

# Trübung Ein vielseitiger Parameter

Wissenswertes, Tipps und Tricks für die Messung



# Parameter Trübung: je nach Applikation

- **Trinkwasser-Applikationen: Indikator**

- Indikator für die Reinheit des Wassers
- Qualitätskontrolle an Brunnenköpfen und Wasserreservoirs
- Entnahmekontrolle – Vermeidung von Überfahren
- Trinkwasser in der Lebensmittel- und Getränkeindustrie
- Referenzmessung für Prozess-Messgeräte

- **Abwasser: Ablauf - Prozessreferenz**

- Referenzmessung für Prozess-Messgeräte

- **Industrie: Prozesskontrolle, QC, Wareneingang, Indikator für...**

- Filterlast zur Verhinderung von Filterdurchbruch
- QC von z.B. Benzin: Wareneingangskontrolle für Motorentwicklung
- Lebensmittel- und Getränkequalität, Konzentratprüfung, Waschwasser...
- Aquakultur
- Fermenter und Zellkulturen
- .....

- **Umweltmonitoring: Oberflächengewässer**



# Das Messprinzip der Trübung

## Norm- und Applikationsvorgaben



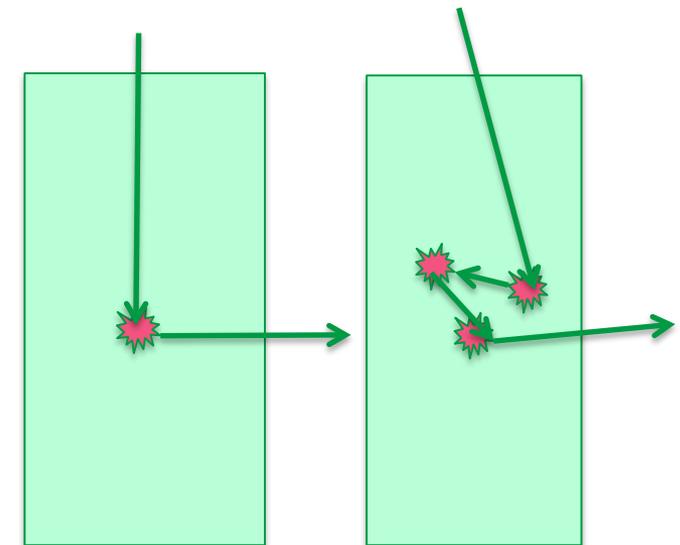
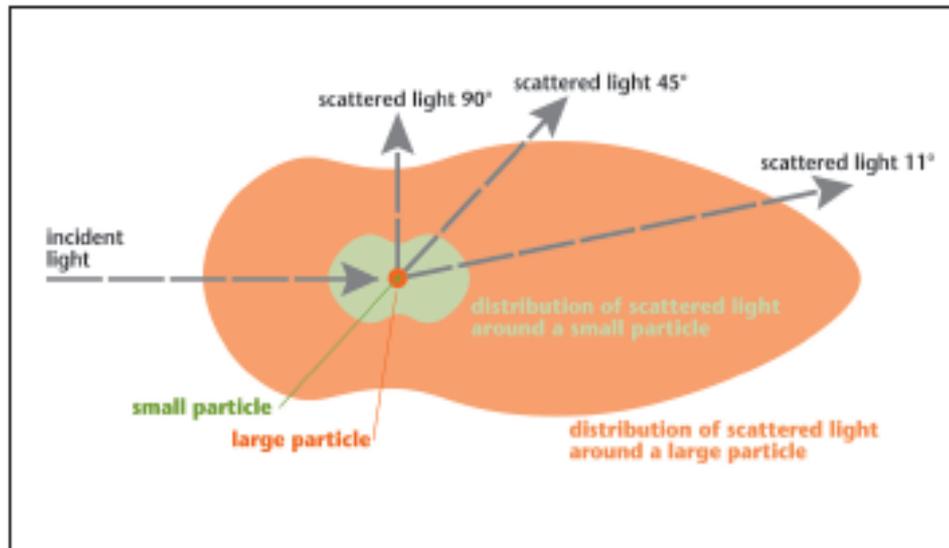
a xylem brand

# Prinzip der Trübungsmessung

## Trübung ist ein **optischer Eindruck!**

Und damit ist sie keine so klar umrissene Messgröße wie z.B. ein elektrochemischer oder photometrischer Parameter, sondern ein Effekt hervorgerufen durch Streuung und Absorption von Licht.

