

Bernadette Steger

Kalibrierung und Validierung von UV/VIS-Spektrometer-Konzentrationen bei Mischwasserabfluss

Diplomarbeit



Institut Siedlungswasserwirtschaft und Landschaftswasserbau



Technische Universität Graz
Stremayrgasse 10/I
A-8010 Graz

Gutachter:

Univ.-Prof. DDipl.-Ing. Dr.techn. Dr.h.c. Harald Kainz

Betreuer:

Ass.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Günter Gruber
Dipl.-Ing. Valentin Gamerith

2011

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Graz, im Mai 2011

.....

(Unterschrift)

Danksagung

Danke Günter, danke Valentin, ihr habt durch euer ausgezeichnetes Fachwissen und durch die zahlreichen Gespräche mit mir wesentlich zum Gelingen meiner Arbeit beigetragen.

Liebes Laborteam, danke für euren Einsatz und eure Hilfe, ohne euch wären die so wichtigen Wartungen und die eine oder andere Analyse nicht zustande gekommen.

Herr Kainz, Ihnen möchte ich für die Begutachtung meiner Diplomarbeit danken.

Mein Dank gilt ebenso der Firma s::can Messtechnik GmbH, Wien für ihre großartige Unterstützung.

Von ganzem Herzen möchte ich meiner Familie und meinen Freunden danken. Sie waren während der wenigen Freizeit zwischen Berufstätigkeit und Verfassen dieser Arbeit eine wichtige Stütze für mich.

Danken möchte ich auch all jenen, die zuvor nicht namentlich erwähnt wurden, aber trotzdem einen Teil zur Entstehung dieser Arbeit beigetragen haben.

Kurzfassung

Seit dem Bestehen der Kanal-Online-Messstation Graz konnten bereits mehrere Fragestellungen betreffend des Schmutzfrachttransportes in Mischwasserkanälen beantwortet und wichtige Forschungsarbeiten durchgeführt werden.

Ziel dieser Diplomarbeit war es, die Messstation über einen längeren Zeitraum zu betreiben und die UV/VIS-Spektrometer-Konzentrationen bei Mischwasserabfluss zu kalibrieren und zu validieren.

Dabei wurde ein UV/VIS-Spektrometer der Firma s::can Messtechnik GmbH verwendet, welches kontinuierlich und in hoher zeitlicher Auflösung die Konzentrationen in situ in der vorherrschenden Abwasser-Matrix aufzeichnet.

Um Aussagen über die Genauigkeit des Sensors bei Mischwasser-Ereignissen machen zu können, wurden zeitgleich zu den Online-Messungen des Sensors Mischwasser-Proben direkt aus dem Abwasserstrom im Kanal gewonnen und im Anschluss daran im Labor sofort analysiert.

In Summe konnten zehn verschiedene Mischwasser-Ereignisse beprobt werden, wovon die ersten fünf Ereignisse für die Optimierung von Kalibrierungsmodellen und die restlichen fünf für deren Validierung herangezogen wurden.

Die Entwicklung neuer Kalibrierungsmodelle wurde im Rahmen dieser Diplomarbeit mit Hilfe des Optimierungstools „EVO“ durchgeführt, das an der TU Darmstadt entwickelt wurde und auf einem evolutionären Autokalibrierungsalgorithmus beruht.

Durch Variation der Modell-Eingangparameter konnte das globale Kalibrierungsmodell des Herstellers „INFLUENTV12T“ für die untersuchte Abwassermatrix verbessert werden.

Zur Absicherung der gefundenen Kalibrierungsmodelle wird empfohlen, die Datenbasis noch zu erweitern. Die Gewinnung von Referenzproben bei Mischwasser-Ereignissen erfordert allerdings einen hohen Aufwand hinsichtlich Personaleinsatz sowie Datenhaltung. Letztere konnte mit Hilfe eines Datenmanagementsystems, das am Institut gerade entwickelt wird, wesentlich vereinfacht werden.

Zuverlässigere Spektrometer-Kalibrierungsmodelle verbessern die Daten-Basis für die Schmutzfrachtmodellierungen und erlauben damit detailliertere Betrachtungen hinsichtlich der Dimensionierung und Optimierung von Bauwerken der Mischwasserbewirtschaftung.

Abstract

Since the installation of the sewer measurement station in Graz online measurements with high temporal resolution have become possible, interesting questions could be answered and important research work could be carried out.

The aim of this thesis was to operate this measurement station during a longer period of time and to assess the UV/VIS spectrometer of s::can Messtechnik GmbH under wet weather conditions which records pollution concentrations in the sewerage continuously.

In order to get more information on the performance of the sensor under wet weather conditions, parallel grab samples have been taken directly from the sewer at the same time as measurements by the sensor were conducted and were subsequently analysed in the laboratory.

In total ten events were sampled of which the first five events have been used to optimize the probe calibration new calibration models were accomplished using an optimizing tool developed at the Technische Universität Darmstadt based on an evolutionary auto-calibration algorithm.

By varying several input parameters for the simulations the calibration models delivered by the manufacturer could be improved.

The other five events were used to validate the new calibration models.

For further improvements of the reliability of the gained calibration models, it is recommended to enlarge the number of samples including the corresponding reference samples.

The harvesting of reference samples under wet weather conditions requires high expenditures in manpower and data management. The later could be accomplished more easily by using a data management system which is under way at the Institute.

Enhanced calibration models might be used as basis for the improvement and validation of pollution load models and open up new considerations regarding to design and optimisation of CSO facilities.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung, Motivation und Ziel	1
2	Die Messstation Graz	5
2.1	Das Mischwasserentlastungsbauwerk	6
2.2	Ausstattung der Messstation	7
2.3	UV/VIS-Spektrometer	9
2.3.1	Wartung des Spektrometers	12
3	Untersuchungsprogramm	14
3.1	Sondenvergleich	14
3.2	Mischwasserereignisse	18
3.2.1	Laboranalysen	19
3.3	Validierung der ID-Einzelspektren	25
3.4	Kalibrierung	27
3.4.1	Das Optimierungstool „EVO“	27
3.4.2	Kalibrierung auf einzelne Mischwasser-Ereignisse	31
3.5	Validierung/Vergleich Kalibrierungsvarianten	32
3.5.1	Interpretation der Ergebnisse	33
4	Zusammenfassung, Ausblick	40
5	Anhang	42
A	Standard Operating Procedure	43
B	Mischwasserereignisse	60
B.1	Mischwasserereignisse 01 - 25.09.2008	61
B.2	Mischwasserereignisse 02 - 25.09.2008	62
B.3	Mischwasserereignis 03 - 13.11.2008 - 14.11.2008	63
B.4	Mischwasserereignis 04 - 21.11.2008	64
B.5	Mischwasserereignis 05 - 01.12.2008	65
B.6	Mischwasserereignis 06 - 06.03.2009	66
B.7	Mischwasserereignis 07 - 12.05.2009 - 13.05.2009	67
B.8	Mischwasserereignis 08 - 16.05.2009 - 17.05.2009	68
B.9	Mischwasserereignis 09 - 26.05.2009	69

B.10	Mischwasserereignis 10 - 20.06.2009	70
C	Simulationen	71
C.1	Simulationsübersicht	72
C.2	Die Datei Labor.WEL	73
C.3	Die Datei scan_input.WEL	74
C.4	Simulation 09	75
C.5	Simulation 10	79
C.6	Simulation 05	83
C.7	Simulation 06	86
D	Validerung der Simulationen	89
E	Assessment of UV/VIS-spectrometry performance	92

1 Einleitung, Motivation und Ziel

In der EU-Wasserrahmenrichtlinie [Europäisches Parlament und der Rat der Europäischen Union, 2000] sind unter Artikel 1 Ziele für den Schutz der Binnenoberflächengewässer, der Übergangsgewässer, der Küstengewässer und des Grundwassers formuliert. Der Zustand der aquatischen Ökosysteme und der direkt von ihnen abhängenden Landökosysteme und Feuchtgebiete soll geschützt sowie verbessert, die Wassernutzung nachhaltig gefördert, Emissionen schrittweise reduziert und ein Beitrag zur Minderung der Auswirkungen von Überschwemmungen und Dürren geleistet werden.

Umsetzung in nationales Recht findet die Richtlinie im Wasserrechtsgesetz [Wasserrechtsgesetz, 1959], worin unter §30a für Oberflächengewässer ein guter ökologischer Zustand und ein guter chemischer Zustand erreicht werden sollen. Das Ziel für künstliche oder erheblich veränderte Gewässer soll ein gutes ökologisches Potential und ein guter chemischer Zustand sein. Für Grundwasser wird in §30c ein guter mengenmäßiger und guter chemischer Zustand genannt.

Erreicht werden sollen diese Zielzustände bis 2015.

In Österreich werden mit der 186. Verordnung des Bundesministers für Land- und Forstwirtschaft über die allgemeine Begrenzung von Abwasseremissionen in Fließgewässer und öffentliche Kanalisationen [Bundesgesetzblatt, 1996] Grenzwerte für die Einleitung von Schmutzwässern in Oberflächengewässer vorgegeben. Hier finden sich auch branchenspezifische Vorgaben betreffend der Limitierung von Emissionen.

Für die Mischwasserbewirtschaftung fehlt allerdings noch die darin aufgelistete Abwasseremissionsverordnung (AEV) Mischwasser, die zwar als Entwurf 2001 vorliegt, aber vom zuständigen Fachminister noch nicht verlautbart wurde. Darin sind Jahres- und Monatsfrachten aus Mischwasserentlastungen angegeben, mit welchen ein Vorfluter belastet werden darf.

Der letztgültige Entwurf sieht im §4 ein umfangreiches Berichtswesen und Messprogramm an Mischwasserentlastungsbauwerken vor, bei dem regelmäßige und systematische Aufzeichnungen hinsichtlich zur Abwasserreinigungsanlage abgeleitete Mischwassermengen sowie Häufigkeit und Dauer der Entlastungsvorgänge an den in der Kanalisation angeordneten Mischwasserüberlaufbecken durchgeführt werden sollten. Nach diesem Entwurf sollen mindestens die in Tabelle 1.1 angegebenen Mindestwirkungsgrade der entsprechenden Stofffrachten zur Abwasserreinigungsanlage weiter-

geführt werden.

Nr.	PARAMETER	Mindestwirkungsgrade der Weiterleitung in % der im gesamten Einzugsgebiet der Mischkanalisation abfließenden Schmutzfrachten
1	Abfiltrierbare Stoffe	70 – 80 ^{*)}
2	Ammonium-Stickstoff	55 – 65 ^{*)}
3	Gesamter gebundener Stickstoff TN _b	55 – 65 ^{*)}
4	Phosphor-Gesamt	55 – 65 ^{*)}
5	Chemischer Sauerstoffbedarf CSB	55 – 65 ^{*)}
6	Biochemischer Sauerstoffbedarf BSB ₅	55 – 65 ^{*)}
^{*)} je nach Anforderungsklasse (abhängig vom Ausbaugrad der Abwasserreinigungsanlage)		

Tabelle 1.1: Mindestwirkungsgrade der Weiterleitung (AEV Mischwasser, Entwurf 2001)

Im ÖWAV-Regelblatt 19 [ÖWAV, 2007] sind Grundlagen zur Bemessung von Mischwasserentlastungsbauwerken in Mischwasserkanälen angegeben. Die dort angegebenen Mindestwirkungsgrade der Weiterleitung von gelösten und abfiltrierbaren Stoffen sind mit Ausnahme bei kleinen Einzugsgebieten mittels Langzeitsimulation auf Basis mehrjähriger Niederschlagsreihen nachzuweisen.

Um solche Simulationen durchführen zu können, sollten im Idealfall sämtliche Mischwasserentlastungsbauwerke mit Geräten zur Bestimmung der Wassermengen für eine hydraulische Berechnung des Systems ausgerüstet sein. Dies erscheint momentan für die Praxis nicht sinnvoll, zumal die Anschaffung und der Betrieb der Geräte teuer sind und die anfallenden Daten auch entsprechend verarbeitet werden müssten.

Ausgehend von der im Jahr 2000 gegründeten Forschungsgemeinschaft „Innovative Messtechnik in der Wasserwirtschaft (IMW)“, die sich die Aufgabe gesetzt hat, ein praxistaugliches Online-Messnetz zur kontinuierlichen Erfassung von Messwerten hinsichtlich unterschiedlicher wasserwirtschaftlicher Problemstellungen aufzubauen und zu betreiben [Haumer, 2004], kam es im Jahr 2002 zur Errichtung einer Messstation in Graz.

Seit Oktober 2002 wird nun vom Institut für Siedlungswasserwirtschaft und Landschaftswasserbau der Technischen Universität Graz mit Unterstützung der Stadt Graz dafür eine Kanal-Online-Monitoring-Messstation (MS Graz) für das Teileinzugsgebiet Graz West betrieben.

Erfasst werden dort neben den dem Mischwasserüberlauf zulaufenden und in die Muren entlasteten Wassermengen auch qualitative Verschmutzungsparameter, die mittels einem direkt im Kanal installierten UV/VIS-Spektrometer der Firma s::can Messtechnik GmbH kontinuierlich gemessen werden.

Mehrere 24-Stunden-Messkampagnen bei Trockenwetterbedingungen haben bereits gezeigt, dass die globale Kalibrierung „INFLUENTV12T“ des Herstellers nur bedingt auf die jeweils vorherrschende Abwassermatrix anwendbar ist. In Abbildung 1.1 ist die Auswertung einer solchen Messkampagne für den Parameter CSB dargestellt. Man kann hierbei feststellen, dass die mittels globaler Kalibrierung ermittelten CSB-Konzentrationen zumeist die zeitgleich analytisch bestimmten Konzentrationen deutlich unterschreiten. Nur während den Nachtstunden zeigt sich eine Überschreitung der „Sensor-Konzentrationen“ zu den analytischen Konzentrationen.

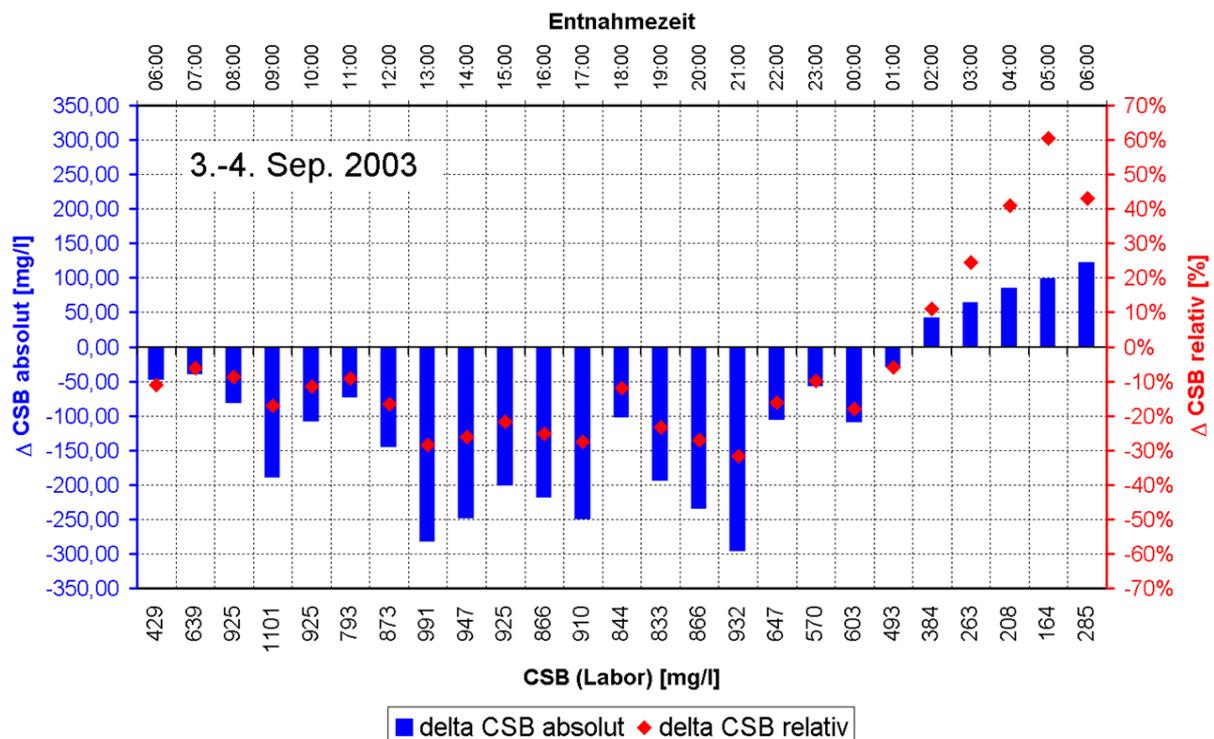


Abbildung 1.1: Validierung der globalen Kalibrierung des Herstellers für den Parameter CSB_{eq} (Gruber, 2005)

Durch die bisher durchgeführten Messkampagnen konnte die Kalibrierung des Sensors unter Trockenwetterbedingungen wesentlich verbessert werden.

Durch Verwendung eines Zusatzmoduls zur Software des Sensors und Referenzdaten für die Konzentrationen gelang es zum Beispiel, neue und bessere Kalibrierungsmodelle für den biologischen Sauerstoffbedarf zu generieren [Kettner, 2005].

Die vorher genannten Untersuchungen wurden alle bei Trockenwetterabfluss durchgeführt. Über die Anwendbarkeit der globalen Kalibrierung des Sensors bei Mischwasserabfluss gab es bislang noch relativ wenige Untersuchungen.

Ziel der Diplomarbeit ist, die Messstation über einige Monate zu betreiben und dabei möglichst viele analytische Referenzwerte zu den vom Sensor gemessenen Werten

zu erhalten, wobei bei möglichst unterschiedlichen Mischwasserabflussverhältnissen Proben gezogen und der chemischen Sauerstoffbedarf (CSB) sowie die abfiltrierbaren Stoffe (AFS) bestimmt werden sollten.

Mit einer größtmöglichen Anzahl dieser Referenzproben, die den zu erwartenden Konzentrationsbereich bei Mischwasserereignissen abdecken soll, wird die Anwendbarkeit der globalen Kalibrierung „INFLUENTV12T“ des Herstellers untersucht.

Weiters soll mit Hilfe eines Optimierungstools, das an der TU Darmstadt entwickelt [Muschalla, 2006] und zur Verfügung gestellt wurde, der Versuch unternommen werden, ein neues Mischwasser-Kalibrierungsmodell für den Sensor zu entwickeln.

2 Die Messstation Graz

Das in Abbildung 2.1 blau dargestellte Einzugsgebiet „Graz West“, an dessen Ende sich die Messstation und auch die Mischwasserentlastung „R-05“ befindet, hat eine Fläche von ca. 456 Hektar. Mit einer Kanalnetzlänge von rund 46 Kilometer entsorgen in etwa 19500 Einwohner ihr häusliches Abwasser.

Ausgewählt wurde der Standort der Messstation bzw. die Mischwasserentlastung aufgrund der Nähe zum Institut und des Vorhandenseins der erforderlichen Infrastruktur wie Strom, Wasser und Internet.

Weiters waren die Zugänglichkeit in die Mischwasserkammer und der Platzbedarf für den Container mit ausreichendem Schutz gegen Vandalismus ein maßgebender Faktor. Außerdem erfolgt hier die Mischwasserentlastung ohne Vorentlastung [Gruber et al., 2004].

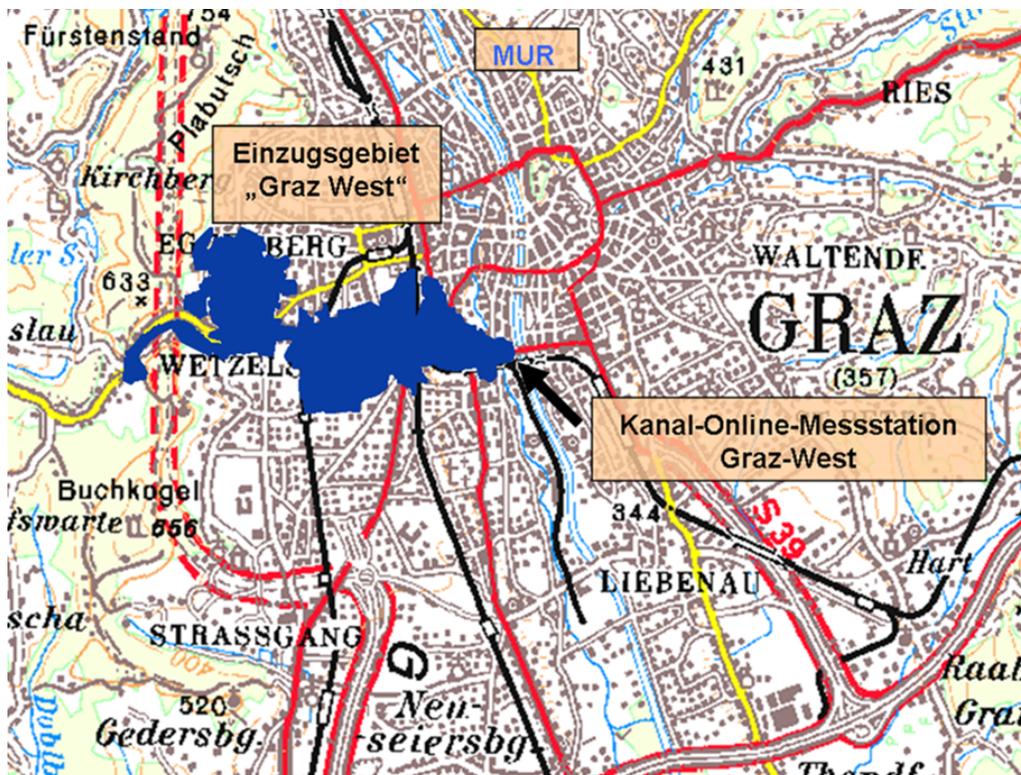


Abbildung 2.1: Einzugsgebiet Graz West (Gamerith et al., 2008)

In Abbildung 2.2 ist eine Luftbildaufnahme mit Kennzeichnung der Lage der Messstation und des Mischwasserentlastungsbauwerkes dargestellt.

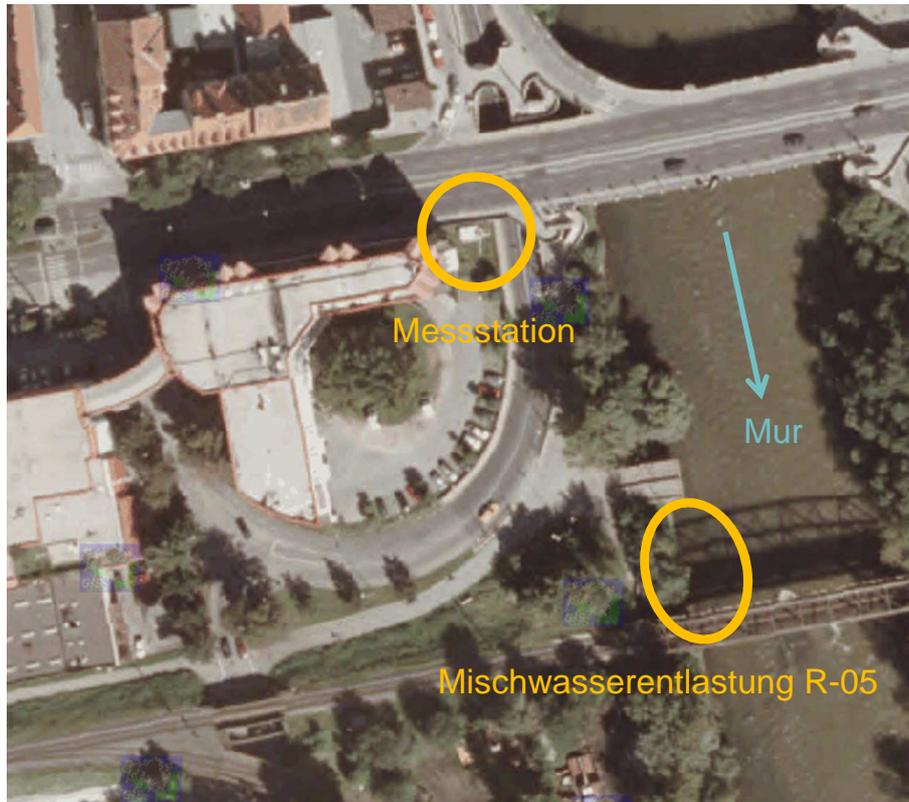


Abbildung 2.2: Satellitenfoto Messstation (www.gis.stmk.at, 2008)

2.1 Das Mischwasserentlastungsbauwerk

Wie in Abbildung 2.3 ersichtlich, besteht die Mischwasserentlastung „R-05“ aus einem Mischwasserüberlauf mit einer rund drei Meter langen Rohr-Drosselstrecke, die in einen der Hauptsammler von Graz mündet.

