.: Nitrification and denitrification in the activated sludge process. Research Report No. W 39, Dept. of Civil Eng., Univ. of Cape Town, 1981.

- [4] *Wentzel, M. C.; Lötter, L. H.; Loewenthal, R. E. and Marais, G. v. R.*: Metabolic behaviour of *Acinetobacter* spp. in enhanced biological phosphorus removal – a biochemical model. *Water SA*, Vol. 12 (1986) No. 4, S. 209–224.
- [5] *Kapp, H.*: Schlammfäulung mit hohem Feststoffgehalt. *Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft*, Bd. 86, Oldenbourg Verlag, München, 1984.
- [6] *Montgomery, H. A. C.; Dymock, J. F. and Thom, N. S.*: The rapid colorimetric determination of organic acids and their salts in sewage sludge liquor. *The Analyst* 87 (1962) S. 947–952.
- [7] *Scheer, H.* (Redaktion): Vermehrte biologische Phosphorelimination in der Abwasserreinigung. Abschlußbericht eines Erfahrungsaustausches deutschsprachiger Hochschulen, Mitteilungen der Oswald-Schulze-Stiftung, Heft 19, 1995.
- [8] *de Haas, D. W. and Adam, N.*: Use of a simple titration procedure to determine H_2CO_3^* alkalinity and volatile fatty acids for process control in waste-water treatment. *Water SA*, Vol. 21 (1995) No. 4, S. 307–318.
- [9] *Moosbrugger, R. E.; Wentzel, M. C.; Loewenthal, R. E.; Ekama, G. E. and Marais, G. v. R.*: Alkalinity measurement: Part 3 – A 5 pH point titration method to determine the carbonate and SCFA weak acid/bases in aqueous solution containing also known concentrations of other weak acid/bases. *Water SA*, Vol. 19 (1993) No. 1, S. 29–40.
- [10] *Mamais, D.; Jenkins, D. and Pitt, P.*: A rapid physical-chemical method for the determination of readily biodegradable soluble COD in municipal wastewater. *Water Research*, Vol. 27 (1993) No. 1, S. 195–197.
- [11] *Klopp, R. and Koppe, P.*: Die quantitative Charakterisierung von Abwässern hinsichtlich ihrer Dispersität und Abbaubarkeit. *Vom Wasser* 75 (1990), S. 307–329.
- [12] *Mc Ghee, T. J.*: A method for approximation of the volatile acid concentrations in anaerobic digesters. *Water and Sewage Works*, Vol. 115 (1968), S. 162–166.
- [13] *Nordmann, W.*: Die Überwachung der Schlammfäulung. KA-Informationen für das Betriebspersonal, Beilage zur Korrespondenz *Abwasser* 3/77 (1977).
- [14] *Kapp, H.*: On-line-Messung der organischen Säuren. *Korrespondenz Abwasser* 39 (1992) Nr. 7, S. 999–1004.
- [15] *Buchauer, K.*: Biologische Hydrolyse zur Optimierung von Bio-P. Dissertation am Institut für Umwelttechnik der Univ. Innsbruck, 1996.
- [16] *Brückner, H.*: Vergleich verschiedener Abwasseranalysemethoden. *gwf-Wasser/Abwasser* 136 (1995) Nr. 9, S. 474–477.
- [17] *Moosbrugger, R. E.; Wentzel, M. C.; Ekama, G. A. and Marais, G. v. R.*: Simple titration procedures to determine H_2CO_3^* alkalinity and short-chain fatty acids in aqueous solutions containing known concentrations of ammonium, phosphate and sulphide weak acid/bases. *Water Research Commission*, PO Box 824, Pretoria 0001, Republic of South Africa. WRC Report No. TT 57/92, UCT Research Report W74, 1992.
- [18] *DiLallo R. and Albertson, D. E.*: Volatile Acids by direct titration. *JWPCF* 33 (1961) No. 4, S. 356–365.
- [19] *Klein, Rall.*: Fettsäurebestimmung. Modifizierte Methode, wie sie in der SZ-Ehingen durchgeführt wird. Ehingen, 17.9.1989, unveröffentlicht.
- [20] *Ripley L. E.; Boyle J. C. and Converse J. C.*: Improved alkalimetric monitoring for anaerobic digestion of high-strength wastes. *JWPCF* 58 (1986) No. 5, S. 406–411.
- [21] *Powell G. E. and Archer D. B.*: On-line titration method for monitoring buffer capacity and total volatile fatty acid levels in anaerobic digesters. *Biotechnol. and Bioeng.* 33 (1989) S. 570–577.
- [22] *Moosbrugger, R. E.; Wentzel, M. C.; Ekama, G. A. and Marais, G. v. R.*: Weak acid/bases and pH control in anaerobic systems – a review. *Water SA* 19 (1993) No. 1, S. 1–10.
- [23] *Colin, F.*: *Anaerobic Digestion and Carbohydrate Hydrolysis of Waste*. Elsevier Applied Science Publishers, 1984.

(Manuskripteingang: 20.2.1997)