- Partikel erzeugen eine Lichtstreuung, je nach Größe, Form und Farbe unterschiedlich
- Der Streuwinkel hängt von der Größe, Form und Anzahl ab: vorwärts, seitwärts sowie Rückstreuereffekte
- Schwächung des Lichts nimmt durch Mehrfachstreuung und Absorption mit zunehmender Partikelzahl (= höherer Trübung) zu => Die Streulichtintensität ist nicht über den gesamten Bereich linear.



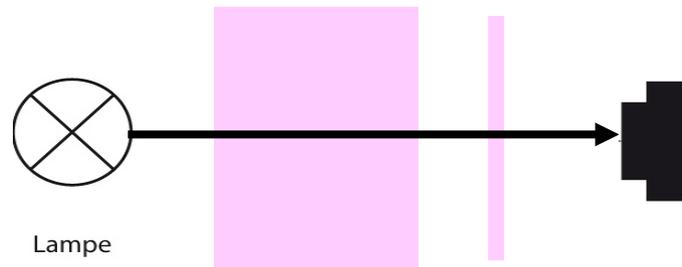
Je mehr Partikel desto häufiger tritt Mehrfachstreuung zwischen Partikeln auf

Das Streuverhalten des Partikels hängt von seiner Größe ab: Grün ist ein kleines, orange ein großes Partikel

# Prinzip der Trübungsmessung

## Was bedeutet die Streuung für die Messung und Reproduzierbarkeit?

Man stelle sich ein Papier im Lichtgang vor: Seiten- oder Frontalansicht



- Partikel sind beweglich und wechseln deshalb die Ausrichtung in der Lösung
- Mit wechselnder Ausrichtung ist der Streueffekt im Licht durch die ungleichmäßige Form eines Partikels verschieden und schwankend

### Für die Messung und das Messergebnis bedeutet das:

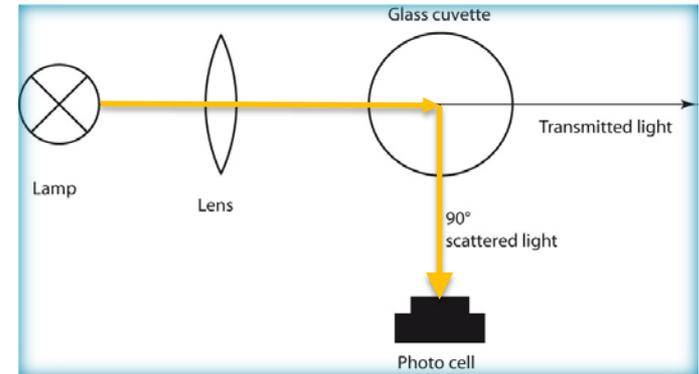
- Das Ergebnis wird um einen Mittelwert „oszillieren“:
- die Toleranzen/Variabilitäten des Systems sind höher und messbereichsabhängig
- die Auflösung sinkt mit zunehmendem Messbereich, da Wechselwirkungen auftreten
- im Vergleich zu anderen Messverfahren verhalten sich reale Proben nicht als „stabiles“ Messsystem während der Messung.

# Die drei wesentlichen Messverfahren

## Nephelometrisch mit 90° Streuwinkel

Am besten geeignet für Trinkwasser,  
Vorgabe für die DIN EN ISO und US EPA Messung

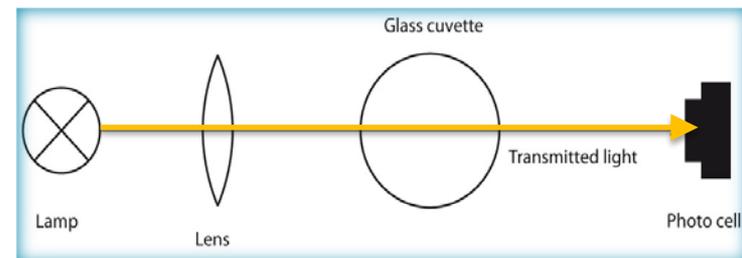
- Lichtstrahl durch die Messküvette
- Streuung wird mit einer Detektor-Anordnung von **90°** gemessen
- Durchgehendes Licht wird ignoriert