Ursprünglich war der Zugang zur Mischwasserkammer nur über den 90 Meter langen Entlastungskanal zur Mur oder über einen Schacht, dessen Einstieg sich auf dem stark befahrenen Schönaugürtel befindet, möglich. Um eine regelmäßige Wartung unter Beachtung der Sicherheitsvorschriften für den Einstieg in die Kanalisationsanlage zu gewährleisten, wurde vom Kanalbauamt der Stadt Graz neben einigen Kernbohrungen für benötigte Leitungen ein Schacht hergestellt, der für die erforderlichen Wartungsarbeiten einen gesicherten Zutritt gewährleistet.

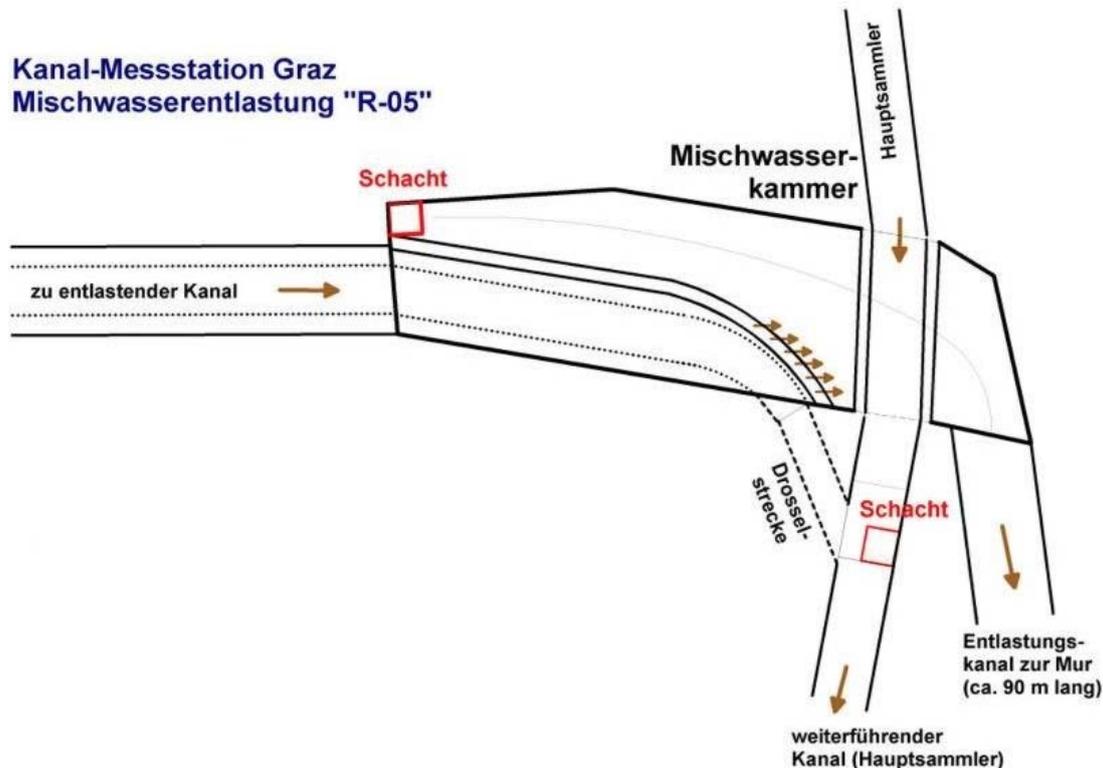


Abbildung 2.3: Geometrie des Mischwasserentlastungsbauwerks „R-05“ (Gruber et al., 2003)

2.2 Ausstattung der Messstation

Neben diesem neu errichteten Schacht wurde ein Container situiert, in dem ein Großteil der Sensoren für die Messung der Abwasserqualität installiert wurden. Diese Sensoren mussten nach Vorgabe des Kanalbauamtes Graz außerhalb der Mischwasserkammer platziert werden, da in der Kammer nur Sensoren mit einer Ex-Schutz-Zertifizierung eingebaut werden durften.

Das Ziehen der Referenzproben während eines Mischwasserereignisses erfolgt über ein gekühltes Probenahmegerät, welches auch im Messcontainer platziert wurde. Im Falle eines Mischwasserereignisses können so über einen rund zehn Meter langen Schlauch und einer Perestaltikpumpe Proben für die weiteren Laboranalysen entnommen werden.

Die Datenerfassung und Datenübertragung erfolgen über einen ein Industrie-PC im Container.

Im Abwasserstrom in der Mischwasserkammer befindet sich die Spektrometersonde der Firma s::can Messtechnik GmbH, die im folgenden Kapitel näher beschrieben wird.

Zur Ermittlung der Schmutzfrachten werden neben den Konzentrationen auch die

Durchflussmengen benötigt.

Aufgrund der schwierigen Geometrie ist es bis jetzt noch nicht möglich gewesen, den Drosselabfluss quantitativ zu erfassen, was für eine vollständige hydraulische Bilanzierung nötig wäre. Der Drosselabfluss kann zwar aufgrund der Kenntnisse über Zufluss- und Entlastungwassermengen errechnet werden, allerdings weiß man über die Messunsicherheiten der beiden Größen nicht im Detail Bescheid.

Die Wassermenge der Entlastung wird durch eine Ultraschall-Kreuzkorrelations-Sonde mit externem Höhenstandssensor gemessen.

Der Wasserstand und die Geschwindigkeit des Zuflusses zur Mischwasserkammer werden mit einem berührungslosen Radarmessgerät gemessen. Durch den so gewonnenen Wasserstand, der Geschwindigkeit und der bekannten Geometrie des Abflussquerschnitts erfolgt die Ermittlung der Durchflussmenge.

Ein Wasserstandssensor in der Mischwasserkammer steuert die Häufigkeit der Messungen des Sensors. Im Mischwasserfall - ab einer Wasserstandshöhe von rund 30 Zentimetern - beträgt das Messintervall statt drei Minuten nur mehr eine Minute. Über diesen Sensor wird auch ein Videorecorder zur Aufzeichnung der Entlastungsergebnisse aktiviert.

Eine explosionsgeschützte Videokamera dient zur Kontrolle und Beobachtung des Sensors und ein Scheinwerfer wurde zur Ausleuchtung der Kammer montiert.

In Abbildung 2.4 sind die Mess- und Überwachungssysteme dargestellt. Grundsätzlich könnten jene Parameter in der grau hinterlegten Box, welche den Container symbolisiert, ermittelt werden. Im Zuge der Diplomarbeit wurde aber auf die Aktivierung des Bypasses und der Mur-Sonde verzichtet und ein Hauptaugenmerk auf die Spektrometer-Messungen von CSB_{eq} und AFS_{eq} gelegt.

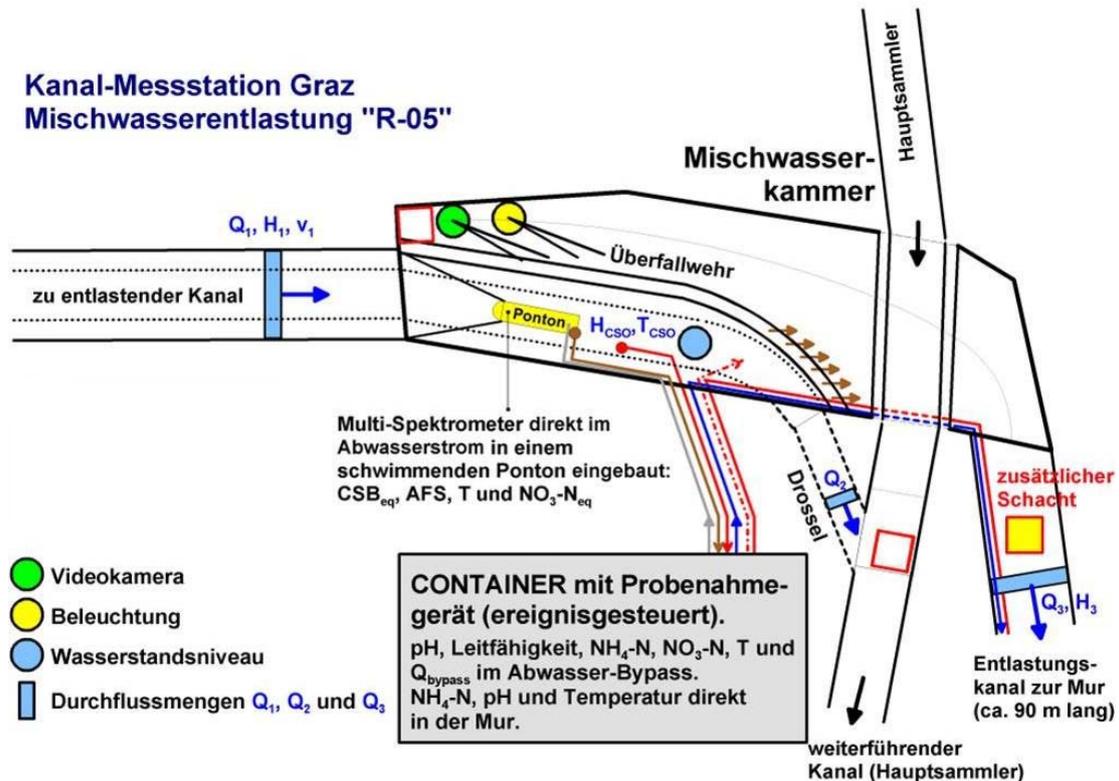


Abbildung 2.4: Mess- und Überwachungssysteme in der Mischwasserkammer (Gruber et al., 2003)

2.3 Der UV/VIS-Spektrometer der Firma s::can Messtechnik GmbH

Die nachfolgenden Informationen betreffend UV/VIS-Spektrometer wurden aus dem Handbuch für die Spektrometersonde entnommen [s::can Messtechnik GmbH, 2007]. Spektrometersonden arbeiten grundsätzlich nach dem Messprinzip der UV/VIS-Spektrometrie. Der vom Sensor emittierte Lichtstrahl, der die Flüssigkeit durchquert, wird durch die Inhaltsstoffe des zu untersuchenden Mediums geschwächt. Jedes Molekül absorbiert dabei Strahlung einer bestimmten und bekannten Wellenlänge.

Je höher die Konzentration, desto stärker wird der ausgesendete Lichtstrahl gedämpft. Die Absorption oder Extinktion ist also eine Verhältnisgröße zweier Lichtintensitäten und zwar jener nach dem Probedurchgang und jener, die man nach dem Passieren eines sogenannten Referenzmediums erhält. Die Extinktion steigt linear mit der Konzentration.

Die Sonde besteht aus drei Bauteilen: Der Sendeeinheit, deren zentrales Element eine Xenon-Blitzlampe ist, der Empfangseinheit und der Messstrecke.

In der Messstrecke passiert der Lichtstrahl den abwassergefüllten Raum zwischen den

beiden Messfenstern und kann so mit der Abwassermatrix in Wechselwirkung treten. Jede s::can-Spektrometersonde wird mit optischer Zweistrahl-Ausführung hergestellt, was bedeutet, dass allfällige instrumentell bedingte Einflüsse auf die Messqualität - wie zum Beispiel das Altern der Lampe - bei jeder der einzelnen Messungen kompensiert werden können.

Die Empfangseinheit befindet sich auf der Seite des Anschlusskabels und besteht aus Detektor und Betriebselektronik. Ein optisches System fokussiert Mess- und Kompensations-Lichtstrahl und leitet beide auf den Detektor. Dort wird das Licht durch 256 feststehende Fotodioden empfangen. Die Betriebselektronik regelt und steuert den Messablauf und übernimmt die Bearbeitungsschritte zur Berechnung der Fingerprints und der Parameter.

Ein Fingerprint ist die Darstellung des Absorptionsspektrums für einen konkreten Messzeitpunkt in Abhängigkeit der Wellenlänge und die Grundlage der Messung mit der von s::can entwickelten Spektrometersonde. Substanzen absorbieren an einer für sie typischen Wellenlänge Licht.

Der Fingerprint setzt sich aus der Absorption aller sich zum Zeitpunkt der Messung im Messmedium vorhandenen Substanzen zusammen. Mit Hilfe der globalen Kalibrierung „INFLUENTV12T“ des Herstellers werden aus dem Fingerprint die einzelnen Parameter wie CSB_{eq} und AFS_{eq} errechnet. Diese Werte können durch eine lokale Kalibrierung des Sensors anhand von Laborergebnissen an die lokale Abwassermatrix angepasst und verbessert werden.

Eine Übersicht der einzelnen Geräteteile des Spektrometers ist in Abbildung 2.5 dargestellt.

4.6 Geräteteile - Übersicht

- | | |
|---|-------------------------------|
| 1 | Sondengehäuse (Lampenseite) |
| 2 | Messstrecke |
| 3 | Sondengehäuse (Detektorseite) |
| 4 | Kabeldurchführung |
| 5 | Sondenkabel |
| 6 | Sondenstecker |



Abbildung 2.5: UV/VIS-Spektrometer (s::can Messtechnik GmbH, 2007)

In Abbildung 2.6 ist die Messeinheit detaillierter dargestellt. Die Reinigungsdüsen sollen mittels Druckluft einer Verunreinigung des optischen Messweges entgegenwirken.

- 1 Optischer Messweg mit
Reinigungsdüsen
- 2 Messwegverkürzungen (fix)
- 3 Überwurfmutter zur Fixierung
der Messstrecke (fix)

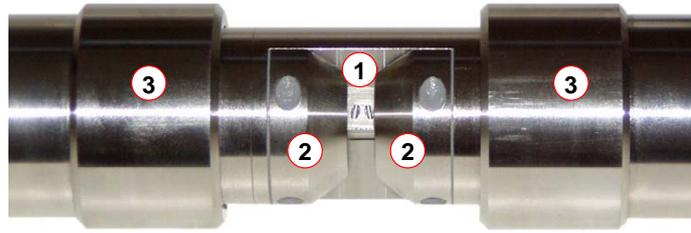


Abbildung 2.6: Messfenster des Spektrometers (s::can Messtechnik GmbH, 2007)

Der für die Messungen verwendete Spektrolyser misst die Absorptionen in einem Wellenlängenbereich von 200 bis 750 nm, wobei alle 2,5 nm die Absorptionen erfasst und aufgezeichnet werden. Man erhält also je Messung 221 Absorptionen.

Ein für die Abwasser-Matrix charakteristisches Spektrum ist in Abbildung 3.13 zu sehen.

Um den Sensor optimal im Gerinne zu montieren, behelf man sich des in Abbildung 2.7 dargestellten Pontons, das mittels Seilabspannungen an der Decke bzw. an den Wänden gesichert ist. Somit kann der im Ponton fixierte Sensor im Trockenwetterfall wenige Zentimeter über der Sohle und im Mischwasserfall beispielsweise auf Höhe der Überlaufschwelle positioniert werden.

Sollte es zu Verzopfungen am Bug des Pontons kommen, so kann man diese durch Heben des Pontons mittels einem hydraulischen Seilzug entfernen.



Abbildung 2.7: Ponton mit integriertem UV/VIS-Spektrometer

In Abbildung 2.8 ist ein Längsschnitt durch das Gerinne dargestellt.

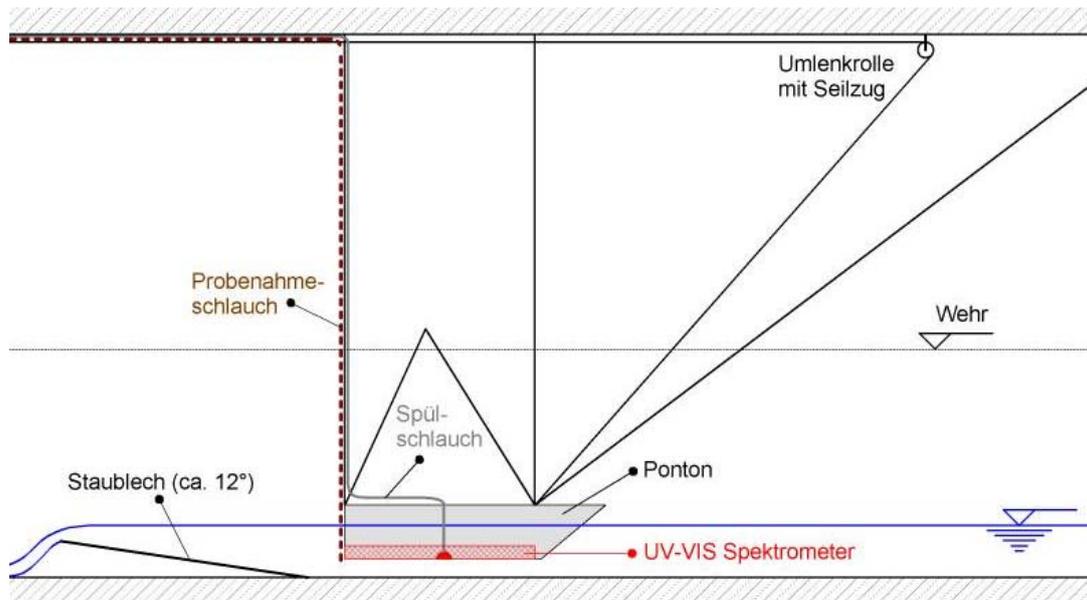


Abbildung 2.8: Längsschnitt durch das Gerinne (Gruber et al., 2003)

2.3.1 Wartung des Spektrometers

Wie bereits bei der Diplomarbeit von Christian Dorfer [Dorfer, 2005] festgestellt, ist eine regelmäßige Wartung des Sensors unabdingbar. In seiner Arbeit sollte unter anderem bereits das Verhalten des Sensors bei Mischwasser-Abflüssen untersucht werden.

Gescheitert ist dieses Vorhaben im Rahmen seiner Diplomarbeit an der defekten Druckluftspülung, welche das Messfenster reinigen sollte. Aufgrund des Ausfalls dieser hatte sich im Laufe der Zeit unter ständigem Kontakt mit der Abwasser-Matrix ein Bio-Film auf dem Messfenster gebildet, welcher zu einem stetigen Anstieg der Konzentrationen geführt hatte.

Aufgrund dieser Erkenntnis wurde im Zuge dieser Diplomarbeit ca. alle zwei Wochen eine Reinigung des Messfensters bzw. des Pontons vorgenommen. Dies hatte sich auch aufgrund der in Abbildung 2.9 dargestellten Vergleichsfotos als unbedingt notwendig erwiesen. Durch diese regelmäßigen Reinigungs- und Prüfintervalle können diverse Fehlerquellen bereits im Vorhinein deutlich reduziert werden.



Abbildung 2.9: Messfenster vor bzw. nach erfolgter Reinigung



Abbildung 2.10: Schlauch für Probenahme am Heck des Pontons

Neben dem im folgenden Kapitel beschriebenen Problem mit der Kondensation im Messfenster gab es während der Bearbeitung meiner Diplomarbeit noch einen Ausfall des Industrie-PCs. Aufgrund der Tatsache, dass in sehr regelmäßigen Abständen Sicherungen des Datenbestandes vorgenommen wurden, konnte ein Verlust etwaiger Daten verhindert werden. Bis dieser allerdings wieder einsetzbar war, haben leider einige Ereignisse ohne zeitgleicher Probenahme stattgefunden.

Ein weiteres Problem stellen die im Abwasser in ungelöster Form vorkommenden Partikel dar, da sich diese im Spalt des Messfensters verfangen können und so zu ungewöhnlich hohen errechneten Konzentrationen führen können. Durch die Druckluftreinigung des Messfensters werden diese Partikel größtenteils entfernt, allerdings konnten solche unerklärlichen Konzentrationsanstiege während des Betriebes der Messstation öfters beobachtet werden.

Man kann also an dieser Stelle erkennen, dass es eine Vielzahl von möglichen Fehlerquellen gibt, welche es gilt, möglichst im Vorhinein schon zu eliminieren.

3 Untersuchungsprogramm

In diesem Kapitel werden die einzelnen Untersuchungsschritte dem zeitlichen Ablauf folgend näher beschrieben.

3.1 Sondenvergleich

Es bestand die Idee, durch Verwendung eines zweiten UV/VIS-Spektrometers („Wiener Sonde“) zusätzliche Referenzwerte durch Verdünnung höherer Konzentrationsbereiche mit Regenwasser zu gewinnen, um so möglichst einen Großteil der zu erwartenden Konzentrationen bei Mischwasser-Abfluss abzudecken.

Grundsätzlich werden alle Spektrometersonden ab Werk mit einer geprüften Nullreferenzierung in destilliertem Wasser ausgeliefert. Da es aufgrund fehlerhafter Referenzierung zur Verfälschung von Messergebnissen kommen kann, wird empfohlen, vor Beginn von Messkampagnen die Nullreferenzierung einer gereinigten Sonde zu überprüfen und diese erforderlichenfalls in destilliertem Wasser neu durchzuführen. Diese dient zur Definition der Nullpunkte aller Wellenlängen. Die folgenden Bilder zeigen, dass eine Neureferenzierung die Messqualität der Sonden positiv beeinflussen kann.

In Abbildung 3.1 ist der Konzentrationsverlauf einer Nullmessung in destilliertem Wasser für AFS (schwarze Kurve) dargestellt, wobei zu erkennen ist, dass die Absorption deutlich höher ist als jene nach der Neureferenzierung (Abbildung 3.2).