## Transmission bei 180° durchgehendem Licht

- Transmission ist das Verhältnis der Lichtintensität **nach / vor** der Messküvette
- Der Detektor ist mit 180° angeordnet
- Photometrische Messung arbeitet mit dieser Transmission:

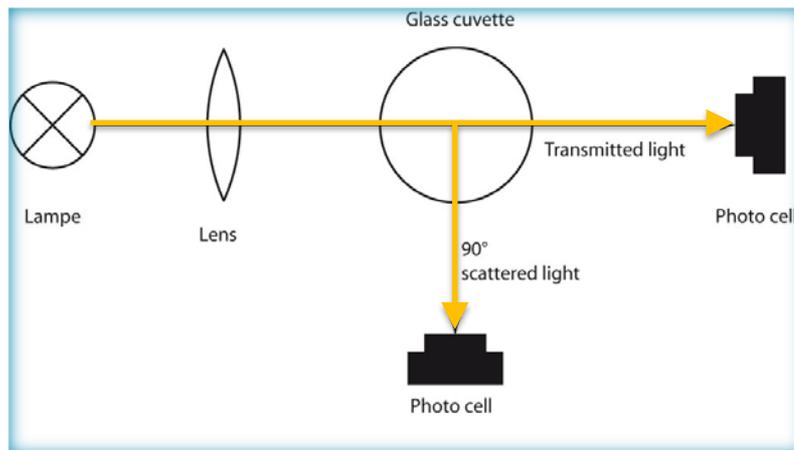
Grundlage der Trübungskorrektur  
für photometrische Messungen, z.B. bei CSB  
z.T. auch als photometrische QC in Industrie  
(z.B. Farbqualität von Wandfarbe)



# Die drei wesentlichen Messverfahren

## Ratio-Verfahren: Die Kombinationsmessung unter verschiedenen Winkeln

- Wichtig für alle Lösungen mit hoher Trübung und Werten  $> 1500-2000$  NTU, um die Effekte von Rück- und Mehrfachstreuung zu erfassen.
- Verschiedene Winkel werden als Verhältnis (Ratio) zur Transmission erfaßt und mittels mathematischer Algorithmen ausgewertet.  
Je mehr Partikel in einer Lösung sind, umso größer sind die Effekte zwischen den Partikeln. Dies führt im  $90^\circ$ -Modus bei bestimmten Verteilungen der Partikel sogar zu einem geringeren Messwert. Mit dem Ratioverfahren wird eine Messung bis  $10.000$  NTU/FNU (Ratio) ermöglicht
- **Keine Normung für Ratioverfahren**  
**=> keine vergleichbaren Ergebnisse zwischen verschiedenen Geräten**  
Branchenspezifische Standards, z.B. Bier => Branchenspez. Optik ( $90^\circ/11^\circ$ )



**Achtung in der Wasseraufbereitung bei der Referenzierung von Process- mit Labormessung:** Messwerte von Laborgeräten mit Ratio ab  $40$  NTU sind nicht vergleichbar mit nephelometrischen Messwerten über  $40$  NTU! Ratio ist ein nicht standardisiertes Verfahren mit herstellereinspezifischer Optik! Messergebnisse sollten mit einer Ratio-Kennzeichnung zur Identifizierung als solche versehen sein.

# IR oder Weißlicht-Messung?

## Verschiedene Lichtquellen

### IR bei 860 nm

- gemäß DIN EN 7027 Anforderungen wie z.B. EU Trinkwasser
- Enge technische Spezifikation des optischen Systems
  - 860 nm  $\pm$  30 nm
  - Empfänger / Detektor  $90^\circ \pm 2.5^\circ$ , Öffnungswinkel 20-30 °
- IR eliminiert die Färbung einer Lösung, unempfindlicher gegen äußeren Streulichteinfluß

### Halogen Weißlicht

- Gemäß US EPA 180.1 Anforderung => USA Norm für Trinkwasser
- Wesentlich breiter bzgl. den technischen Spezifikationen
  - Lichtquelle zwischen 400-600 nm, Farbtemperatur der Lampe von 2200 – 3000 K
  - Detektor bei  $90^\circ$ , Öffnungswinkel  $< 30^\circ$
- In diesem Wellenlängebereich sind die Färbungseinflüsse ggf. störend
- Aufgrund der kleineren Wellenlänge werden kleinere Partikel erkannt