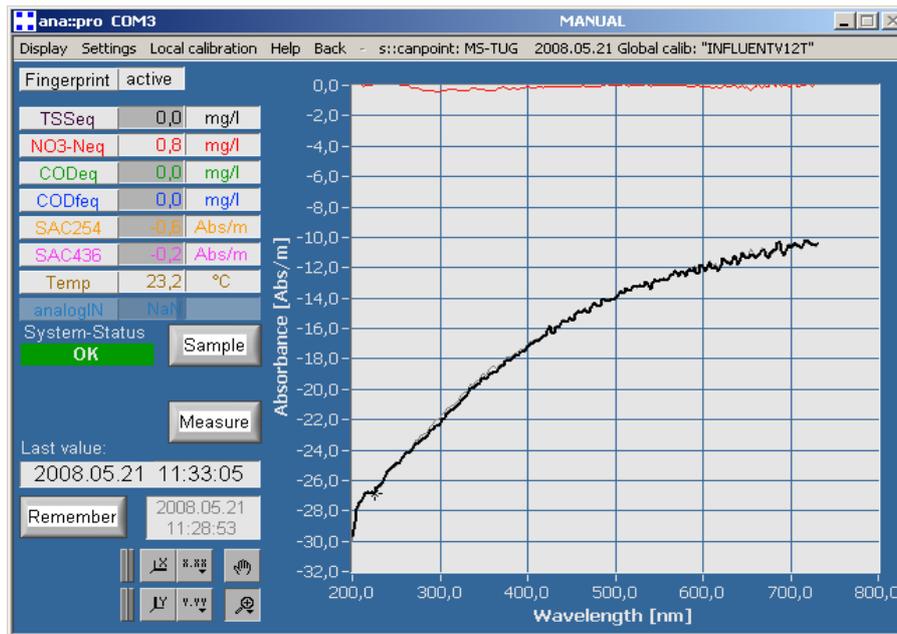


Abbildung 3.1: Nullmessung vor der Neureferenzierung

Die in Abbildung 3.2 gezeigten Abweichungen nach der Neureferenzierung bewegen sich nun nur mehr im Zehntel-Bereich der gemessenen Absorptionen.

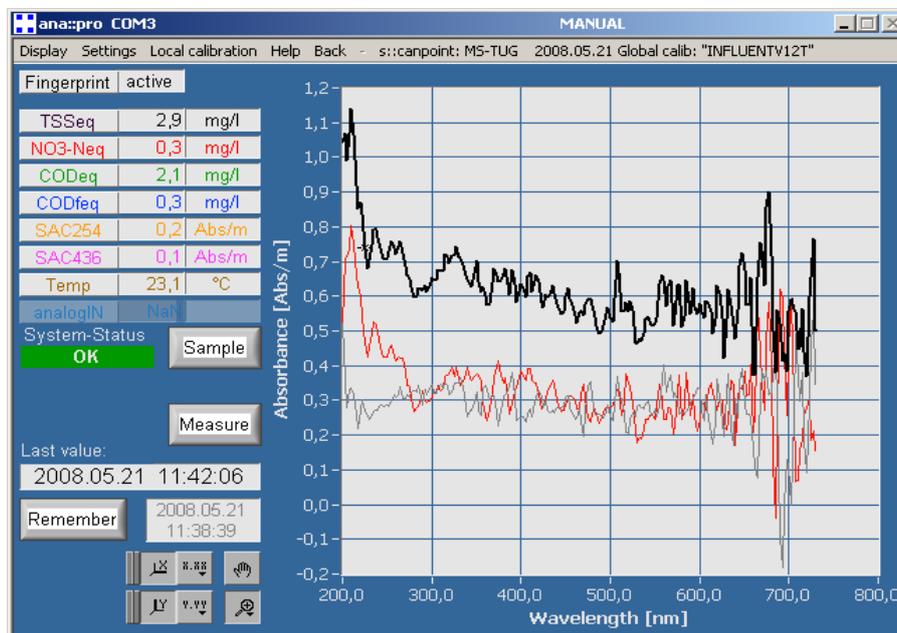


Abbildung 3.2: Nullmessung nach der Neureferenzierung

Nach der Neureferenzierung wurden die beiden Sonden in verschiedenen Medien miteinander verglichen. Auszugsweise ist in Abbildung 3.3 eine Vergleichsmessung mit Leitungswasser dargestellt, wobei zu erkennen ist, dass hier eine sehr gute

Übereinstimmung der beiden Sonden gegeben ist. Lediglich im unteren Bereich der Wellenlängen ist die Übereinstimmung nicht optimal. Dieser Umstand findet sich allerdings bei allen Messungen und wird auch vom Hersteller bestätigt. Bei der Berechnung der Konzentrationen wird aber der Bereich der Wellenlängen derart eingeschränkt, dass die Ungenauigkeit im unteren Wellenlängenbereich für die Parameter CSB_{eq} und AFS_{eq} nicht von Bedeutung ist.

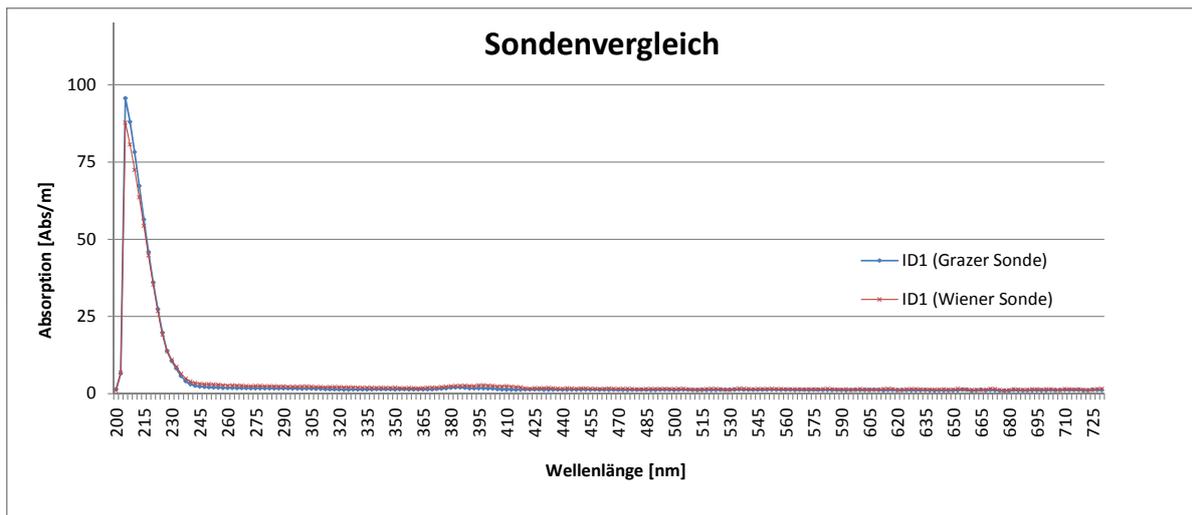


Abbildung 3.3: Sondenvergleich - Medium Leitungswasser

Für die Vergleichsmessung mit einer Probe des Zulaufs zur ARA Graz konnte ebenfalls eine ausreichende Übereinstimmung der Messergebnisse der beiden Sonden erreicht werden, wodurch nun die Möglichkeit bestand, aus den vor Ort gewonnenen Proben anschließend im Labor neue Proben durch Verdünnung und Mischungen zu generieren.

Da allerdings aufgrund eines Dichtheitsproblems im Bereich des Messfensters der „Wiener Sonde“ Kondensattropfen entstanden sind und die Sonde somit nicht mehr einsetzbar war, konnten leider im Rahmen der Bearbeitung meiner Diplomarbeit keine zusätzlichen Proben im Labor analysiert werden.

In Abbildung 3.4 ist die nach und nach durch diese Kondensation bedingte Verfälschung der Messwerte der „Wiener Sonde“ in Leitungswasser über einen Zeitraum von einem Monat zu sehen. Die Konzentration nimmt dabei kontinuierlich zu. Die rote Linie beschreibt den Anstieg der abfiltrierbaren Stoffe, die grüne den Anstieg des chemischen Sauerstoffbedarfs.

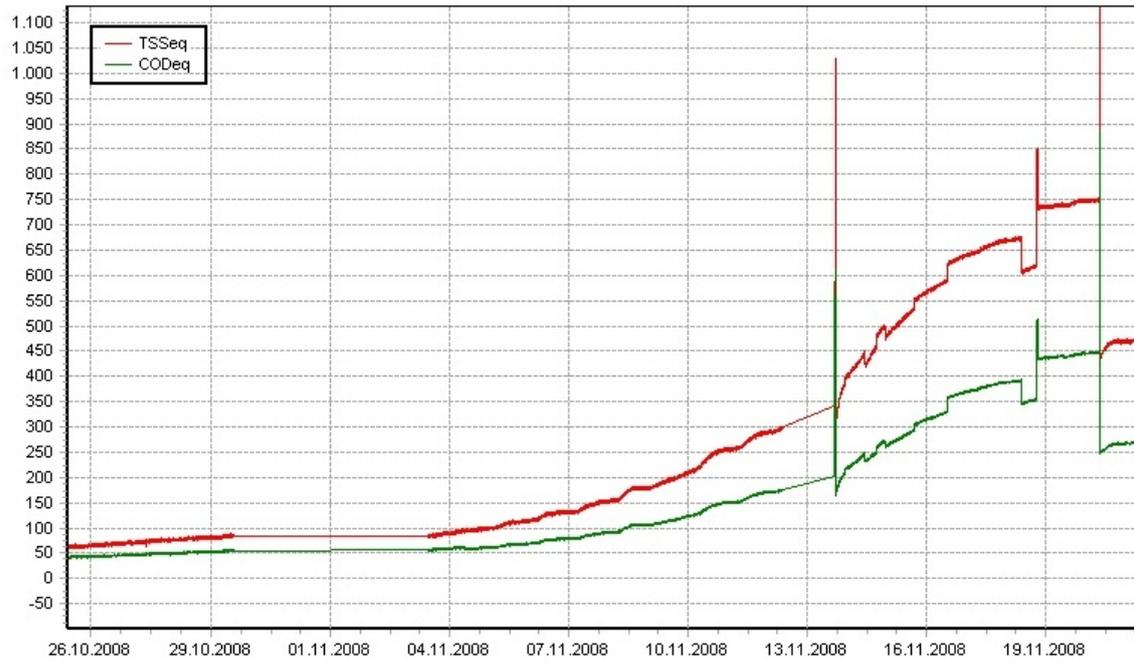


Abbildung 3.4: Konzentrationsanstieg von CSB_{eq} und AFS_{eq} auf Grund von Kondensationsproblemen in der „Wiener Sonde“

3.2 Mischwasserereignisse

Während der Bearbeitung der Diplomarbeit konnten bei insgesamt zehn Mischwasserereignissen 53 Referenzproben gewonnen werden, wobei 32 davon als Basis für die Optimierung herangezogen wurden und mit den restlichen 21 die Validierung der neu gewonnenen Kalibrierungen vorgenommen werden konnte.

Im Anhang B sind die Mischwasserereignisse vollständig aufgelistet. Exemplarisch sollen hier die Ereignisse 01 und 02 in Abbildung 3.5 näher beschrieben werden.

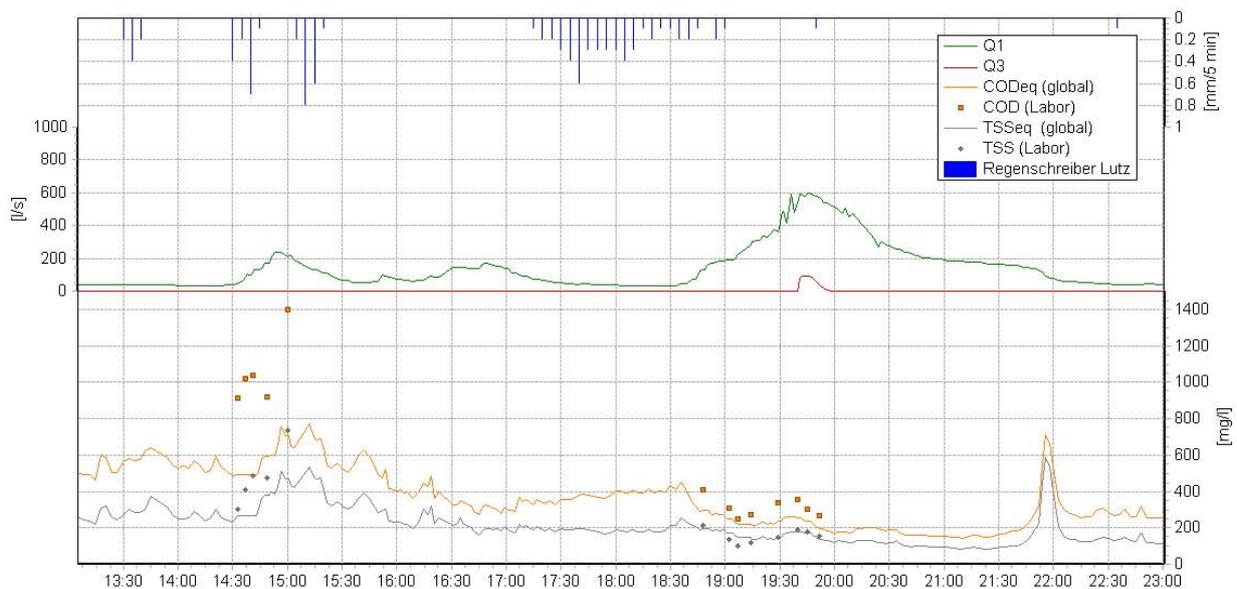


Abbildung 3.5: Mischwasserereignis 01 und 02 vom 25.09.2008

Auf der rechten oberen Achse ist die Regenintensität in [mm/5min] dargestellt.

Die linke Achse beschreibt die gemessene Wassermenge im Zulauf (Q1) und die im Ereignis 02 aufgetretene Entlastung (Q3) in [l/s]. Der maximale Zufluss für diese zwei Ereignisse betrug 240 l/s bzw. 600 l/s. Um ca. 19:45 Uhr kam es zu einer Entlastung von in etwa 95 l/s.

Die durch das Spektrometer errechneten Konzentrationen (kontinuierlich) und die im Labor analysierten Konzentrationen (punktuell) sind auf der rechten unteren Achse in [mg/l] abzulesen.

In der Arbeit von Dorfer [Dorfer, 2005] wurde das Phänomen des First Flush, des Spülstoßes, beschrieben, wobei es nach dem Abfall der Konzentrationen aufgrund Verdünnung mit Regenwasser durch Remobilisierung vorhandener Ablagerungen im Kanal zu einem neuerlichen kurzen, aber prägnanten Anstieg der Konzentrationen kommt. Beim Ereignis 03 vom 13.11.2008 ist dieses Phänomen deutlich sichtbar (siehe Anhang).

Interessant ist bei den zehn Ereignissen, dass es nicht nur zu dem sogenannten „First Flush“ kam, sondern dass dieser kurzzeitige Anstieg der Konzentrationen auch nach Abklingen des Regenereignisses beobachtet werden konnte.

In der Diplomarbeit von Johannes Veit [Veit, 2009] ist dieser „Last Flush“ wie folgt begründet:

“[...] Bei genauerer Betrachtung der gemessenen Abflusswerte mehrerer Starkregenereignisse erkennt man, dass sich je nach Regendauer und Intensität im Nachlauf des Ereignisses ein konstanter Abfluss über mehrere Stunden im Zulaufkanal des Mischwasserüberlaufs einstellt. Daraus kann man schließen, dass sich im Kanalsystem ein Speicherbauwerk mit regelbarem Weiterleitungsorgan befindet. Dieses Bauwerk ist in Form eines Stauraumkanals im Bereich Reininghausstraße/Gaswerkstraße mit drei Kaskaden, welche jeweils mit einer hydraulisch regelbaren Drossel ausgestattet sind, ausgebildet. Der Drosselabfluss ist laut Angaben des Kanalbauamtes Graz mit 150 l/s begrenzt. Diese Begrenzung erklärt auch den konstant gemessenen Abfluss von ca. 200 l/s im Nachlauf der starken Ereignisse. [...]“

3.2.1 Laboranalysen

Die Gewinnung von Proben fand ausschließlich bei Mischwasser-Ereignissen statt. Grundsätzlich sollte das Ziel sein, die in Abbildung 3.6 schematisch dargestellten Zeitpunkte zur Gewinnung von Referenzproben (IDs) zu treffen, was sich in der Praxis nicht immer als einfach erwiesen hatte.

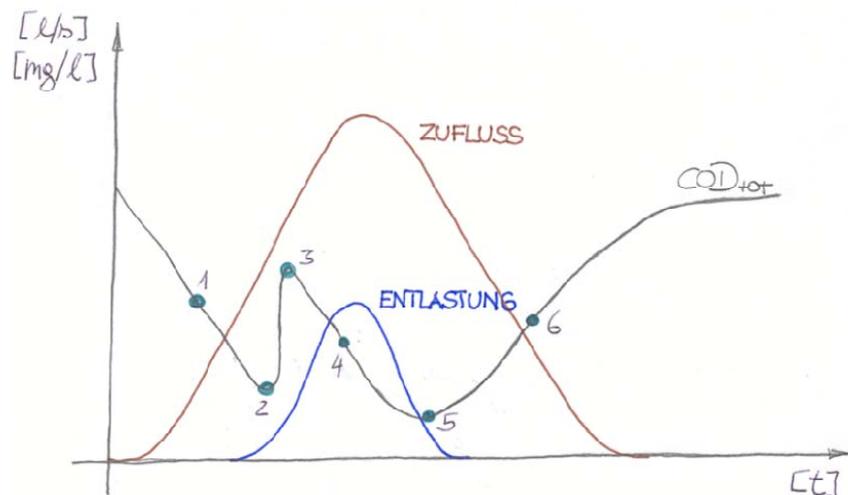


Abbildung 3.6: Zeitpunkte Probengewinnung (Dorfer, 2005)

Eine ID ist der Mittelwert aus Fingerprints, welche innerhalb der nachfolgend beschrie-

benen Probenahme gemessen werden. Je nach Zeitpunkt der Probenahme können für die Dauer des Befüllens eines Kanisters mit sechs Liter Inhalt bis zu vier Fingerprints gemessen und aus diesen ein Mittelwert gebildet werden.

Für eine ID wurden also mittels Perestaltikpumpe ca. fünf Liter Mischwasser während eines Regenereignisses und möglichst zu vorher genannten Zeitpunkten vom Mischwasserkanal in einen Kanister in den Container gefördert. Während des Saugvorgangs wurde der „sample-Button“ im zugehörigen Sondenprogramm ana::pro am Industrie-PC betätigt, wodurch während des Befüllens des Kanisters drei bis vier Fingerprints vom Sensor gemessen und anschließend gemittelt in der Datei *kalib.db* abgespeichert wurden. Mit diesem gemittelten Fingerprint je ID wurde die in Abbildung 3.12 dargestellte Berechnung der Äquivalenzkonzentrationen vom Spektrometer durchgeführt. Nach erfolgter Probenahme wurden die Kanister mit der jeweiligen ID-Nummer beschriftet und die für die weitere Bearbeitung notwendigen Daten des Programms ana::pro in ein Logbuch eingetragen.

Die so gewonnenen Einzelproben wurden danach im Labor des Instituts für Siedlungswasserwirtschaft und Landschaftswasserbau der TU Graz analytisch untersucht, wobei immer eine Dreifachbestimmung der Konzentrationen der einzelnen IDs erfolgte.

Eine für diesen Vorgang entwickelte Standard Operating Procedure [Steger, 2009] zur Entnahme der Proben ist dem Anhang der Diplomarbeit zu entnehmen.

3.2.1.1 Chemischer Sauerstoffbedarf - CSB

Im Labor wurden die Proben anfangs mit der „Wiener Sonde“ zunächst nochmals nachgemessen. Aufgrund des im Kapitel Sondenvergleich beschriebenen Umstands der Kondensatwasserbildung im Messfenster und damit des Ausfalls der „Wiener Sonde“ konnten nach den ersten beiden Ereignissen diese Messungen leider nicht mehr durchgeführt werden.

Zur Ermittlung des chemischen Sauerstoffbedarfs wurde der *Lange CSB Küvettentest* [Hach Lange GmbH, 2007], der nach den Vorgaben des Internationalen Standards ISO 15705 [ISO 15705:2002] entwickelt wurde, verwendet.

Dazu musste das Mischwasser zuerst homogenisiert und anschließend in die mit den notwendigen Reagenzien vorgefüllten Rundküvetten zur Bestimmung des CSB pipettiert und diese dann geschwenkt werden. Für einen Zeitraum von zwei Stunden wurden die Küvetten bei ca. 150°C erhitzt (siehe Abbildung 3.7) und nach Ablauf dieser Zeitspanne auf Raumtemperatur abgekühlt.

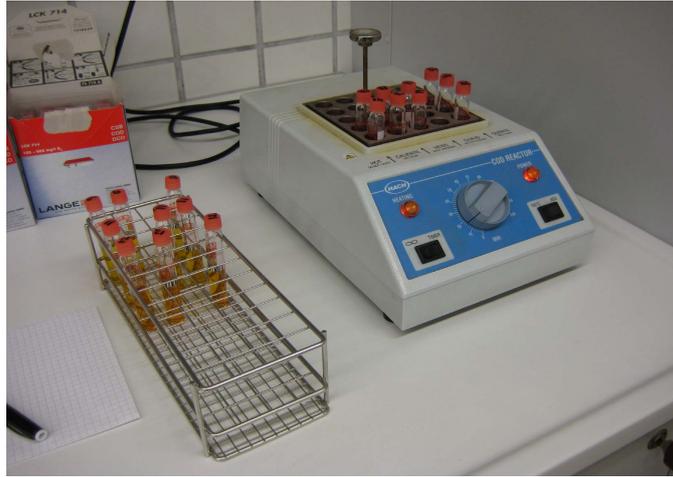


Abbildung 3.7: Thermostat zur Erhitzung der Proben für die analytische CSB-Bestimmung

Bevor die Küvetten in das Photometer wie in Abbildung 3.8 dargestellt zur Bestimmung des CSB gesteckt werden, sind diese mit einem sauberen Tuch abzuwischen, um Messfehler z. B. aufgrund von Fingerabdrücken zu vermeiden.

In Abbildung 3.8 sind das Spektralphotometer der Firma Hach Lange GmbH sowie zwei Rundküvetten mit unterschiedlichen CSB-Konzentrationen zu sehen.

Das Prinzip des Messvorgangs basiert auf der Reaktion von oxidierbaren Stoffen mit schwefelsaurer Kaliumdichromatlösung bei Vorhandensein von Silbersulfat als Katalysator. Mit Hilfe des Spektralphotometers wird die Grünfärbung des Cr^{3+} ausgewertet. Je grüner der Farbumschlag, umso höher ist die Konzentration des chemischen Sauerstoffbedarfs.



Abbildung 3.8: Küvetten mit unterschiedlicher CSB-Konzentration und Spektralphotometer Hach Lange

3.2.1.2 Abfiltrierbare Stoffe - AFS

Während die im vorherigen Kapitel genannten Rundküvetten erhitzt wurden, konnte in der Zwischenzeit die Konzentration der abfiltrierbaren Stoffe ermittelt werden.

Die folgende Abbildung zeigt die Versuchsanordnung, wobei wie bereits zu Anfang des Kapitels bemerkt, jeweils eine Dreifachbestimmung der analytischen Messwerte erfolgte.



Abbildung 3.9: Versuchsanordnung AFS

Die abfiltrierbaren Stoffe wurden durch Filtration der jeweiligen Proben mittels einer Abwassermenge von 50 ml bestimmt, wobei darauf zu achten war, dass bei der Entnahme der Teilprobenmenge die Probe gerührt wurde, um die Schwebstoffe gleichmäßig zu verteilen. Somit sollte eine annähernd gleiche Konzentration der drei Proben garantiert werden.

Danach wurden die Teilproben mit ca. 8 bar Druckluft durch $0,45\mu\text{m}$ Membranfilter filtriert. Die Filter wurden mit dem darauf befindlichen Rückstand anschließend bei ca. 105°C getrocknet.

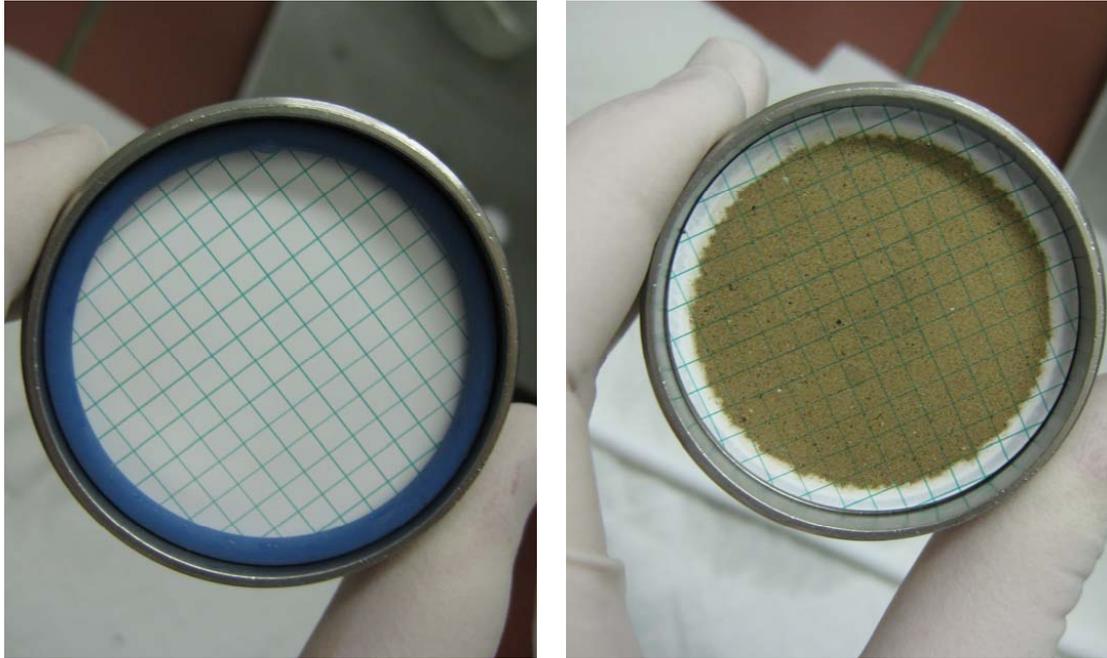


Abbildung 3.10: Filter ohne bzw. mit Rückstand

Die getrockneten Filter wurden abgewogen und die Konzentration der abfiltrierbaren Stoffe mit folgender Formel bestimmt:

$$AFS [mg/l] = 1000 * \frac{Masse\ Filter\ mit\ AFS [g] - Masse\ Filter\ leer [g]}{filtriertes\ Abwasservolumen [l]} \quad (3.1)$$

Durch die dreimalige Teilprobenentnahme aus den gerührten Referenzproben ergab sich leider eine relativ starke Streuung innerhalb dieser drei Parallelproben, was in Abbildung 3.11 bzw. im Paper [Gamerith et al., 2011] im Anhang E dargestellt ist. Um die Leserlichkeit zu verbessern, wurden bei den beiden Boxplots unterschiedliche Skalen verwendet. Man sieht hier gut, dass die Unsicherheiten der Laboranalysen für CSB deutlich niedriger waren als jene für AFS, dessen Abweichungen ungefähr doppelt so groß waren.

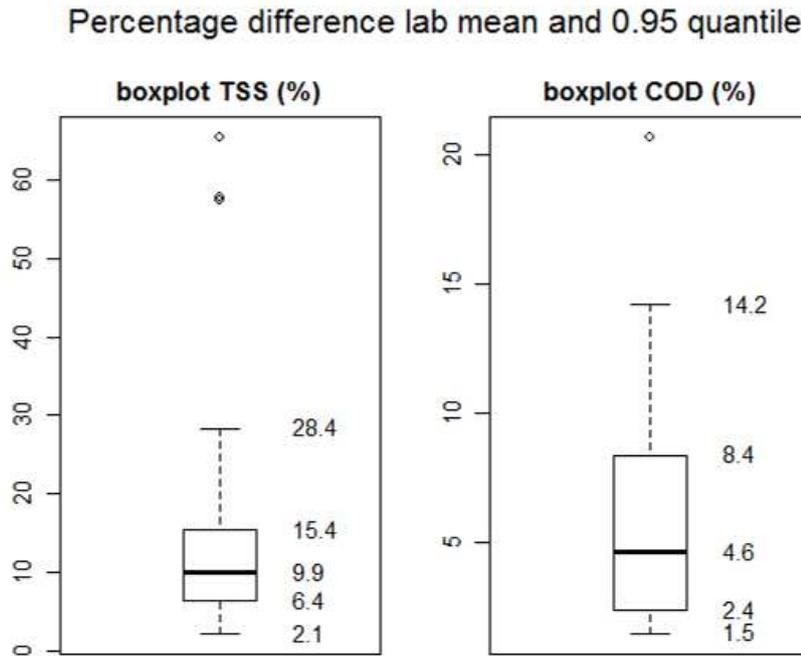


Abbildung 3.11: Prozentuelle Abweichung zwischen Meridian und 95%-Perzentile der Laboranalysen für CSB und AFS bei 36 Proben

Eine in der Zwischenzeit vom Labor des Institutes durchgeführte Evaluierung der Bestimmungsmethode von AFS bei Rohabwasserproben ergab, dass die Teilprobenentnahme zur Verbesserung der Reproduzierbarkeit und zur Reduzierung der Standardabweichungen in Parallelproben besser aus zuvor mit dem Ultra-Turrax homogenisierten Proben erfolgen sollte.

3.3 Validierung der ID-Einzelspektren

Die vom UV/VIS-Spektrometer ermittelten ID-Fingerprints wurden anschließend einer Validierung unterzogen. Für eine einzelne ID wurden durch das Spektrometer drei bis vier Einzelmessungen durchgeführt, die gemittelt wurden und so die Grundlage für die Errechnung der Werte für AFS_{eq} und CSB_{eq} bildeten.

Die errechneten Konzentrationen sind jeweils die Summe der Produkte der Absorption A_{λ_i} und eines Gewichtungsfaktors w_i in einem bestimmten Wellenlängen-Bereich plus einer Konstante K :

$$X_{C,eq} = \sum_{i=1}^n w_i * A_{\lambda_i} + K \quad (3.2)$$

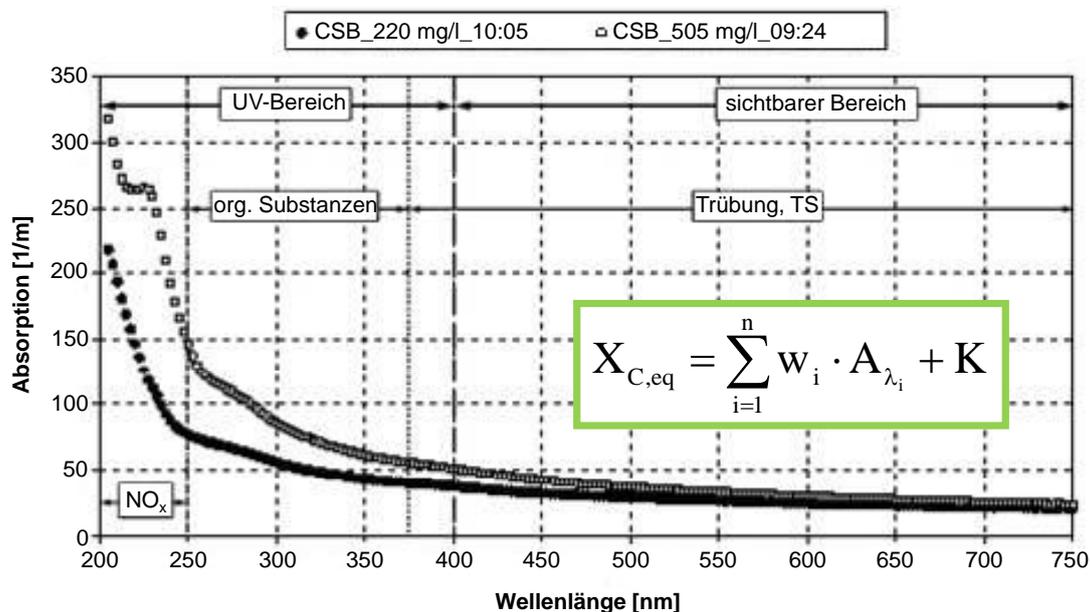


Abbildung 3.12: Absorptionsspektrum und Formel zur Errechnung von AFS_{eq} und CSB_{eq}

Da sich im Bereich des Messwegs des Sensors zum Beispiel Schwebstoffe oder dergleichen verfangen können, kann es dadurch zu Abweichungen des charakteristischen Spektrums wie in Abbildung 3.13 dargestellt kommen. Dabei ist deutlich zu sehen, dass durch diesen sogenannten Ausreißer der 2. Messung der Mittelwert der drei Fingerprints erheblich angehoben wird und es dadurch bei der Berechnung der Konzentration zu einem scheinbar höheren CSB- bzw. AFS-Gehalt kommt.

3.3. VALIDIERUNG DER ID-EINZELSPEKTREN

Die Ausreißer können bis dato nur manuell entfernt werden, indem die Datenzeile vollständig gelöscht und nicht mehr für die Mittelwertbildung der jeweiligen ID herangezogen wird.

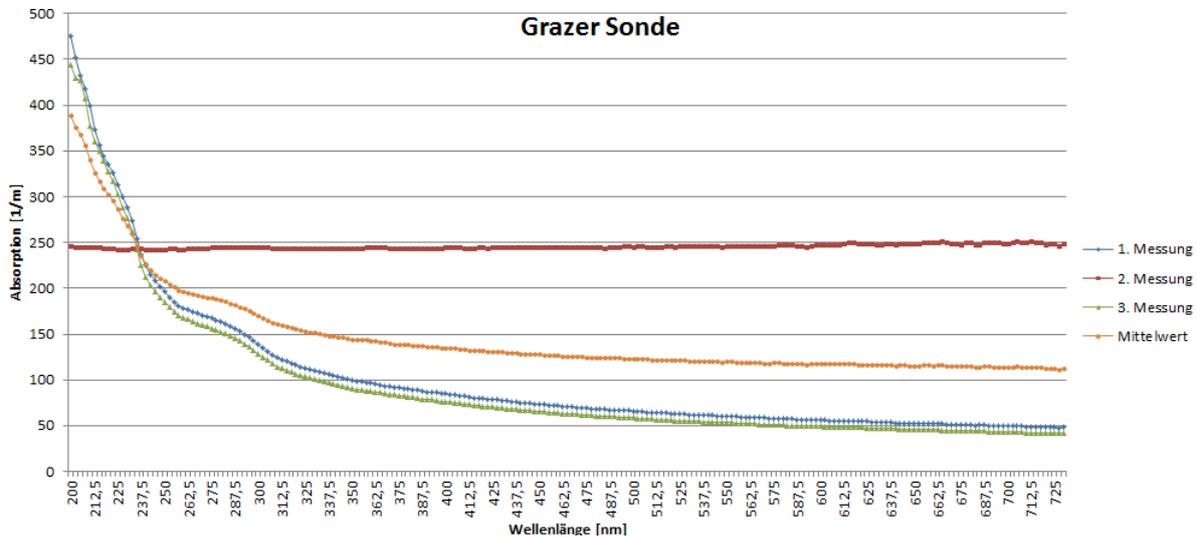


Abbildung 3.13: Charakteristisches Absorptionsspektrum mit „Ausreißer“ und damit verbundener Verfälschung des Mittelwerts des Spektrums

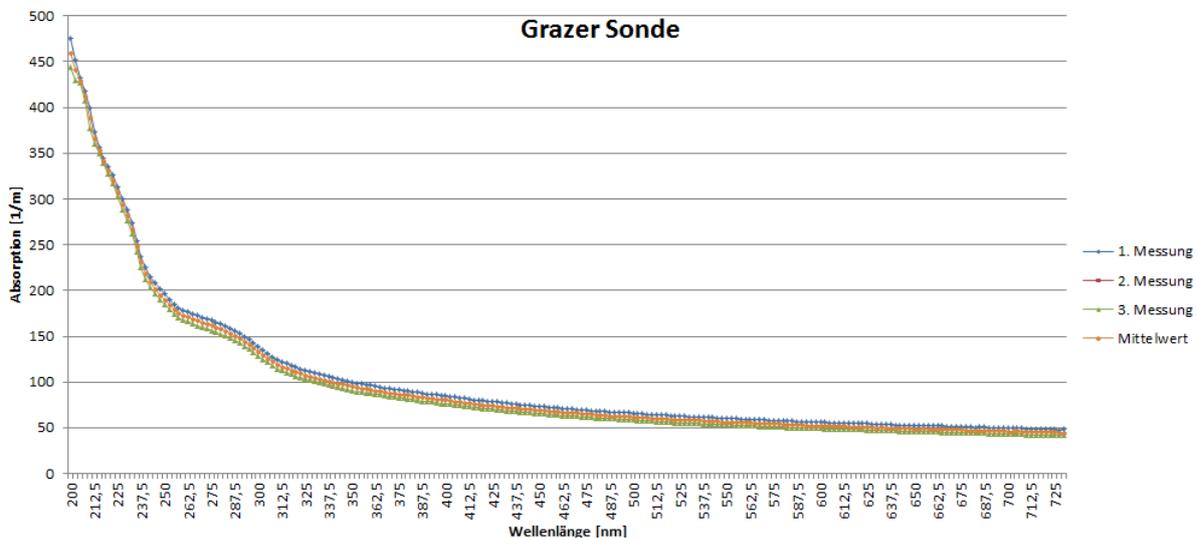


Abbildung 3.14: Charakteristisches Absorptionsspektrum nach Entfernung des „Ausreißers“

Die um die Ausreißer bereinigten Fingerprints und die aus den Labormessungen erhaltenen Referenzmittelwerte waren die Grundvoraussetzung bzw. die Basis, um den Versuch zu starten, neue Kalibrierungsmodelle zu entwickeln bzw. vorhandene zu validieren.

3.4 Kalibrierung

Die Verbesserung der in Kapitel 1 beschriebenen globalen Kalibrierung für den Trockenwetterabfluss lässt vermuten, dass auch für den Mischwasserabfluss eine optimierte Kalibrierung gefunden werden kann.

Zur Verbesserung des vom Hersteller vorgegebenen globalen Kalibrierungsmodells „INFLUENTV12T“ diente ein Optimierungstool basierend auf einem evolutionären Algorithmus, das an der TU Darmstadt entwickelt wurde und im folgenden Kapitel näher beschrieben werden soll.

Für die in weiterer Folge durchgeführte Sonden-Kalibrierung wurde eine eigene Anbindung zum Optimierungstool programmiert.

Die nachfolgend allgemeinen Beschreibungen zum Optimierungstool bzw. zu evolutionäre Algorithmen stammen aus der Dissertationsschrift von Dirk Muschalla [Muschalla, 2006].

3.4.1 Das Optimierungstool „EVO“

Grundsätzlich bilden multikriterielle evolutionäre Algorithmen natürliche Evolutionsprozesse nach, um optimale Lösungen zu suchen. Dazu wird in jeder Iteration eine sogenannte Population von Lösungen betrachtet, aus der nach Anwendung von genetischen Operationen wie Vererbung und Mutation die nächste Generation der Population selektiert wird. Das Resultat eines evolutionären Algorithmus ist also ebenfalls eine Population von Lösungen. Gibt es nur eine optimale Lösung, so streben alle Mitglieder der betrachteten Population gegen diese eine Lösung. Existieren aber mehrere optimale Lösungen, können evolutionäre Algorithmen dazu genutzt werden, mehrere optimale Lösungen zu finden.

Durch diesen multikriteriellen Ansatz können auch mehrere voneinander unabhängige Kriterien gleichzeitig berücksichtigt werden.

Zum Auffinden neuer Kalibrierungsmodelle für die Spectrolyser-Sonde wurde nur eine Zielfunktion herangezogen, nämlich die Minimierung der Summe der Fehlerquadrate.

Vor der Anwendung des evolutionären Algorithmus wurden insgesamt 37 Simulationen mit verschiedensten Parametern für jeweils AFS und CSB festgelegt. Mit diesen Parametern wurden anschließend die Ausgangsdateien der jeweiligen Simulationen erzeugt. Für jede einzelne Simulation werden grundsätzlich folgende Dateien benötigt:

scan.ZIE In dieser Datei wird das Optimierungsziel bzw. die Zielreihe festgelegt. Wie

bereits angemerkt können hier prinzipiell auch mehrere Optimierungsziele gleichzeitig definiert werden. Wie erwähnt wurde zur Ermittlung neuer Kalibrierungsmodelle die Minimierung der Fehlerquadrate herangezogen.

scan.OPT Die zu optimierenden Parameter (Gewichtungsfaktoren und Konstante) werden in dieser Datei eingegeben, wobei für jeden einzelnen Parameter ein Startwert einzugeben und Minima und Maxima festzulegen sind.

scan.MOD Hier erfolgt die Zuordnung der Parameter zu den einzelnen Zeilen und auch die Festlegung, wohin das optimierte Ergebnis übertragen werden soll.

Labor.WEL Sämtliche analysierten Labormittelwerte von CSB und AFS finden in dieser Datei Eingang. Diese Werte dienen im Simulationslauf als Referenzwerte.

scan_input.WEL Diese Datei beinhaltet sämtliche vom Sensor ermittelten und um die Ausreißer korrigierten Fingerprints, welche nach erfolgter Optimierung der Gewichtungsfaktoren und der Konstante durch Multiplikation der Gewichtungsfaktoren und Addition der Konstanten sich bestmöglich an die Werte der Datei Labor.WEL annähern.

scan.PAR Die Ergebnisse aus der Optimierung der Faktoren werden in dieser Datei dargestellt.

In diesen Dateien wurden nun für jede Simulation die Parameter gemäß der im Vorhinein festgelegten Simulations-Übersicht (siehe Anhang) eingegeben.

Zu diesem Zeitpunkt konnten fünf Mischwasser-Ereignisse als Basis für die Simulationen herangezogen werden, wobei in Summe 32 IDs zur Verfügung standen. Hierfür wäre es sicherlich wünschenswert, die Simulationen mit einer größeren Grundgesamtheit durchführen zu können, um die Ergebnisse vielleicht noch besser untermauern zu können.

Bei den Simulationen von 1 bis 12 wurden alle 5 Ereignisse miteinbezogen, bei den Simulationen 13 bis 32 wurde nur jeweils ein Mischwasser-Ereignis herangezogen (ereignisbezogene Kalibrierung).

3.4.1.1 Variierung der Wellenlängen

Eine Grundidee war, die bereits vom Hersteller vorgegebenen Bereiche der Wellenlängen in die Simulationen zu integrieren, um herauszufinden, ob durch Anwendung des evolutionären Algorithmus eine Verbesserung dieser Kalibrierung vorgenommen werden kann.

Die globale Kalibrierung „INFLUENTV12T“ des Herstellers beruht auf der Verwendung von konstanten Faktoren in einem relativ kleinen Teil des Absorptionsspektrums. Für

den chemischen Sauerstoffbedarf gemäß Herstellervorgabe wird hierfür der Bereich von 250 bis 277,5 nm bzw. für AFS der Bereich von 600 bis 647,5 nm verwendet.

Das neu entwickelte Kalibrierungsmodell sollte den gesamten Bereich der Wellenlängen miteinbeziehen.

Allerdings wurden hier nicht der vollständige Bereich der gemessenen Wellenlängen von 200 bis 750 wie im Kapitel 2.3 beschrieben verwendet, sondern nur der Bereich 230 bis 730 nm. Dies ist darin begründet, dass einerseits die Absorptionen - wie bereits in Kapitel 3.1 erläutert - im vorderen Bereich auch laut Hersteller eine große Ungenauigkeit aufweisen und dass andererseits im hinteren Bereich teilweise keine Absorptionswerte mehr aufgezeichnet werden.

3.4.1.2 Variierung der Faktoren

Wie bereits erwähnt, werden die Konzentrationen bei der globalen Kalibrierung „IN-FLUENTV12T“ mit jeweils konstanten Faktoren für bestimmte Wellenlängenbereiche berechnet. Bei jenen Simulationen, bei denen die Wellenlängen der Hersteller-Kalibrierung verwendet wurden, wurden die von der Firma s::can Messtechnik GmbH verwendeten Faktoren als Startwert eingegeben.

Bei den restlichen Simulationen wurde jeweils ein Startwert von 0,05 verwendet.

In einem weiteren Schritt können die Faktoren konstant oder variabel ermittelt werden, was bedeutet, dass im ersten Fall über den gesamten untersuchten Bereich der Wellenlängen der gleiche Faktor zur Berechnung der Konzentrationen verwendet wird. Im zweiten Fall wird jeder einzelnen Wellenlänge ein eigener Faktor zugewiesen.

Für die Faktoren wurden Bereiche von 0 bis 1 bzw. von -1 bis 1 festgelegt. Letzteres ist aufgrund der negativen Steigung physikalisch zwar nicht korrekt, allerdings ließ sich feststellen, dass diese Variationen zu besseren Ergebnissen führten.

Zu beachten ist allerdings, dass dadurch zwar bessere Ergebnisse erzielt werden konnten, durch diese Festlegung allerdings auch eine „Über-Anpassung“ erfolgen kann. Dies würde bedeuten, dass zwar das aus den fünf Mischwasser-Ereignisse angewandte Kalibrierungsmodell die besten Konzentrations-Ergebnisse liefert, aber nicht zwangsweise für weitere, neu erfasste Mischwasser-Ereignisse zu guten Resultaten führt.

3.4.1.3 Die Konstante K

Der Maximalwert für die Konstante K beträgt 10. Aus bereits durchgeführten Simulationen hat sich erwiesen, dass dieser Maximalbetrag völlig ausreichend ist, zumal der höchste gewonnene Wert für K unter 10 liegt.

Nach diesen Festlegungen und dem Erstellen der Eingangs-Dateien wurden die Optimierungsdurchläufe (Simulationen) mit Hilfe des genannten Optimierungstools „EVO“ durchgeführt.

Eine Übersicht über sämtliche durchgeführte Simulationen ist in der Tabelle 3.1 bzw. im Anhang C.1 dargestellt. Dass in der Gesamtübersicht (C.1) bei den ereignisbezogenen Kalibrierungen eine andere Zielfunktion als bei den übrigen Simulationen angegeben wurde, hat lediglich den Hintergrund, dass der *Nash-Sutcliffe-Koeffizient* leichter zu interpretieren ist, als die Summe der Fehlerquadrate.

Auszugsweise sind die Dateien der Simulationen 09 (CSB) und 10 (AFS) im Anhang dargestellt, welche mit einer variablen Variation der Faktoren von -1 bis 1 und einem Wellenlängenbereich von 230 bis 730 nm die besten Ergebnisse lieferten. Im Vergleich dazu sind im Anhang auch die Dateien der Simulationen 05 (CSB) und 06 (AFS) dargestellt, welche mit einer konstanten Variation der Faktoren ein suboptimales Ergebnis in Hinblick auf Minimierung der Summe der Fehlerquadrate erzielt haben.