**=> Eingesetzte Systeme hängen von Normen, Industrie/Prozessschritt und Zweck ab**

# Was ist das beste Meßverfahren?

Von Normverfahren abgesehen ist die Applikation entscheidend für die beste Wahl:

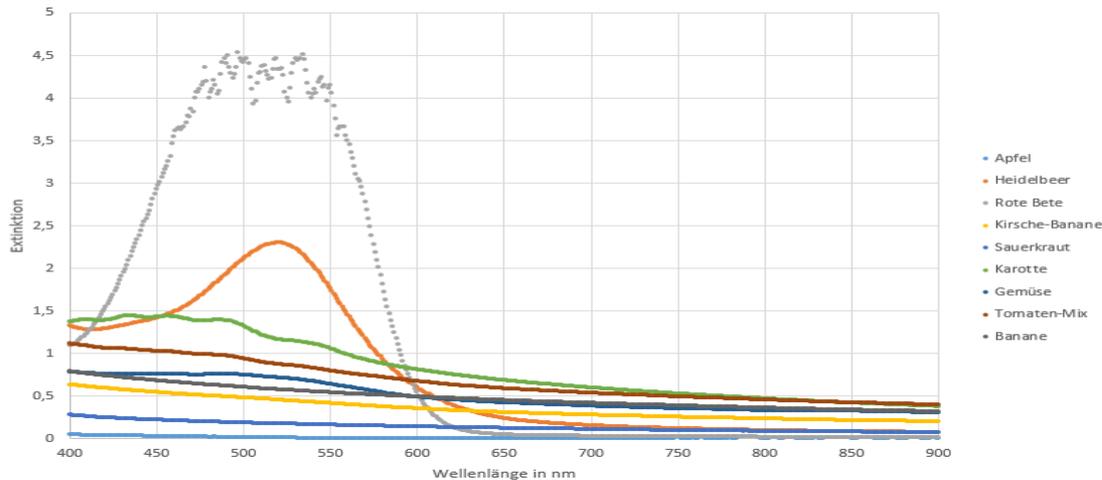
## Partikelgröße, Anzahl und Färbungseinflüsse der Proben:

Optisches System Messaufgabe	IR 90° 860 nm	T 90° 400-600 nm	Forward scattering (IR or T) (e.g. 11-45°)	Ratio (IR or T)
Niedrige Trübung und Trinkwasser je nach Norm	X	X		
Hohe Labortrübungswerte > 1500-2000 NTU				X
Färbung (absorbiert unter 860 nm)	X			X (nicht vergleichbar mit nephelometrisch)
Kleine Partikel		X		
Große Partikel, Flocken, Zellen etc.	X		X	

# Der Farbeinfluß am Beispiel verschiedener Säfte

Kommerzielle Säfte klar und trüb	Lichtquelle Weißlicht (T) versus IR			
	Turb 430 T	Turb 750 T	Turb 430 IR	Turb 750 IR
Rote Beete	56	50	220	222
Sauerkraut (trüb)	695	683	789	802
Karotte	112	115	556	556
Gemüse	138	128	764	770
Blaubeere	31,2	25,5	708	746
Banane (trüb)	350	354	996	983
Kirsch-Banane	<b>253</b>	<b>236</b>	<b>OFL</b>	<b>OFL</b>
Gemüse/Tomate	85	77	583	608
Apfelsaft klar	0,08	<0,01	0,52	0,43

OFL = Overflow



## Photometrische Spektren mit der Säfte mit 1:20 Verdünnung

Weitere (hier nicht untersuchte) Einflußfaktoren sind: Farbtintensität, Farbtemperatur der Lichtquelle und Anordnung des Detektors

IR liegt bei 830-860 nm außerhalb des Absorptionsbereiches von Farblösungen

- ⇒ Die Messergebnisse sind hauptsächlich von der Trübung alleine bestimmt: Die IFU empfiehlt IR für Messung in Saft
- ⇒ Die IR-Optik bzgl. Lampe und optischem Layout erlaubt weniger Freiheitsgrade: Messergebnisse zwischen verschiedenen Modellen haben weniger Variabilität.