Nr.	Wellenlängen				Startwert	w-Faktoren		K max	Variation	Ereignis	Parameter	Bemerkung:
	von	bis	von	bis		min	max					
01	250	277,5	-	-	0,245	0	1	10	variabel	alle 5	CODmean_Labor	Wellenlängen s::can
03	250	277,5	-	-	0,245	-1	1	10	variabel	alle 5	CODmean_Labor	Wellenlängen s::can
05	250	277,5	-	-	0,245	0	1	10	konstant	alle 5	CODmean_Labor	Wellenlängen s::can
07	230	730	-	-	0,245	0	1	10	variabel	alle 5	CODmean_Labor	
07a	230	730	-	-	0,05	0	0,3	10	variabel	alle 5	CODmean_Labor	
07b	230	730	-	-	0,05	0	0,3	10	variabel	alle 5	CODmean_Labor	
09	230	730	-	-	0,245	-1	1	10	variabel	alle 5	CODmean_Labor	(siehe Anhang)
11	230	730	-	-	0,245	0	1	10	konstant	alle 5	CODmean_Labor	
13-E1	250	277,5	-	-	0,05	0	0,5	10	konstant	E1	CODmean_Labor	Wellenlängen s::can
15-E1	230	730	-	-	0,05	0	0,5	10	konstant	E1	CODmean_Labor	
17-E2	250	277,5	-	-	0,05	0	0,5	10	konstant	E2	CODmean_Labor	Wellenlängen s::can
19-E2	230	730	-	-	0,05	0	0,5	10	konstant	E2	CODmean_Labor	
21-E3	250	277,5	-	-	0,05	0	0,5	10	konstant	E3	CODmean_Labor	Wellenlängen s::can
23-E3	230	730	-	-	0,05	0	0,5	10	konstant	E3	CODmean_Labor	
25-E4	250	277,5	-	-	0,05	0	0,5	10	konstant	E4	CODmean_Labor	Wellenlängen s::can
27-E4	230	730	-	-	0,05	0	0,5	10	konstant	E4	CODmean_Labor	
29-E5	230	730	-	-	0,05	0	0,5	10	konstant	E5	CODmean_Labor	
31-E5	250	277,5	-	-	0,05	0	0,5	10	konstant	E5	CODmean_Labor	Wellenlängen s::can
02	600	647,5	-	-	0,255	0	1	10	variabel	alle 5	TSSmean_Labor	Wellenlängen s::can
04	600	647,5	-	-	0,255	-1	1	10	variabel	alle 5	TSSmean_Labor	Wellenlängen s::can
06	600	647,5	-	-	0,255	0	1	10	konstant	alle 5	TSSmean_Labor	Wellenlängen s::can
08	230	730	-	-	0,255	0	1	10	variabel	alle 5	TSSmean_Labor	
08a	230	730	-	-	0,05	0	0,3	10	variabel	alle 5	TSSmean_Labor	
08b	230	730	-	-	0,05	0	1	10	variabel	alle 5	TSSmean_Labor	
08c	230	730	-	-	0,05	0	0,3	10	variabel	alle 5	TSSmean_Labor	
10	230	730	-	-	0,255	-1	1	10	variabel	alle 5	TSSmean_Labor	(siehe Anhang)
12	230	730	-	-	0,255	0	1	10	konstant	alle 5	TSSmean_Labor	
14-E1	600	647,5	-	-	0,05	0	0,5	10	konstant	E1	TSSmean_Labor	Wellenlängen s::can
16-E1	230	730	-	-	0,05	0	0,5	10	konstant	E1	TSSmean_Labor	
18-E2	600	647,5	-	-	0,05	0	0,5	10	konstant	E2	TSSmean_Labor	Wellenlängen s::can
20-E2	230	730	-	-	0,05	0	0,5	10	konstant	E2	TSSmean_Labor	
22-E3	600	647,5	-	-	0,05	0	0,5	10	konstant	E3	TSSmean_Labor	Wellenlängen s::can
24-E3	230	730	-	-	0,05	0	0,5	10	konstant	E3	TSSmean_Labor	
26-E4	600	647,5	-	-	0,05	0	0,5	10	konstant	E4	TSSmean_Labor	Wellenlängen s::can
28-E4	230	730	-	-	0,05	0	0,5	10	konstant	E4	TSSmean_Labor	
30-E5	230	730	-	-	0,05	0	0,5	10	konstant	E5	TSSmean_Labor	
32-E5	600	647,5	-	-	0,05	0	0,5	10	konstant	E5	TSSmean_Labor	Wellenlängen s::can

Tabelle 3.1: Übersicht aller durchgeführten Optimierungen

3.4.2 Kalibrierung auf einzelne Mischwasser-Ereignisse

In einem weiteren Schritt wurde für jedes Ereignis ein eigenes Kalibrierungsmodell ermittelt. Man erhält dadurch berechnete Konzentrationswerte, die sich am besten den jeweiligen Laborwerten eines Ereignisses annähern. Allerdings ist die Anwendung dieses Kalibrierungsmodells nur innerhalb eines Ereignisses sinnvoll und liefert bei Anwendung auf andere Mischwasser-Ereignisse in den meisten Fällen keine befriedigenden Ergebnisse. Beispielhaft ist in Tabelle 3.2 eine Auswertung für ein Kalibrierungsmodell innerhalb eines Mischwasser-Ereignisses dargestellt. Das Kalibrierungsmodell 13-E1 entstand dadurch, dass nur die Fingerprints und Laborwerte des Mischwasser-Ereignisses 01 als Eingangsparameter herangezogen wurden, für das Modell 17-E2

nur Eingangsparameter des Mischwasser-Ereignisses 02 usw.

Gemäß den Tabellen D.14 und D.15 im Anhang ist ersichtlich, dass hierbei Konzentrationen errechnet werden, die den ermittelten Laborwerten am nächsten sind.

3.5 Validierung und Vergleich der unterschiedlichen Kalibrierungsvarianten

Grundsätzlich ist festzuhalten, dass die IDs der Mischwasserereignisse 1 bis 5 für die Kalibrierung herangezogen wurden und mit den IDs der Mischwasser-Ereignisse 6 bis 10 eine anschließende Validierung der Ergebnisse durchgeführt wurde.

Die im Anhang dargestellten Tabellen für jeweils CSB und AFS liefern einen recht guten Überblick über die jeweiligen Ergebnisse der Simulationen (siehe Anhang Abschnitt D).

Als Beispiel soll das Mischwasser-Ereignis 01 vom 25.09.2010 betrachtet werden:

Mischwasserereignis	ID	CSB_1	CSB_2	CSB_3	CSB_mean	$(Q_L - Q_{L,mean})^2$	CSB	$(Q_L - Q_M)^2$	CSB (EVO)	$(Q_L - Q_M)^2$	CSB (EVO)
		(Labor)	(Labor)	(Labor)	(Labor)		INFLUENTV12T		13-E1		17-E2
		[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]		[mg/l]		[mg/l]		[mg/l]
01 25.09.2008	3	874	902	956	911	310379	576	112024	897	179	669
	4	1010	1021	1030	1020	444512	596	180115	1057	1354	788
	5	1004	1048	1064	1039	469385	573	217342	1016	537	757
	6	896	908	958	921	321622	532	151477	943	495	703
	7	1382	1394	1414	1397	1088093	778	382666	1380	279	1028

Tabelle 3.2: Auszug aus der Tabelle der Validierung CSB

Wie in Tabelle 3.2 ersichtlich wurde aus der Dreifachbestimmung des chemischen Sauerstoffbedarfs für ID 6 ein Mittelwert von 921 mg/l ermittelt. Durch die nahezu zeitgleiche Messung des Sensors wurde mit der Kalibrierung „INFLUENTV12T“ des Herstellers allerdings nur ein Wert von 532 mg/l errechnet.

Eine Kalibrierung innerhalb des Ereignisses 01 liefert wie bereits erwähnt die dem Mittelwert am nächsten liegende Konzentration von 943 mg/l. Wird für diese ID das Kalibrierungsmodell, das innerhalb des Mischwasser-Ereignisses 02 ermittelt wurde, herangezogen, so erkennt man schnell, dass man mit 703 mg/l zwar noch über der Konzentration des Herstellers liegt, aber den Mittelwert des Referenzwertes aus dem Labor um ca. 200 mg/l unterschreitet und eine Anwendung der Kalibrierung innerhalb eines Ereignisses auf andere Ereignisse nicht zielführend ist.

Vergleicht man nun die globale Kalibrierung „INFLUENTV12T“ des Herstellers mit der Kalibrierung innerhalb des Ereignisses 01 bei einem konstant angenommenen Abflussvolumen von 1000 l/s über einen Zeitraum von einer Stunde so erhält man

einen Unterschied der CSB-Fracht von ca. 720 kg.

Das aus der Simulation 09 hervorgegangene Kalibrierungsmodell liefert eine Konzentration von 815 mg/l, hier beträgt der Unterschied der Frachten bei dem zuvor genannten Beispiel zum Mittelwert aus dem Labor nur ca. 360 kg.

Die Ergebnisse für die abfiltrierbaren Stoffe sind ausschnittsweise in Tabelle 3.3 dargestellt.

Der Mittelwert aus der Dreifachbestimmung der abfiltrierbaren Stoffe für ID 6 beträgt 475 mg/l. Das Spektrometer hat mit der Kalibrierung „INFLUENTV12T“ des Herstellers einen Wert von nur 329 mg/l ermittelt.

Mischwasserereignis	ID	TSS_1	TSS_2	TSS_3	TSS_mean	$(Q_L - Q_{L,mean})^2$	TSS	$(Q_L - Q_M)^2$	TSS (EVO)	$(Q_L - Q_M)^2$	TSS (EVO)
		(Labor)	(Labor)	(Labor)	(Labor)		INFLUENTV12T		14-E1		18-E2
		[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]		[mg/l]		[mg/l]		[mg/l]
01 25.09.2008	3	296	304	308	303	16586	596	86221	350	2200	255
	4	402	404	426	411	56068	333	6094	446	1248	325
	5	460	474	524	486	97419	348	19044	467	376	340
	6	462	476	486	475	90472	329	21190	441	1110	321
	7	720	720	758	733	312242	537	38325	720	161	524

Tabelle 3.3: Auszug aus der Tabelle der Validierung AFS

Wie man der Tabelle D.15 aus dem Anhang entnehmen kann, lieferte der Sensor verglichen mit den Laboranalysen größtenteils höhere Werte für die Konzentrationen der abfiltrierbaren Stoffe.

3.5.1 Interpretation der Ergebnisse

In der Tabelle C.11 im Anhang, welche einen Überblick über die Simulationen vermittelt, sind auch die Summen der Fehlerquadrate zur jeweiligen Simulation beigefügt, wobei man erkennen kann, dass die Simulationen 09 für CSB und 10 für AFS die jeweils besten Kalibrierungsmodelle bzw. die geringsten Fehlerquadrate lieferten.

Bei den auf die Ereignisse bezogenen Kalibrierungen wurde als Zielfunktion der *Nash-Sutcliffe-Koeffizient* anstelle der Summe der Fehlerquadrate verwendet. Allerdings ist darauf bedacht zu nehmen, dass er erhaltene Wert erst von 1 abgezogen werden muss, da das Optimierungstool nur gegen null konvergieren kann.

Ebenso ist aus den Tabellen D.14 und D.15 mit den einzelnen Validierungen ersichtlich, dass die vorhin genannten Kalibrierungen das beste Ergebnis liefern, wobei sowohl für CSB als auch für AFS als Beurteilung der *Nash-Sutcliffe-Koeffizient* herangezogen wurde, welcher sich wie folgt ermittelt:

$$E = 1 - \frac{\Sigma(Q_L - Q_M)^2}{\Sigma(Q_L - Q_{L,mean})^2} \quad (3.3)$$

E ... Effizienz von -1 bis 1, wobei 1 eine hundertprozentige Übereinstimmung darstellt

Q_L ... Mittelwert aus der Dreifachbestimmung aus Laboranalysen

Q_M ... errechnete Konzentration aus dem jeweiligen Kalibrierungsmodell

$Q_{L,mean}$... Mittelwert aller im Labor ermittelten Konzentrationen über alle Ereignisse

Somit sind wie oben beschrieben die Simulation 09 für CSB mit einem Koeffizienten E von 0,88 und die Simulation 10 für AFS mit einem Koeffizienten E von 0,80 ausschlaggebend.

In den Abbildungen 3.15 und 3.16 sind jeweils für CSB und AFS neben dem zum Zeitpunkt der Probenahme herrschenden Abfluss und der Konzentration der globalen Kalibrierung „INFLUENTV12T“ des Herstellers die Ergebnisse aus den Laboranalysen und aus dem gewählten Simulationsmodell dargestellt.

Die errechneten, simulierten und analysierten Konzentrationen und der Abfluss wurden für jede ID übereinander aufgetragen. Die IDs wurden nach ihrem Entstehen, also entsprechend der Reihenfolge der Mischwasser-Ereignisse in den Tabellen der Validierung in den Grafiken fortlaufend dargestellt.

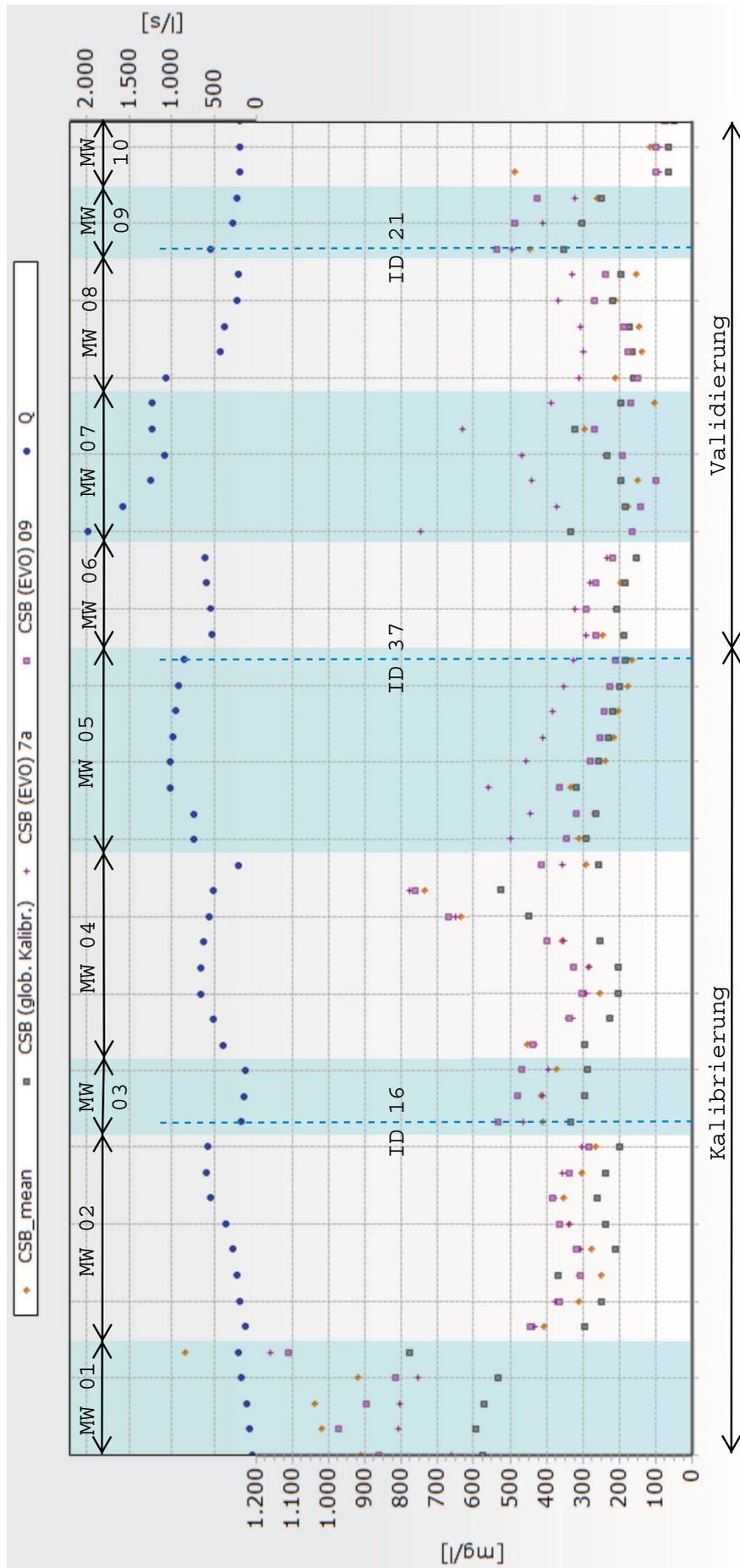


Abbildung 3.15: Übersicht der Ergebnisse für CSB

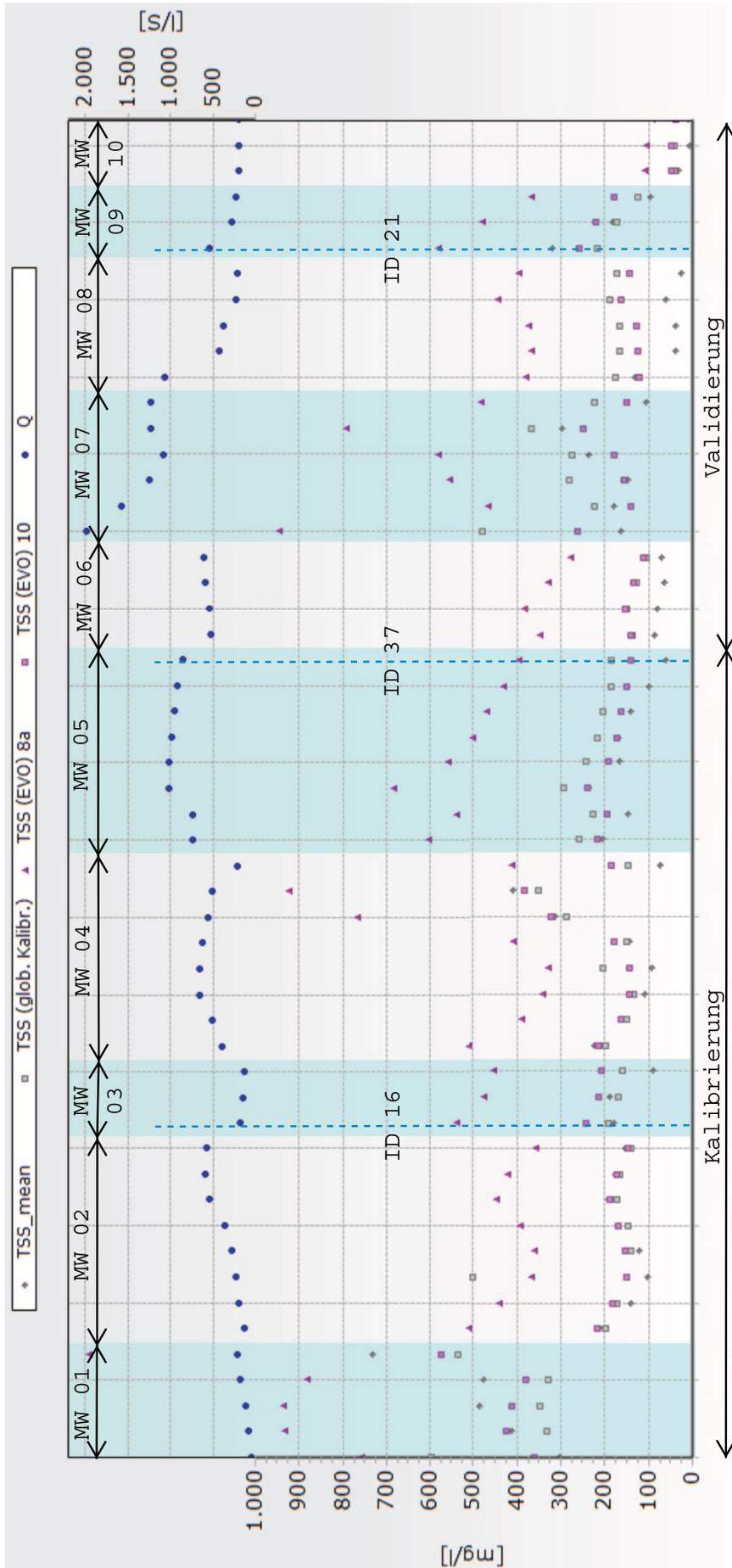


Abbildung 3.16: Übersicht der Ergebnisse für AFS

Grundsätzlich kann festgehalten werden, dass bei Anwendung der globalen Kalibrierung „INFLUENTV12T“ des Herstellers für CSB bei über 50 Prozent der IDs ein zu geringer Konzentrationswert errechnet wird.

In Abbildung 3.17 ist die Auswertung der globalen Kalibrierung „INFLUENTV12T“ für CSB dargestellt. In den linken Diagrammen sind die vom UV/VIS-Spektrometer gemessenen Konzentrationen und die Laborwerte, die absoluten Residuen und der prozentuelle Fehler der Proben abgebildet.

Rechts sind die Korrelation der gerechneten Spektrometer-Konzentrationen und die prozentuellen Residuen der Größe nach aufgetragen.

Grundsätzlich kann gesagt werden, dass hier für den CSB die errechneten Werte im niederen Konzentrationsbereich besser getroffen werden als bei hohen Konzentrationen. Mit der globalen Kalibrierung „INFLUENTV12T“ des Herstellers werden aber die Konzentrationen generell unterschätzt.

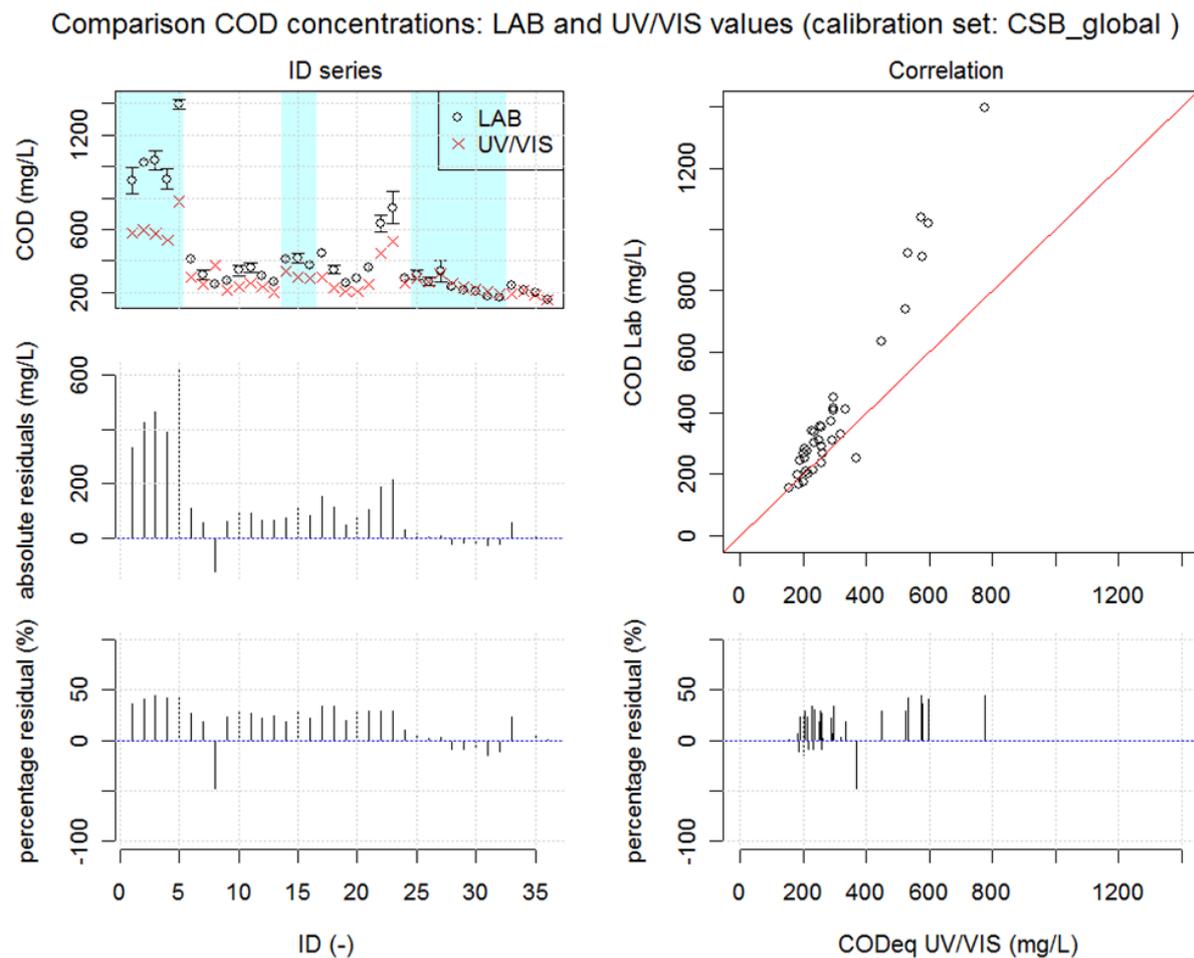


Abbildung 3.17: Auswertung der CSB-Konzentrationen basierend auf der globalen Kalibrierung „INFLUENTV12T“ (Gamerith et al., 2011)

In Abbildung 3.18 ist die Auswertung der Daten basierend auf dem entwickelten Ka-

librierungsmodell 09 dargestellt. Die errechneten Konzentrationen stimmen mit den gemessenen Laborwerten bei diesem Kalibrierungsmodell deutlich besser überein, wobei niedrigere Konzentrationen leicht überschätzt und höhere Konzentrationen leicht unterschätzt werden.

Wie in Tabelle D.14 für den CSB ausgewiesen, wird beim Kalibrierungsmodell 09 unter Berücksichtigung aller Ereignisse (Kalibrierung und Validierung) eine deutliche Verbesserung des *Nash-Sutcliffe-Koeffizienten* im Vergleich zur globalen Kalibrierung des Herstellers „INFLUENTV12T“ von 0,59 auf 0,88 erreicht.

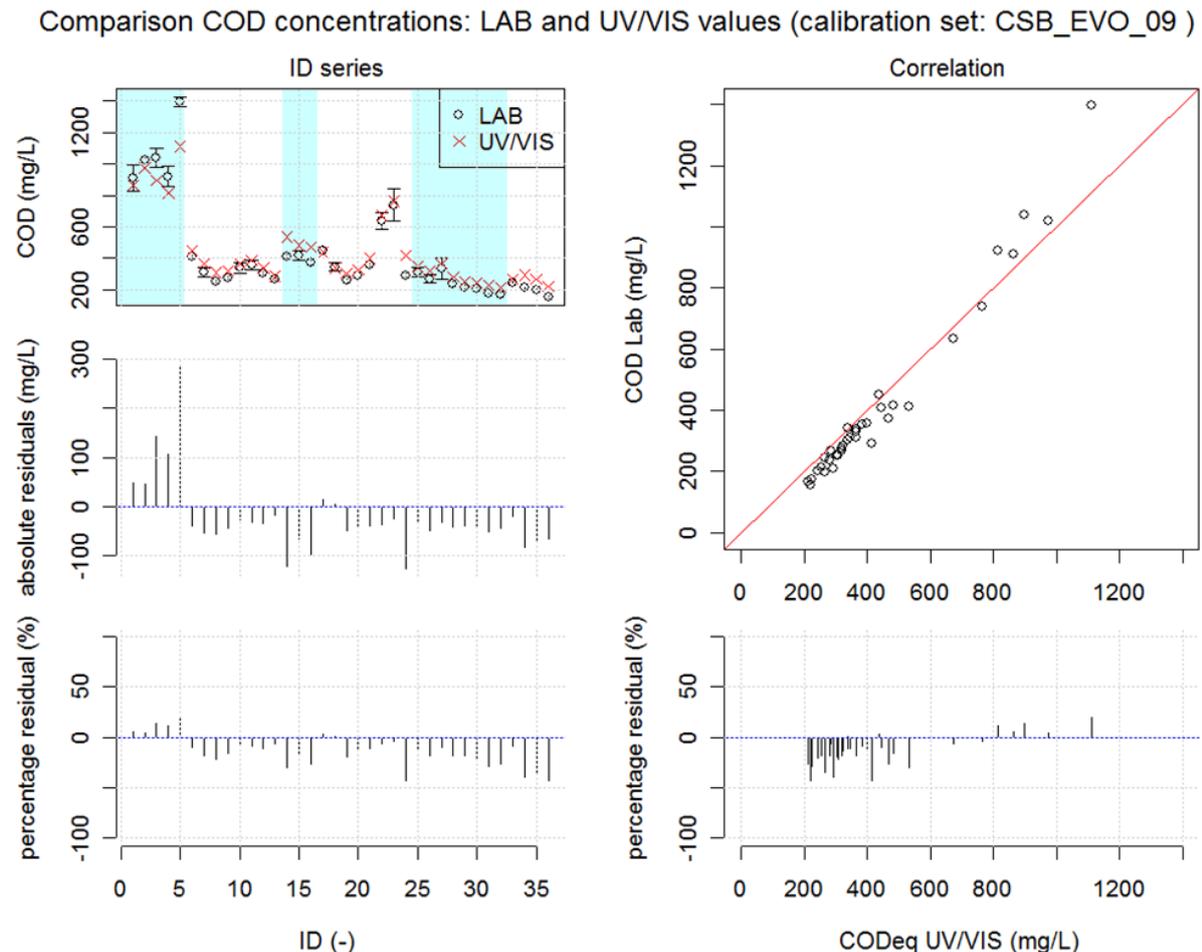


Abbildung 3.18: Auswertung der CSB-Konzentrationen basierend auf dem Kalibrierungsmodell 09 (Gamerith et al., 2011)

Wie dem im Anhang E beigefügten Paper [Gamerith et al., 2011] zu entnehmen ist, wurde auch der Versuch unternommen, anstelle des Optimierungsalgorithmus eine lineare und nichtlineare Regression vorzunehmen. Die Auswertung ergab, dass die beiden Regressionsmethoden (linearer Ansatz und exponentieller Ansatz) ebenso wie das neu entwickelte Kalibrierungsmodell bessere Konzentrationswerte lieferten als die globale Kalibrierung „INFLUENTV12T“ des Herstellers.

Ernüchternd ist allerdings, dass durch die Verwendung des Optimierungstools keine wesentlich besseren Ergebnisse erzielt werden konnten als mit zuvor genannten einfachen Regressionsmethoden.

In Abbildung 3.19 ist die Auswertung unter Verwendung eines exponentiellen Regressionsmodells dargestellt.

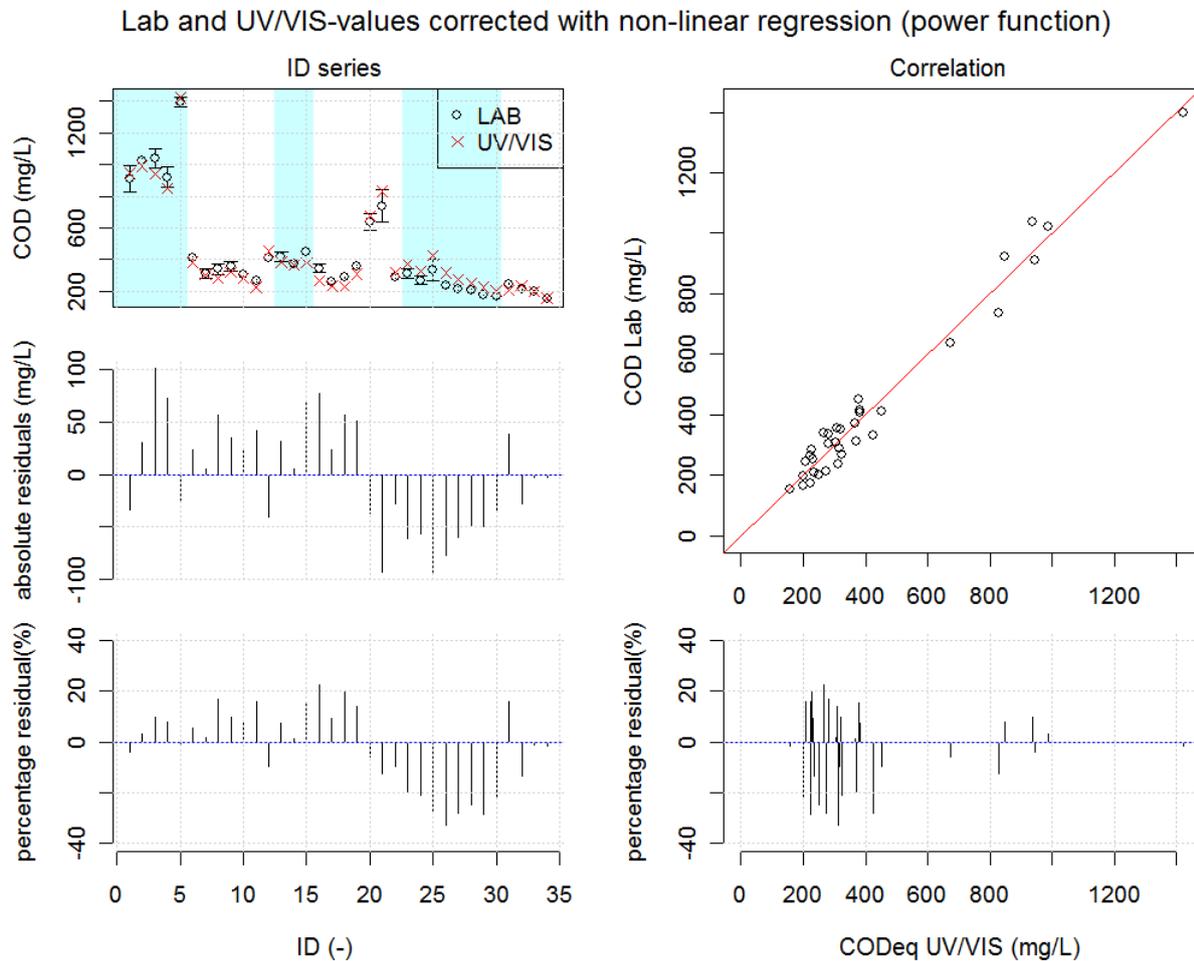


Abbildung 3.19: Auswertung der CSB-Konzentrationen basierend auf einem exponentiellen Regressionsmodell (Gamerith et al., 2011)

4 Zusammenfassung, Ausblick

Seit dem Bestehen der Messstation Graz und der dort möglichen Kanal-Online-Messungen konnten bereits durch mehrere Diplomarbeiten interessante Fragestellungen beantwortet und wichtige Forschungsarbeiten hinsichtlich des Schmutzfrachttransportes in Mischwasser-Kanälen durchgeführt werden.

Ziel dieser Diplomarbeit war es, die Messstation über einen längeren Zeitraum zu betreiben und die gemessenen Online-Konzentrationen vor allem bei Mischwasser-Abfluss zu kalibrieren und zu validieren. Dabei wurde ein UV/VIS-Spektrometer der Firma s::can Messtechnik GmbH verwendet, welches kontinuierlich und in situ die Konzentrationen in der vorherrschenden Abwasser-Matrix aufzeichnet.

Wie zu Beginn dieser Arbeit erläutert, gab es bis dato nur wenige Erkenntnisse betreffend der Messgenauigkeit des Sensors bei Mischwasser-Ereignissen. Um darüber genauere Aussagen machen zu können, war es notwendig, bei den auftretenden Mischwasser-Ereignissen zeitgleich zu den Messungen des Sensors Mischwasser-Proben direkt aus dem Abwasserstrom im Kanal zu entnehmen und diese gleich im Anschluss im Labor des Instituts für Siedlungswasserwirtschaft und Landschaftswasserbau der TU Graz zu analysieren.

In Summe konnten 10 Mischwasser-Ereignisse beprobt werden, wovon die ersten fünf Ereignisse samt den zugehörigen Laboranalysen als Basis für die Optimierung der Kalibrierung herangezogen wurden.

Das Erstellen der neuen Kalibrierungsmodelle wurde mit Hilfe des Optimierungstools „EVO“, das an der TU Darmstadt entwickelt wurde und auf einem evolutionären Autokalibrierungsalgorithmus beruht, durchgeführt.

Ausgehend von den beiden globalen Kalibrierungsmodellen für CSB und AFS des Herstellers wurden vor Beginn der Simulationen mehrere Varianten mit verschiedenen Eingangsparametern gewählt. So wurden zum Beispiel die Gewichtungsfaktoren konstant oder variabel angenommen und die Wellenlängen über das ganze Spektrum oder über ausgewählte Spektralbereiche des Herstellers herangezogen. Eine detaillierte Übersicht zu den angenommenen Parametern findet sich im Anhang.

Anhand dieser Festlegungen wurden sämtliche Dateien für jede einzelne Simulation erstellt. Durch das relativ schnelle Konvergieren zu einer optimalen Lösung waren die Rechenzeiten des Optimierungstools mit einer halben bis zu einer Stunde recht gering. Nach Beendigung der Simulation wurde eine „Lösungsdatei“ mit der Endung „.PAR“

angelegt, worin die optimierten Gewichtungsfaktoren und die Konstante enthalten sind.

Diese Optimierungen wurden einerseits auf Basis von allen fünf Ereignissen durchgeführt, andererseits wurde auch innerhalb der einzelnen Ereignisse nach optimalen Lösungen gesucht.

Mit den so gefundenen besten Lösungen für neue Kalibrierungsmodelle konnten abschließend noch weitere fünf unabhängige Mischwasser-Ereignisse validiert werden. Grundsätzlich hat sich gezeigt, dass eine optimale Lösung dann auftritt, wenn der gesamte Wellenlängenbereich herangezogen wird, die Variation der Faktoren nicht konstant sondern variabel durchgeführt wird und die Gewichtungsfaktoren zwischen -1 und +1 variieren können. Wie bereits angemerkt kann es durch die genannten Einschränkungen aber auch zu einer Überparameterisierung kommen.

Festgestellt werden konnte, dass bei mehr als 50 Prozent der IDs eine Unterschreitung der vom Hersteller errechneten CSB-Konzentrationen vorliegt, was sich auch in den Ergebnissen der Validierung widerspiegelt.

Diese verbesserten Kalibrierungsmodelle können nun zum Beispiel für Schmutzfrachtmodellierungen herangezogen werden und eröffnen dort detailliertere Betrachtungsmöglichkeiten hinsichtlich der Optimierung oder Dimensionierung von Bauwerken.

Generell erfordert das Erfassen von Referenzproben bei Mischwasser-Ereignissen also einen hohen Aufwand hinsichtlich Personaleinsatz, zumal die Proben möglichst im Anschluss an die Gewinnung vor Ort im Labor analysiert werden sollten.

Ebenso aufwändig ist die gesamte Datenhaltung bzw. der Datenumfang. Mit Hilfe eines Datenmanagementprogramms, das sich am Institut für Siedlungswasserwirtschaft und Landschaftswasserbau an der TU Graz in Entwicklung befindet, sollen das Erfassen und das Auswerten der Daten wesentlich vereinfacht werden.

Eine regelmäßige Wartung des UV/VIS-Spektrometers hat sich z. B. aufgrund der Verzopfungen oder der Bildung eines Bio-Films auf dem Messfenster als notwendig erwiesen.

Wie im Kapitel 3.2.1.2 beschrieben, ist bei der zukünftigen Bestimmung der abfiltrierbaren Stoffe unbedingt darauf Bedacht zu nehmen, dass die Teilproben vor dem Filtrieren mit dem Ultra-Turrax homogenisiert werden.

Um die aus dieser Diplomarbeit gewonnenen Erkenntnisse weiter abzusichern, wäre es in Zukunft notwendig, eine noch größere Grundgesamtheit der Mischwasser-Ereignisse samt dazugehörigen Referenzproben zur Verfügung zu haben. Dies stellt insofern eine Herausforderung dar, da viele Mischwasser-Ereignisse während den Nachtstunden oder in der „Freizeit“ stattfinden und ein Vorausplanen aufgrund der Ereignisabhängigkeit nicht möglich ist.

5 Anhang

A Standard Operating Procedure

„Abwasserproben- und Datengewinnung an der Messstation Graz (Lutz)“



ARBEITSVORSCHRIFT FÜR DIE ABWASSERPROBEN- UND DATENGEWINNUNG AN DER MESSSTATION GRAZ (LUTZ)

Geltungsbereich:

Diese Arbeitsvorschrift gilt für die Abwasserprobengewinnung an der Messstation Graz (Lutz).

Verteiler: Institutsvorstand, Laborleiter, Qualitätsbeauftragter, LaborantInnen, Messtechniker, Lehrlinge

Erstellt: Bernadette Steger

Datum der letzten Bearbeitung: 27.02.2009

Geprüft: Gruber

Freigabe ab: 27.02.2009

SOP	SOP_MS-Graz_2009-02-27.docx	1/16
------------	-----------------------------	------



1 Inhaltsverzeichnis

1	Inhaltsverzeichnis.....	2
2	Zweck und Anwendungsbereich.....	3
3	Verantwortlichkeit.....	3
4	Vorgehensweise.....	3
4.1	Vorbereitungen vor Ort.....	4
4.1.1	Probeentnahmegerat.....	4
4.1.2	con::stat (s::can).....	6
4.2	Zeitpunkt der ID-Gewinnung.....	9
4.3	ID-Gewinnung.....	10
5	Manuelle Sicherung der Sensor-Daten.....	12
5.1	Sicherung der Daten.....	12
5.1.1	Händische Sicherung der Messdaten des Sensors.....	12
5.1.1.1	Beispiel.....	15
5.1.2	Sicherung der Bilder.....	16

SOP	SOP_MS-Graz_2009-02-27.docx	2/16
------------	-----------------------------	------

2 Zweck und Anwendungsbereich

Diese SOP beschreibt die Vorgangsweise bei der Abwasserprobengewinnung an der Messstation Graz beim Möbelhaus Lutz im Bereich des Mischwasserüberlaufbauwerks R-05.

Sie soll eine möglichst gleichartige Entnahme der verschiedenen Mischwasserproben sicherstellen.

3 Verantwortlichkeit

Zuständig für die Durchführung und Qualitätssicherung der Entnahme von Abwasserproben an der Messstation Graz ist der Verantwortliche für diesen Arbeitsbereich.

4 Vorgehensweise

Um ein relativ breites Spektrum (siehe Abb. 7) an unterschiedlichen Mischwasserkonzentrationen zu erfassen, ist es bei Beginn eines Regenereignisses notwendig, so schnell wie möglich zur Messstation zu fahren.

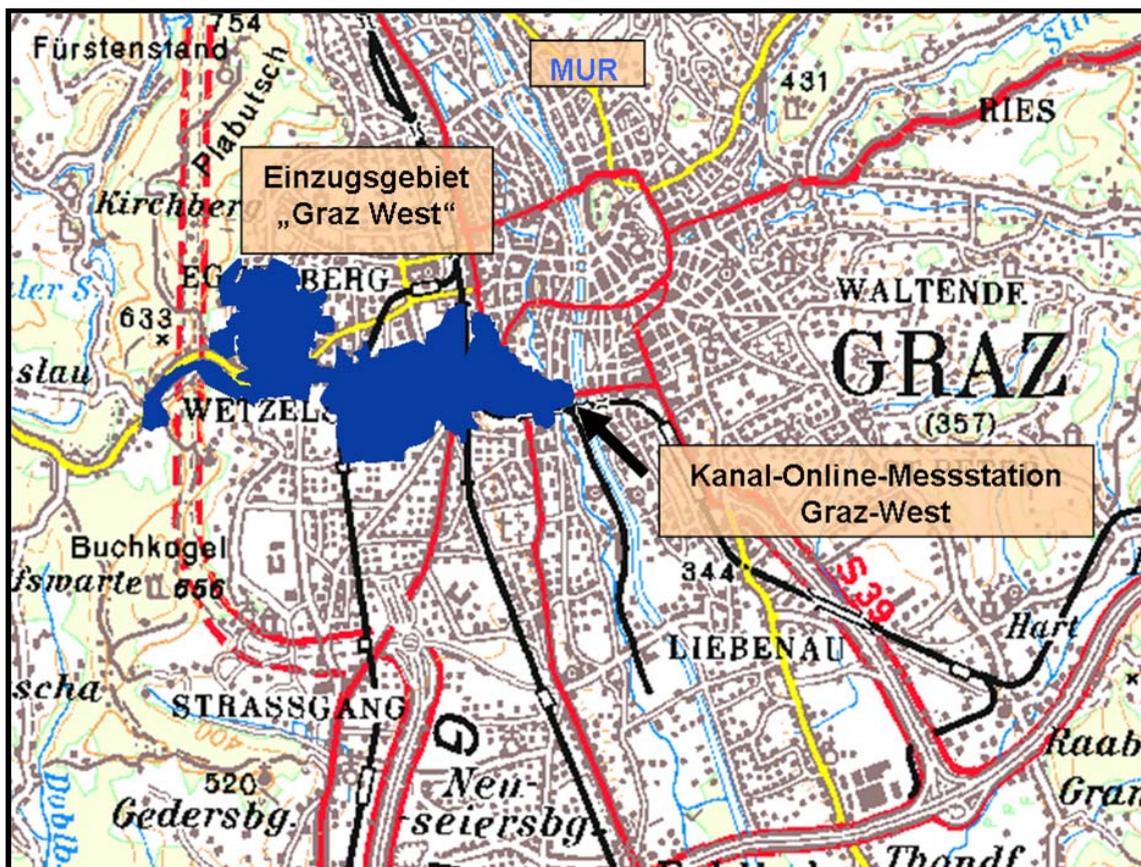


Abbildung 1: Lage der Messstation Lutz und Einzugsgebiet „Graz West“ (Gamerith et al., 2008)

SOP	SOP_MS-Graz_2009-02-27.docx	3/16
-----	-----------------------------	------



4.1 Vorbereitungen vor Ort

4.1.1 Probeentnahmegerät

Das Probeentnahmegerät ist einzuschalten.

Wurde die letzte Probe vor längerer Zeit entnommen, empfiehlt es sich zu testen, ob die Förderung des Abwassers mittels der Peristaltik-Anlage einwandfrei funktioniert.

Ist dies nicht der Fall, so muss die Probengewinnung abgebrochen werden. Die Ursache des Defekts kann **erst bei Trockenwetter** vor Ort festgestellt werden (ev. ist der Ansaugstutzen, der am Ponton befestigt ist, verstopft).

Zuerst entleert man den Schlauch für ca. 15 – 20 Sekunden, indem man den weißen Knopf „*Spülung / Pumpe rückwärts*“ (siehe Abb. 3) betätigt. Die Entleerung kann mit jedem beliebigen Knopf beendet werden.

Man stellt ein beliebiges Gefäß in das Probeentnahmegerät und drückt den weißen Knopf mit der Aufschrift „*Pumpe läuft / pumpt vorwärts*“ (siehe Abb. 3). Durch die Peristaltik-Bewegung wird nun deutlich hörbar das Abwasser vom Kanal nach oben in das Gefäß befördert. Die Entnahme wird wieder mit einem beliebigen Knopf beendet.

Konnte die Test-Entnahme problemlos erfolgen, sind das entnommene Abwasser zu verwerfen und der Peristaltik-Schlauch wieder zu entleeren. Dazu drückt man den weißen Knopf „*Spülung / Pumpe rückwärts*“ (siehe Abb. 3) und wartet ca. 15 – 20 Sekunden. Die Funktion kann wiederum mit einem beliebigen Knopf gestoppt werden.