Tungsten Weißlicht-Lampe mit Variabilität von Wellenlänge 400-600 nm UND Farbtemperatur liegt voll im Absorptionsbereich

- ⇒ Die spektrale Absorption im sichtbaren Bereich (s. Spektren) beeinflusst die Trübungsmessung extrem
- ⇒ Lichtquelle (und Detektor) verschieden: Je nach Optikdesign führt Färbung und Intensität zu mehr Variabilität der Ergebnisse zwischen verschiedenen Geräten.
- ⇒ Bei hoher Trübung – anders als in klaren Farblösungen – dringt möglicherweise Licht nicht mehr bis zum Detektor durch

# Kalibrieren & Standards

Trübungsmessung hat natürlichen Grenzen



a xylem brand

# Kalibrierung –

## Kleine Geschichte der Kalibrierung

Das Jackson Kerzen-Trübungsmessgerät zeigt die Messidee für Trübung:

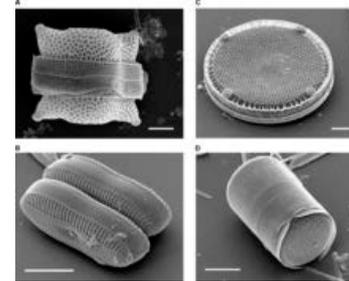
Eine möglichst gute Abbildung einer Realprobe mit unterschiedlich geformten Partikeln

- Erste Standards mit Diatomeenerde (=Kieselguhr)

Diatomeen sind Algen mit einem  $\text{SiO}_2$ -Gehäuse  
in vielen Formen und Größen

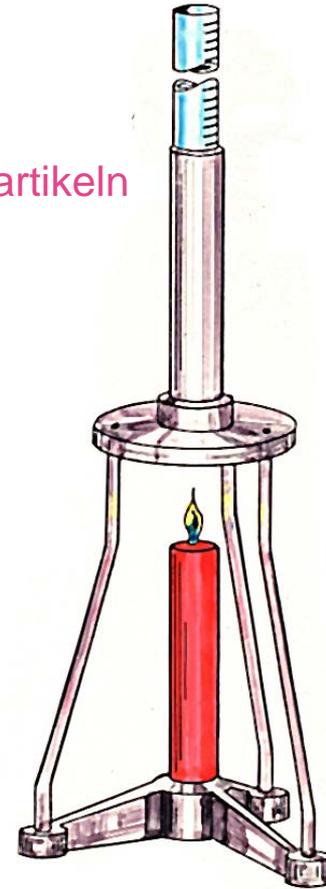
Aus einer Stammlösung => suspendierte Verdünnungsstufen

\*) Quelle Bild: <https://de.wikipedia.org/wiki/Kieselgur#/media/Datei:Diatoms.png>  
Images courtesy of Mary Ann Tiffany, San Diego State University. - Bradbury J:  
*Nature's Nanotechnologists: Unveiling the Secrets of Diatoms.*  
PLoS Biol 2/10/2004: e306. [doi:10.1371/journal.pbio.0020306](https://doi.org/10.1371/journal.pbio.0020306)



Verschiedene Diatomeen,  
sekundärelektronenmikroskopische  
Aufnahmen\*)

- Draufsicht in einem Glasrohr mit Kerze darunter
- Mit zunehmender Partikelzahl wird das Licht stufenweise über gleichmäßigen Schimmer bis zu einer opaquen Lösung ausgeblendet: daraus ergaben sich „Messgrade“/Einheiten
- Einheit = Jackson Turbidity Unit, erreichte Grenze der „Transmission“ < 25 JTU



# Kalibrierung – Gestern und heute

## Kalibrierung in den 1950er: Formazin als bestes Abbild der Realproben erkannt

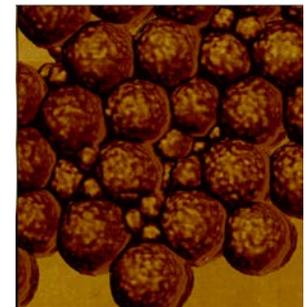
- Primär-Standards nach DIN EN ISO und US EPA
- Gesundheitsschädliches / krebserregendes (Roh) Material
- Stammlösung von 4000 NTU, 5-10%  
je nach Rohmaterial und Hersteller, **zusätzlicher Verdünnungsfehler**
- Frisch hergestellte Verdünnungen sind für nur 24 h haltbar, kleine Werte 2 h!
- Partikel unbeständig in Form und Größe: Umlagern, Klumpen, Zerfall  
=> **inhomogene und wechselnde Verteilung, auch bei stabilisierten Formazinstandards!**