Anschließend ist der eigentliche Probensammelbehälter (ca. 6 Liter Inhalt) für die Probeentnahme unter den Probenansaugschlauch zu stellen (siehe Abb. 2).

SOP	SOP_MS-Graz_2009-02-27.docx	4/16
------------	-----------------------------	------



Abbildung 2: Gekühltes Probeentnahmegesetz (Messstation Graz)



Abbildung 3: Entnahme der Probe / Entleerung des Peristaltikschlauches

SOP	SOP_MS-Graz_2009-02-27.docx	5/16
-----	-----------------------------	------

4.1.2 con::stat (s::can)

Ist der PC gesperrt, so sind der Benutzername *IMW* und das Passwort *gg* einzugeben.

Grundsätzlich sollte am Bildschirm des IMW-PCs das VNC-Fenster des *con::stats* geöffnet sein. Sollte dies nicht der Fall sein, ist der Button  zu drücken, um die Remote-Verbindung zum *con::stat* herzustellen.

Die Nummer des VNC-Servers lautet 10.80.11.22 und das Passwort „*scan*“ (das Passwort für den Bildschirmschoner lautet ebenfalls *gg*).

In dem sich öffnenden Fenster befinden sich wiederum die drei Fenster der Sondentools, für die Probenahme sind das *moni::tool* und das *ana::pro* wichtig.

Um die Videokamera zu aktivieren, ist die am Desktop befindliche Datei *MxPEG_Viewer.exe* auszuführen und auf „start“ zu drücken (siehe Abb. 4).

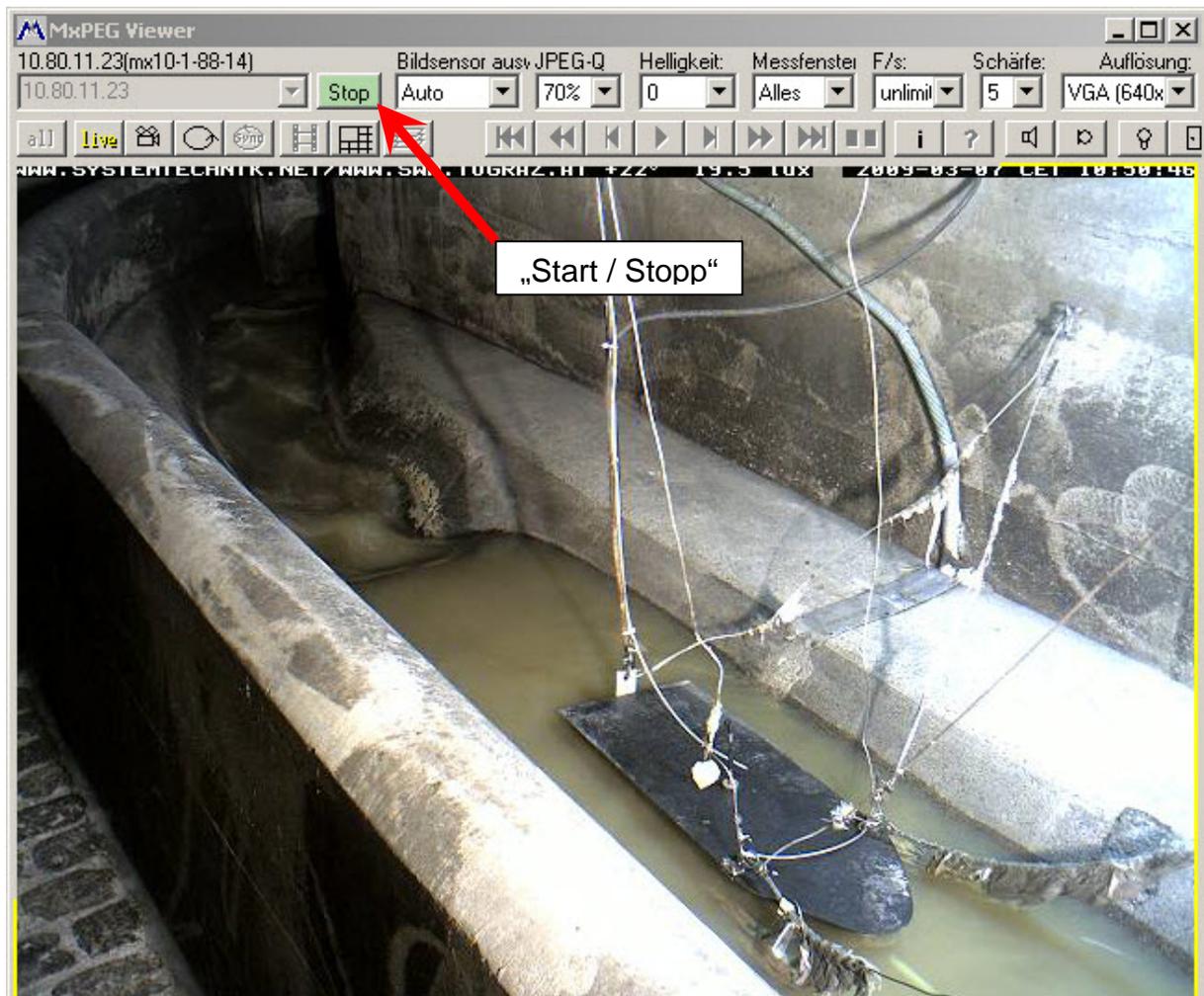


Abbildung 4: MxPEG-Viewer (live-Bild)

SOP	SOP_MS-Graz_2009-02-27.docx	6/16
-----	-----------------------------	------

4.1.2.1 moni::tool

Im *moni::tool* kann unter der Registerkarte *Output* (Digital Out 1) u. a. das Ponton automatisch vom Container aus angehoben werden. Es empfiehlt sich, dies vor der ersten Probeentnahme eines Regenereignisses zu tun, um etwaige Verzopfungen am Ponton und im Bereich des Messfensters der s::can-Sonde zu entfernen.

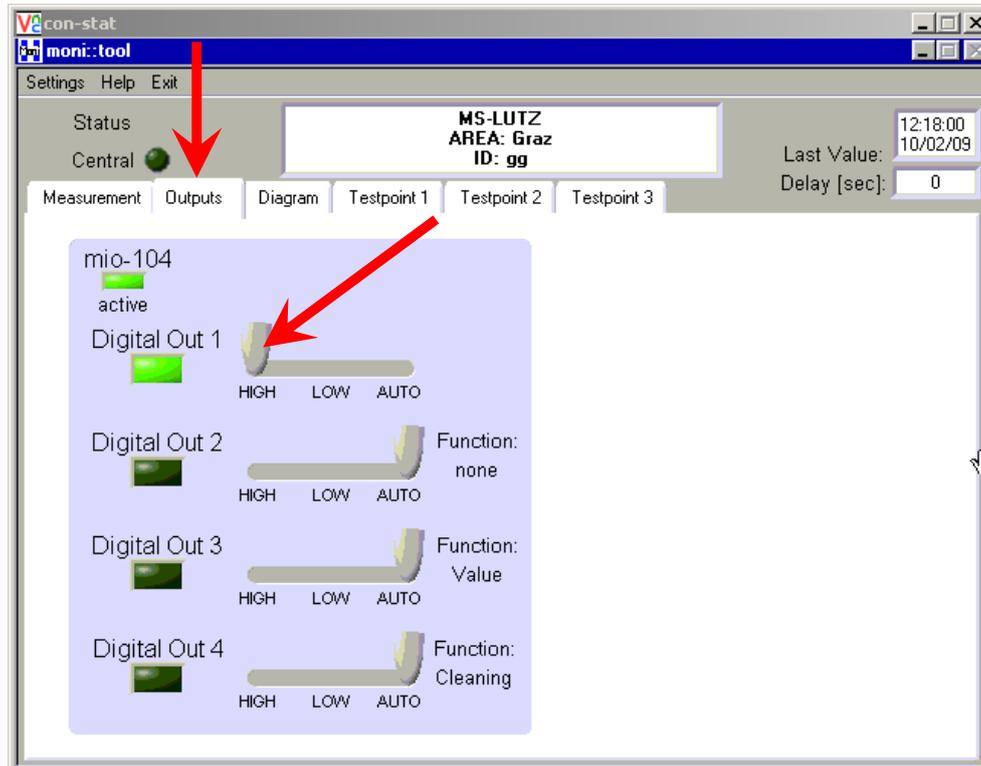


Abbildung 5: moni::tool (Heben und Senken des Pontons)

Durch die Stellung „high“ wird das Ponton angehoben, durch die Stellung „low“ wird es wieder gesenkt. Die Grundeinstellung ist „low“.

SOP	SOP_MS-Graz_2009-02-27.docx	7/16
-----	-----------------------------	------

4.1.2.2 ana::pro

Im *ana::pro* wird mittels des „Sample-buttons“ eine ID-Messung ausgelöst.

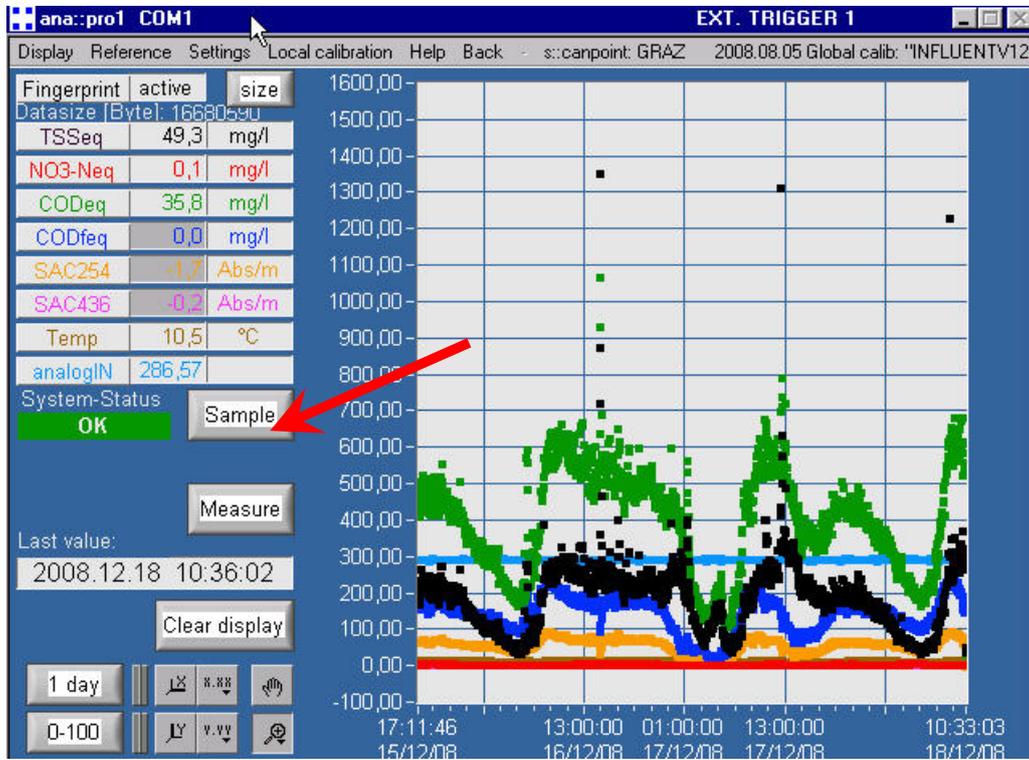


Abbildung 6: ana::pro – „Sample Button“ (Start der Einzelmessungen für die jeweiligen IDs)

SOP	SOP_MS-Graz_2009-02-27.docx	8/16
-----	-----------------------------	------

4.2 Zeitpunkt der ID-Gewinnung

Die optimalen Zeitpunkte für die Gewinnung der einzelnen IDs sind in Abb. 7 dargestellt.

Grundsätzlich sollte ein breites Spektrum an unterschiedlichen Konzentrationsniveaus während eines jeden Ereignisses erfasst werden. Angestrebt werden zumindest 6 ID-Messungen pro Ereignis.

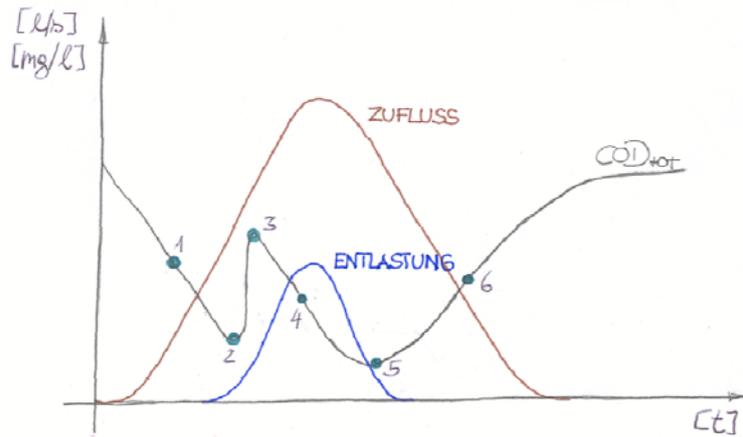


Abbildung 7: Zeitpunkte der einzelnen ID-Gewinnungen (ID 1 bis 6)

SOP	SOP_MS-Graz_2009-02-27.docx	9/16
-----	-----------------------------	------

4.3 ID-Gewinnung

Die Entnahme der Probe und der Start der Einzelmessung („Sample-Button“) sollten möglichst zeitgleich erfolgen.

WICHTIG: Handschuhe anziehen!

Tipp:

Etwas Küchenrolle über das zu befüllende Gefäß halten, damit Abwasserspritzer gering gehalten werden.

Man stellt das Transportgefäß in das Probeentnahmegesetz und drückt dann den weißen Knopf „Pumpe läuft / pumpt vorwärts“ (siehe Abb. 3) und anschließend so schnell wie möglich den „Sample-Button“ zum Auslösen der ID-Messung (siehe Abb. 6).

Dabei öffnet sich ein Fenster, in welchem die Messung nach dem vollständigen Befüllen des Probebehälters beendet wird, indem man „OK“ drückt (siehe Abb. 8).

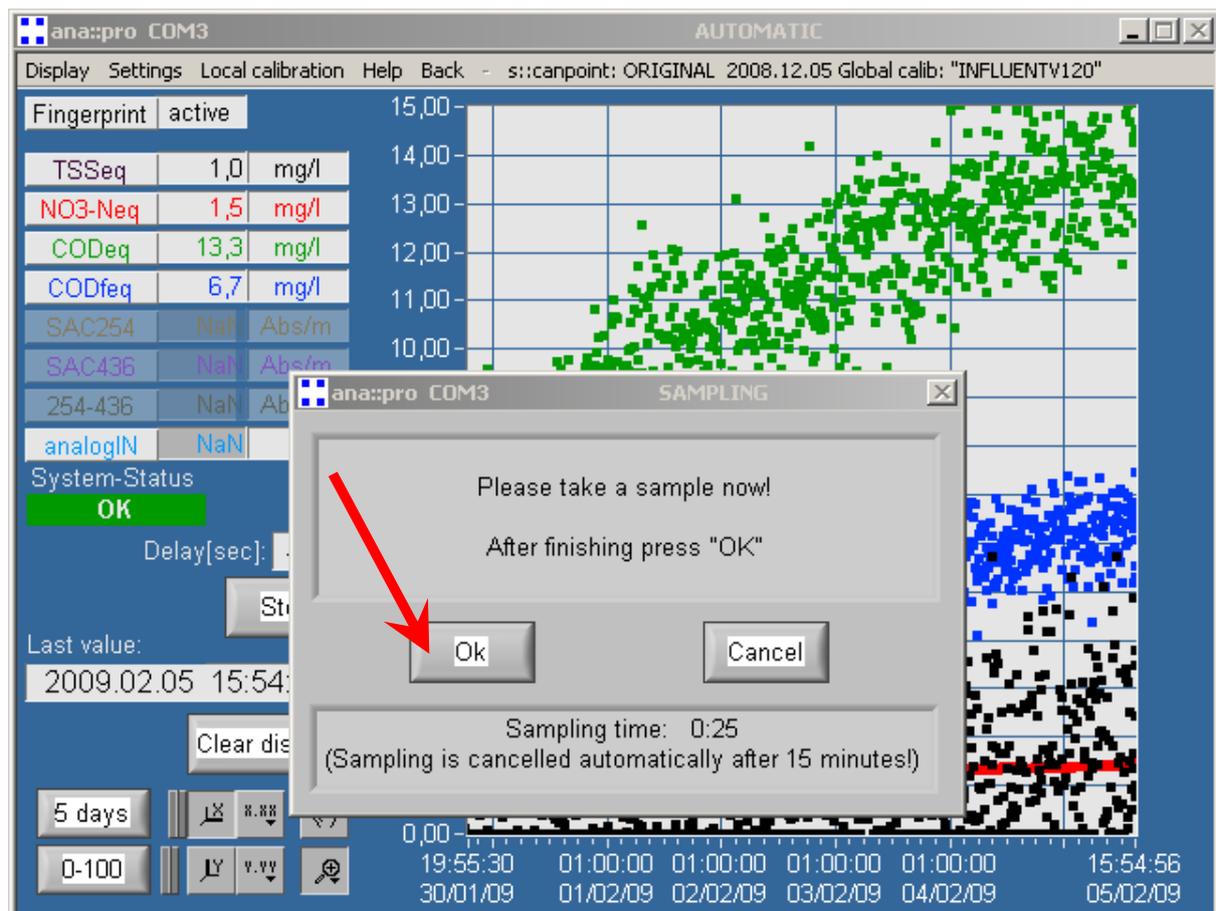


Abbildung 8: Ablauf einer ID-Messung

SOP	SOP_MS-Graz_2009-02-27.docx	10/16
------------	-----------------------------	-------

Nach einer kurzen Rechenzeit beendet ana::pro die Einzelmessung und es erscheint ein Fenster mit einigen Informationen zur ID-Messung (siehe Abb. 9).

Wichtig dabei ist es, sich die **ID-Nummer**, die **Endzeit** und die **Anzahl der Samples** zu notieren, um die später analytisch bestimmten Parameter einer Probe den ID-Messergebnissen des *spectro::lyser*s eindeutig zuordnen zu können und die ID-Einzelmessungen jeder ID auch validieren zu können.

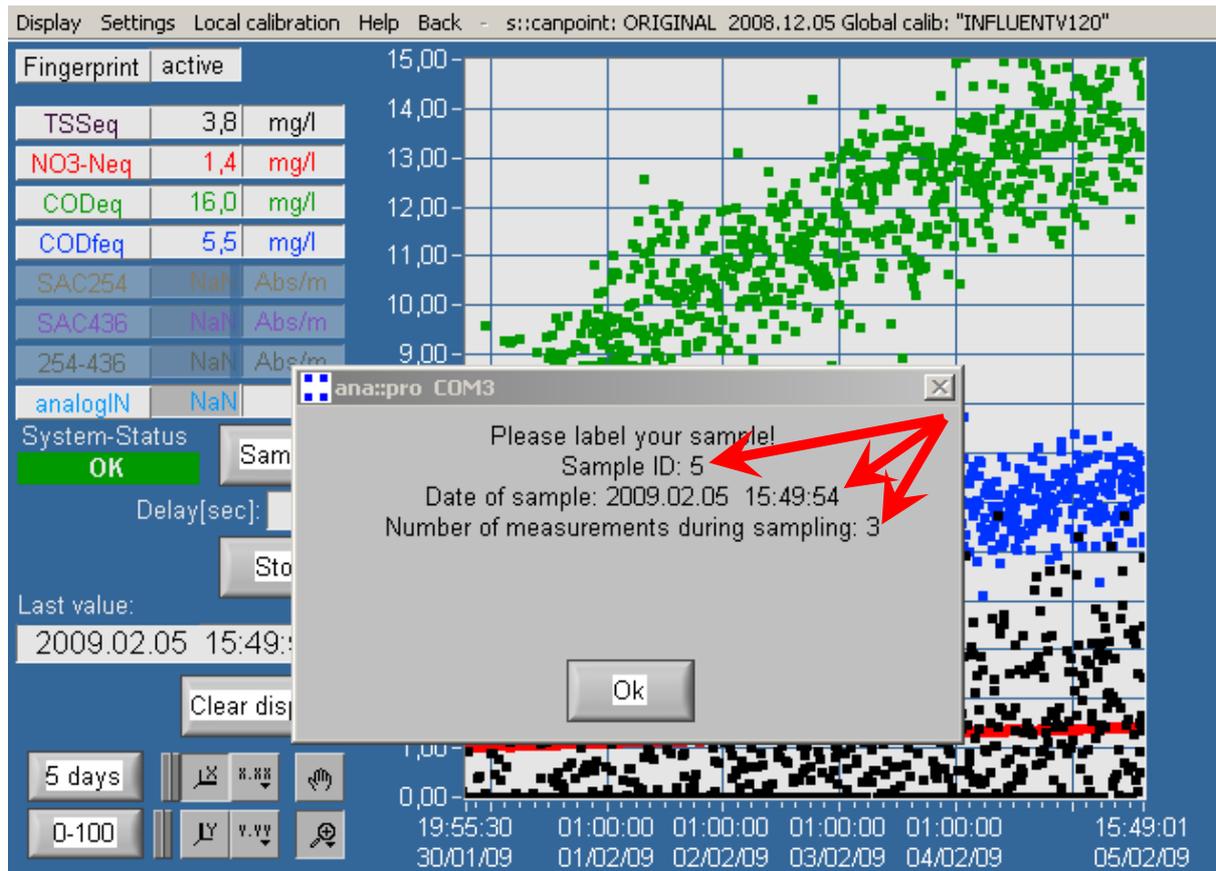


Abbildung 9: Fenster nach dem Beenden einer ID-Messung

Das Befüllen des Probebehälters dauert ca. 1 – 1,5 Minuten. In dieser Zeit sollten sich zumindest 3 Einzelmessungen (samples) ausgehen. Die während der Sampling-Periode vom *spectro::lyser* durchgeführten Einzelmessungen werden zu einem ID-Spektrum gemittelt und in der Datei „kalib.db“ im *con::stat* gespeichert. Nachdem die Einzelmess-Spektren fehlerbehaftet sein können, empfiehlt sich die Qualität der Einzelmessungen im Vergleich zum gemittelten ID-Spektrum zu überprüfen und erforderlichenfalls eine ID-Einzelmessung bei offensichtlich schlechter Qualität auch für die Mittelwertbildung zum ID-Spektrum auszuschneiden.

Nach Beendigung der ID-Gewinnungen sind die Probenahmebehälter zu verschließen und mit der **ID-Nummer zu beschriften** (zB. ID37 am Deckel

SOP	SOP_MS-Graz_2009-02-27.docx	11/16
------------	-----------------------------	-------



versehen) Die gewonnenen Proben sind möglichst bald im Labor des Institutes zu analysieren und die Analyse-Ergebnisse in einem file zu vermerken.

Sollte ein zweiter gleichwertiger spectro::lyser zur Verfügung stehen, sollten die gewonnen Abwasserproben so schnell wie möglich in den Plexiglas-Rührzylindern im Technikum nachvermessen werden. Eventuell können aus diesen Proben auch weitere Mischproben zur Vermessung von unterschiedlichen Konzentrationsniveaus hergestellt werden.

WICHTIG: Für die analytische Bestimmung von Feststoffpartikel abhängigen Parameter (z. B. CSB_{tot} , BSB_5 , TOC, ...) sind Teilproben der gewonnen Abwasserproben vor der analytischen Bestimmung mit Ausnahme der AFS-Bestimmung zu homogenisieren.