## Moderne Polymer Standards: **ermöglichen heutzutage das beste Abbild der Realprobe!**

**AMCO Clear® Standards** und andere: Mikroskopisch kleine Polymerkügelchen in hochreinem Wasser  
Primärstandard nach US EPA - Sekundärstandard nach DIN EN ISO (genannt in Norm)

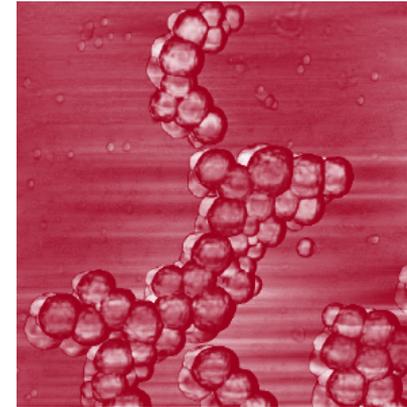
- Nicht gesundheitsschädlich
- **1% Lot zu Lot** Genauigkeit für Produktion in Form und Größe  
Stabile und homogene Verteilung für die Partikelzusammensetzung
- Rückführbar auf Formazin
- Für jedes optische System spezifisch definiert:  
=> **Höchste Präzision** für IR und Weißlicht Kalibrierstandards  
=> Nur frisch hergestelltes Formazin von **ein- und demselben Standard für Gerätevergleich** möglich



# Kalibrierung: Vergleich der Standards

## AMCO Clear® Standards vs Formazin

AMCO Clear® Standards	Formazin / stabilisiertes Formazin
Nicht gesundheitsschädlich	Ausgangsstoffe für Formazinherstellung sind karzinogen und gesundheitsschädlich eingestuft
Produktionsgenaue Polymerkugeln Unveränderliche Zusammensetzung keine Verdünnungsfehler ±1% von Charge zu Charge	Formazinausgangslösung mit Verdünnungen je nach Hersteller 10-20% voneinander abweichend
Stabile Partikelgröße und Verteilung auf Optik optimiert	Größe und Verteilung der Partikel verändern sich => Werte driften. Stabilisierte Formazinstandards: "Re-Suspension" => Änderungen
Einfache Entsorgung	Formazin muss korrekt entsorgt werden
Langzeitstabilität für min. 15 Monate in Flaschen, min. 3 Monate abgefüllt in sauberen Küvetten	Formazin Standards verändern sich nach 24 Stunden, stabilisierte Lösungen unterliegen Drift (s.o.)



AMCO Clear® Polymers



Formazine

# Der Weg zu besten Ergebnissen



a xylem brand

# Turb<sup>®</sup> 750 / 430 – Einfach richtig mit „IRPC“!

## STABIL“ IST, WAS RICHTIG IST:

Präzise Ergebnisse für Trübungsmessung bedeuten:

„Instabile“, bewegliche Partikel zuverlässig zu messen mit **IRPC**

## Intelligenter Reproduzierbarkeits- und PlausibilitätsCheck

=> Interne Mehrfachmessung je Messvorgang

=> Auswertung der Messergebnisse

=> Elimination von Ausreißern

=> **Messwertanzeige des evaluierten Messwerts als stabiles und reproduzierbares Ergebnis!**

Trübung	
[IRPC]	[AQA]
<b>157.0</b>	FNU NTU
[3-P StdCAL]	
15.01.20 16:12	

## Grenzen des Messbaren berücksichtigen!

=> Trübungsmessung mit dem Primärstandard Formazin bei 10% Toleranz ist bezüglich der Erwartung auf eine realistische Größe zu bringen: je nach Messbereich 2-3% um die 1000 NTU ist **sehr** gut!

=> Höhere Toleranzen sind **kein** Problem: es geht um einen Messkorridor für „OK“ als Einordnung von Qualität oder Kontamination

=> Die Auflösung ist mit 0,02 NTU im unteren Messbereich in der Praxis nur bei absolut korrekter Handhabung zu erreichen! Kleinere Auflösungen 0.00x sind digital.

Wasser hat eine Eigenstreuung von ca. 0,02 NTU/FNU.

# Beste Ergebnisse: Vorbereitung

## Ausschluss von Fehlerquellen

- Dreck + Staub: Reinigen der Küvetten vor Nutzung, kein Eintrag von Fussel mit der Kalibrierlösung, Fingerabdrücke mit optischem Tuch entfernen
- Glashomogenitäten für eine bessere Reproduzierbarkeit: durch Indexieren (s.u.)
- Kratzer als Störfaktor: durch Indexieren für die geeignete Positionierung (s.u.)



## Vorbereiten der Messküvetten für Langzeitverwendung durch Indexieren

Empfehlung in Regelwerken (z.B. US EPA)

- Küvette stecken, leicht hin- und herdrehen
- START loslassen bei dem „stabilen“ Wert:  
d.h. keine großen Sprünge nach oben oder unten, die einen Kratzer etc. markieren\*)
- Position am Label auf Deckel markieren

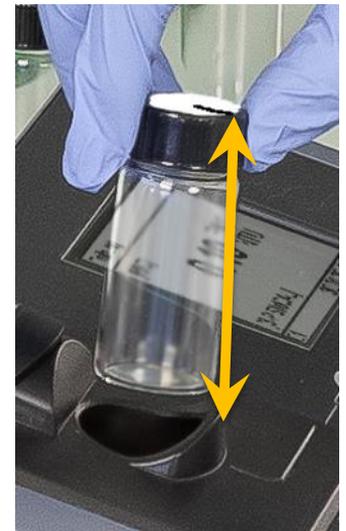
\*) Welche Toleranzen:

+/- 0,02 NTU bis 1 NTU

+/- 2-3 % größerer Messbereich

## Die Messung ist schnell, präzise und komfortabel!

- Vorbereitete markierte Küvette an Geräteposition ausrichten
- START drücken und nach Messwertanzeige loslassen  
(kein Drehen mehr erforderlich)
- Ergebnis (mit oder ohne Proben-Identvergabe) gespeichert



# Der Weg zu besten Ergebnissen

## Vorteil Indexieren gegenüber vormarkierten Küvetten

Ist der optimale Durchgangsweg für den Lichtstrahl ohne Störungen

- gegenüber vormarkierten Gläsern werden Kratzer und Glasinhomogenitäten ausgeschlossen und Küvetten haben lange Nutzungsmöglichkeit
- Messwertsprünge nach oben und unten beim Drehen deuten auf Kratzer und Störungen hin => andere Position mit niedrigem Wert für kratzfreies Durchgangsfenster durch Indexieren möglich
- Kratzer im Durchgangsfenster der Messung verfälschen den Trübungswert, meist höher=> vormarkierte Gläser sind ggf. unpräziser
- **Silikonöl** zum Maskieren der Kratzer hat ggf. andere Streuung und **zieht Staub und Schmutz** an  
=> verfälschte Ergebnisse möglich
- **Bei Einfachverwendung:**  
Nach Start durch Drehen der Küvette auf den niedrigsten Wert, bzw. stabilen Wert gemäß Anzeige



# Wie erzielt man optimale Messung in Trinkwasser?

## Sichern von Reinheit und Eignung für den menschlichen Genuß!

- ⇒ Maximal zulässiger Wert ist 1 NTU, da Partikel Bakterien- und Vireenträger sein können
- ⇒ Dieser Wert ist in Anbetracht der Grenzen des Messverfahrens sehr niedrig
- ⇒ Eine entsprechende Sicherheit und Genauigkeit erfordert maximale Genauigkeit für Messung und Kalibrierung
- ⇒ Schmutz + Staub: Reinigen der Küvetten vor Nutzung, kein Eintrag von Fussel mit der Kalibrierlösung, Fingerabdrücke mit optischem Tuch entfernen
- ⇒ Glashomogenitäten und Kratzer durch Indexieren vermeiden



## Kalibrierung des 0,02 NTU Standards in der späteren Messküvette

Empfehlung / Vorgabe in Regelwerken (z.B. US EPA)

- Küvette stecken, leicht hin- und herdrehen
- START loslassen bei niedrigem bzw. „stabilen Wertebereich“:  
d.h. keine großen Sprünge nach oben oder unten, die einen Kratzer etc. bedeuten können
- Position auf Deckel am Label markieren

## Tipps für die Messung von sehr kleinen Werten:

Messung der Proben in derselben Messküvette wie der 0,02 NTU Standard:  
dazu die markierte Küvette leeren und Probe einfüllen. Messen an der Markierung.

Der 0,02 NTU Standard (mit Konservierungsstoff gegen bakterielle Verunreinigung)  
kann ggf. ersetzt werden durch partikelfreies, frisches und reines destilliertes Wasser.



# GLP - tägliche Prüfung des Gerätes

## Henne oder Ei: Wer driftet - Standard oder Gerät?

- Im Labor driften Geräte weniger als in Feldversuchen durch stabile Umgebungsbedingungen.
- Aber: für eine gute Laborpraxis wird ein Prüfstandard vor der Messung eingesetzt.

## Tipp für die Praxis von einem Prüfstandard für kleine Trübungswerte

- ✓ Eine Verdünnung eines 10 NTU Polymer-Standards auf einen beliebigen Nennwert zwischen 0,3x und 0,6x NTU
- ✓ Tägliche Messung und Dokumentation des Werte in einem Toleranzbereich von  $\pm 10\%$
- ✓ Läuft der Prüfstandard aus dem Toleranzfenster von  $\pm 10\%$  raus:  
Neukalibrierung und auch neue Verdünnung für Prüfstandard

Datum	xx.xx.xx	...	> 10%										
0,36													
0,35						X							
0,34		X							X				
0,33±0,033	X		X		X		X	X		X			
0,32				X							X		
0,31													
0,30													X

# Störeinflüsse ausschließen!

- **Richtige Probennahme und schnelle Messung:**

- Temperatur auf Raumtemperatur, Homogenisieren der Proben
- Nicht Schütteln (Luftblasen, absetzen lassen!)
- Re-suspendieren durch sanftes Schwenken
- Schnell absetzende Proben zügig messen, Durchschnittswerte
- Keine Kondensationstropfen an Messküvette

- **Störfaktoren:**

- Blasen in der Probe
- Temperaturwechsel
- Kondensation (Temp!)
- Fingerabdrücke!
- Kratzer => Indexieren
- Schmutz und Faser in der Probe

- **Die richtige Gerätewahl für die Applikation**



# Zusammenfassung

- Trübung ist ein Indikator- und Qualitätsparameter:  
Erkennung von bakterieller Gefährdung in Trinkwasser (Partikel sind ein Wachstumsboden). In Produktion als Qualität- und Produktionüberwachung.
- Das Messverfahren von Trübung ist nicht mit anderen physikalischen oder elektro-/chemischen Verfahren vergleichbar, wo Stoffkonzentrationen klar umgesetzt, erfaßt und gemessen werden können, z.B. pH, Ammonium, Nitrat, Chlor etc.
- Es gibt verschiedene optische Systeme für die Trübungsmessung, die entweder normabhängig vorgeschrieben oder applikationsabhängige Vorteile haben, wie z.B. das IR-Gerät für Farblösungen
- Formazinstandards (Gefahrstoff) driften schnell und haben generelle eine höhere Variabilitäten als moderne Polymerstandards. Polymerstandards sind in Lösung lange stabil in Größe und Verteilung.
- Aufgrund unterschiedlicher Optiksysteeme und -anordnungen sowie der optimierten Polymerstandards können Vergleichsmessungen nur mit ein- und denselben – frisch hergestellten – Formazinstandards durchgeführt werden.
- Für Trinkwasser und Werte  $\leq 1$  NTU können mit einem optimierten Messablauf die Genauigkeit gesteigert werden. Auflösungen  $< 0,0x$  NTU sind im Labor wegen der Grenze des Messverfahrens nicht realistisch, also rein digital.

## Mehr Information:

[www.xylemanalytics.com](http://www.xylemanalytics.com)

Technischer Support

Email: [TechInfo.WTW@xylem.com](mailto:TechInfo.WTW@xylem.com)

Telefon: ++49 881 183-321



a xylem brand