Für das Nachvermessen der Abwasserproben mit einem zweiten spectro::lyser dürfen die Proben zuvor nicht homogenisiert werden.

5 Manuelle Sicherung der Sensor-Daten

Aufgrund des großen Datenvolumens sämtlicher gemessener Parameter ist nach ca. zwei Wochen die Speicherkapazität am con::stat erschöpft. Durch das Volllaufen des Speichers können keine weiteren Daten mehr aufgezeichnet werden und es kommt dadurch in weiterer Folge zu einem Datenverlust.

Um dies zu verhindern, müssen die Daten regelmäßig auf den IMW-PC gesichert und anschließend aus den entsprechenden Ordnern am con::stat, in die der Sensor die Ergebnisse schreibt, gelöscht werden.

5.1 Sicherung der Daten

5.1.1 Händische Sicherung der Messdaten des Sensors

Auf dem Desktop des IMW-PC befindet sich eine Explorer-Verlinkung zur „Con::stat“-Freigabe auf das Datenverzeichnis [\\Con-stat\s-can*. *](\\Con-stat\s-can*.) am con::stat.

SOP	SOP_MS-Graz_2009-02-27.docx	12/16
------------	-----------------------------	-------

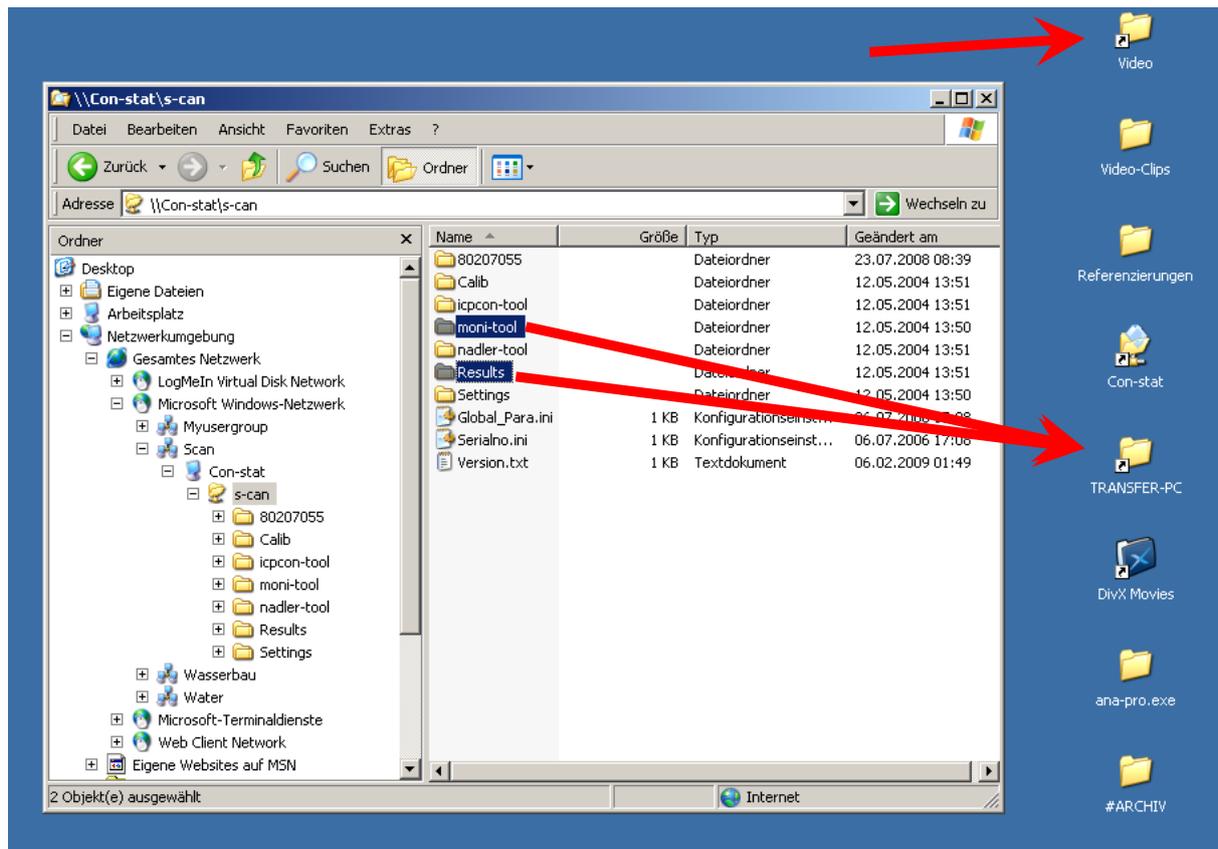


Abbildung 10: Transfer-Verzeichnisse am Desktop des IMW-PCs des con::stat

In diesem Verzeichnis befinden sich der Ordner **moni::tool** und der Ordner **Results**. Diese beiden Ordner sind in den freigegebenen Ordner **Transfer-PC** am Desktop des IMW-PC zu kopieren und dort in ein zip-file zu packen.

Dieses zip-file ist folgendermaßen zu benennen

2009-12-27_constat_MS-Graz.zip

Anschließend ist das zip-file in folgendem Ordner des SWW-Servers des Instituts für Siedlungswasserwirtschaft und Landschaftswasserbau abzulegen:

P:\MWB\MS-GRAZ\constat_Daten

Konnten die Sicherung und der Transfer der Daten erfolgreich abgeschlossen werden, so sind schließlich die nachfolgenden Daten im Verzeichnis <\\Con-stat\s-can>*.* am con::stat zu löschen.

Die zu löschenden Dateien befinden sich:

- in <\\Con-stat\s-can\moni-tool> in den Ordnern **Data** und **Transfer**
- in <\\Con-stat\s-can\Results> im Ordner **GRAZ**

SOP	SOP_MS-Graz_2009-02-27.docx	13/16
------------	-----------------------------	-------

ACHTUNG:

Nicht die gesamten Dateien sind zu löschen! Die aktuellsten Dateien, in welche das moni::tool gerade die aktuellen Messdaten schreibt, müssen im Ordner verbleiben! Die in den in den nachfolgenden Abbildungen **markierten Files dürfen **nicht** gelöscht werden:**

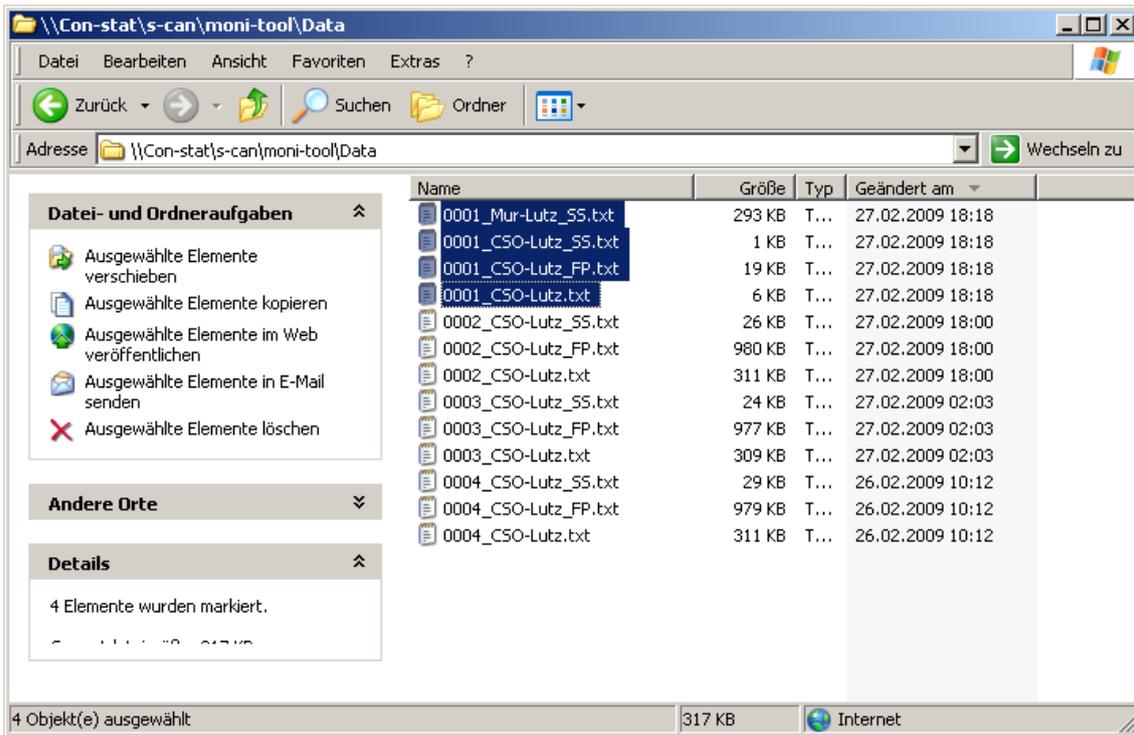


Abbildung 11: Die markierten Files im Verzeichnis \\Con-stat\s-can\moni-tool\data dürfen nicht gelöscht werden, da das moni::tool diese Dateien zum Befüllen mit den aktuellen Daten verwendet.

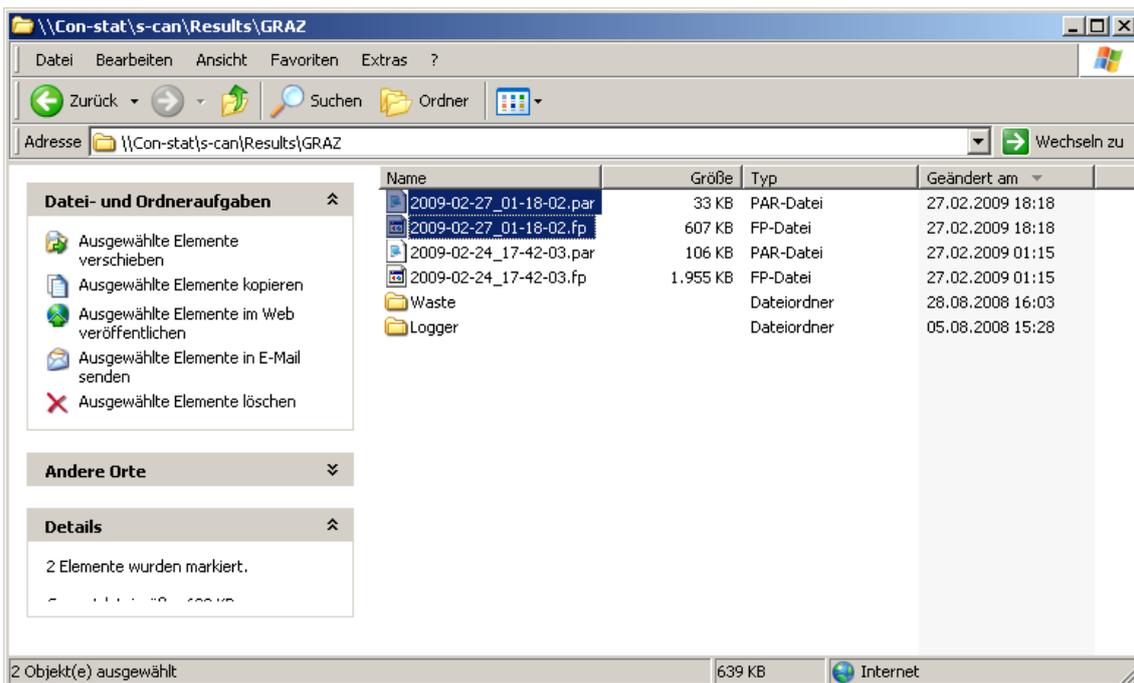


Abbildung 12: Die markierten Files im Verzeichnis **\\Con-stafs-can\Results\GRAZ** dürfen nicht gelöscht werden, da das *moni::tool* diese Dateien zum Befüllen mit den aktuellen Daten verwendet.

Einzige Ausnahme stellt der Ordner **\\Con-stat\s-can\moni-tool\Transfer*.***, dessen Daten **zur Gänze** gelöscht werden können.

5.1.1.1 Beispiel

Die Sicherung erfolgt am 27.02.2009. Die Ordner *moni::tool* und *Results* werden in den File **2009-02-27_constat_MS-Graz.zip** gepackt und über den freigegebenen Ordner **Transfer-PC**, der sich am Desktop des IMW-PC's befindet, nach **P:\MWB\MS-GRAZ\constat_Daten*.*** kopiert. Nach dem erfolgreichen und vollständigen Transfer des ZIP-Files zum SWW, kann der Inhalt des Verzeichnisses **Transfer-PC** ebenfalls gelöscht werden.

Anschließend sind am *con::stat* im Ordner **\\Con-stat\s-can\moni-tool\Transfer*.***, **alle**, im Ordner **\\Con-stat\s-can\moni-tool\data*.*** alle bis auf die **4 aktuellsten** Files

- 0001_CSO-Lutz.txt
- 0001_CSO-Lutz_FP.txt
- 0001_CSO-Lutz_SS.txt
- 0001_Mur-Lutz_SS.txt

und im Ordner **\\Con-stat\s-can\Results\GRAZ*.*** alle bis auf die beiden aktuellsten, z. B.: **2009-02-27_01-18-02.fp** und **2009-02-27_01-18-02.par** zu löschen.

SOP	SOP_MS-Graz_2009-02-27.docx	15/16
------------	-----------------------------	-------



5.1.2 Sicherung der Bilder

Bei Regenereignissen werden ab dem Auftreten eines bestimmten Wasserstandes automatisch Bilder des Ereignisses auf den IMW-PC in das Verzeichnis

D:\Video\10_1_88_14\000*.* kopiert.

Nach einigen Regenereignissen empfiehlt es sich, auch den Ordner „000“ im Verzeichnis **D:\Video\10_1_88_14** in eine ZIP-Datei zu packen und wie oben beschrieben zum SWW in das Verzeichnis **P:\MWB\MS-GRAZ\Videos*.*** zu transferieren. Dieser Ordner ist ebenfalls am Desktop des IMW-PC's als „Video“ verlinkt (siehe Abb. 10).

Die Benennung der Video-ZIP-Files lautet: **2009-02-27_MS-Graz_Videos.zip**

Anschließend kann der gesamte Inhalt des Ordners „000“ auf dem IMW-PC gelöscht werden.

SOP	SOP_MS-Graz_2009-02-27.docx	16/16
------------	-----------------------------	-------

B Mischwasserereignisse

B.1 Mischwasserereignisse 01 - 25.09.2008

Periode Mischwasserabfluss: 14:33 - 17:54

Dauer Mischwasserabfluss: 3,35 [h]

Niederschlagshöhe: 19,5 [mm]

Durchschnittliche Intensität: 0,17 [mm/5min]

Maximale Intensität: 0,8 [mm/5min]

Abflussmenge: 1240 [m³]

Fracht CSB_{eq}: 588 [kg] auf Basis der globalen Kalibrierung „INFLUENTV12T“

Fracht AFS_{eq}: 369 [kg] auf Basis der globalen Kalibrierung „INFLUENTV12T“

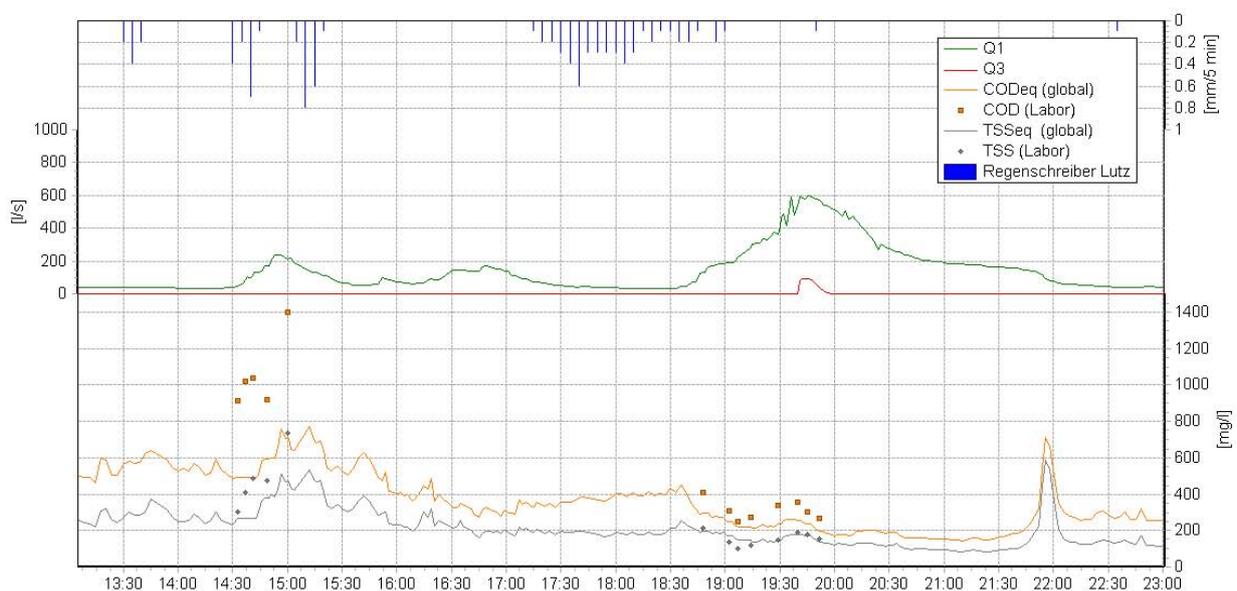


Abbildung B.1: Mischwasserereignisse 01

Datum / Uhrzeit	ID	CSB [mg/l]						AFS [mg/l]					
		CSB ₁	CSB ₂	CSB ₃	CSB _{mean}	± σ [mg/l]	± σ [%]	AFS ₁	AFS ₂	AFS ₃	AFS _{mean}	± σ [mg/l]	± σ [%]
25.09.2008 14:33	3	874	902	956	911	41,7	4,6	296	304	308	303	6,1	2,0
25.09.2008 14:37	4	1010	1021	1030	1020	10,0	1,0	402	404	426	411	13,3	3,2
25.09.2008 14:41	5	1004	1048	1064	1039	31,1	3,0	460	474	524	486	33,6	6,9
25.09.2008 14:49	6	896	908	958	921	32,9	3,6	462	476	486	475	12,1	2,5
25.09.2008 15:00	7	1382	1394	1414	1397	16,2	1,2	720	720	758	733	21,9	3,0

Tabelle B.1: Analytisch ermittelte Referenzkonzentrationen für CSB und AFS bei Mischwasserereignis 01

B.2 Mischwasserereignisse 02 - 25.09.2008

Periode Mischwasserabfluss: 18:42 - 22:33

Dauer Mischwasserabfluss: 3,85 [h]

Niederschlagshöhe: 25 [mm]

Durchschnittliche Intensität: 0,23 [mm/5min]

Maximale Intensität: 0,6 [mm/5min]

Abflussmenge: 3428 [m³]

Fracht CSB_{eq}: 732 [kg] auf Basis der globalen Kalibrierung „INFLUENTV12T“

Fracht AFS_{eq}: 480 [kg] auf Basis der globalen Kalibrierung „INFLUENTV12T“

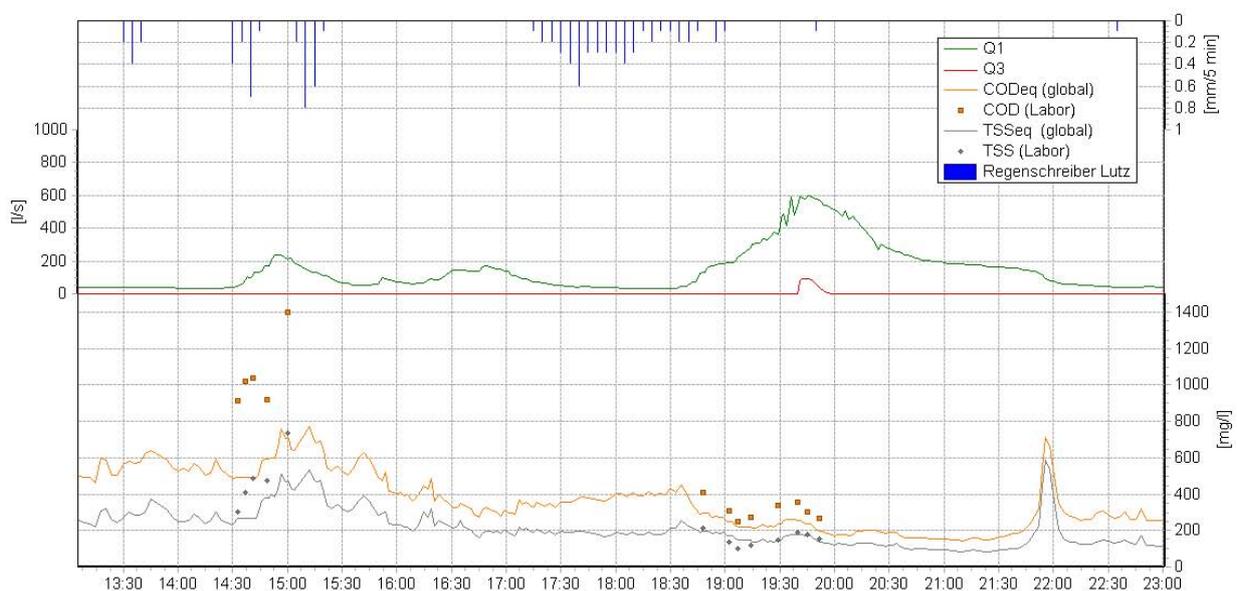


Abbildung B.2: Mischwasserereignisse 02

Datum / Uhrzeit	ID	CSB [mg/l]						AFS [mg/l]					
		CSB ₁	CSB ₂	CSB ₃	CSB _{mean}	± σ [mg/l]	± σ [%]	AFS ₁	AFS ₂	AFS ₃	AFS _{mean}	± σ [mg/l]	± σ [%]
25.09.2008 18:48	8	404	406	411	407,0	3,6	0,9	204	212	216	210,7	6,1	2,9
25.09.2008 19:02	9	299	302	327	309,3	15,4	5,0	126	142	148	138,7	11,4	8,2
25.09.2008 19:08	10	248	250	254	250,7	3,1	1,2	98	102	110	103,3	6,1	5,9
25.09.2008 19:12	11	272	274	278	274,7	3,1	1,1	116	124	124	121,3	4,6	3,8
25.09.2008 19:29	12	326	332	356	338,0	15,9	4,7	138	144	162	148,0	12,5	8,4
25.09.2008 19:40	13	336	362	364	354,0	15,6	4,4	186	194	196	192,0	5,3	2,8
25.09.2008 19:45	14	301	303	308	304,0	3,6	1,2	168	178	180	175,3	6,4	3,7
25.09.2008 19:52	15	261	268	270	266,3	4,7	1,8	146	150	160	152,0	7,2	4,7

Tabelle B.2: Analytisch ermittelte Referenzkonzentrationen für CSB und AFS bei Mischwasserereignis 02

B.3 Mischwasserereignis 03 - 13.11.2008 - 14.11.2008

Periode Mischwasserabfluss: 13.11.2008 14:09 - 14.11.2008 01:45

Dauer Mischwasserabfluss: 11,36 [h]

Niederschlagshöhe: 30,5 [mm]

Durchschnittliche Intensität: 0,05 [mm/5min]

Maximale Intensität: 0,1 [mm/5min]

Abflussmenge: 4668 [m³]

Fracht CSB_{eq}: 1275 [kg] auf Basis der globalen Kalibrierung „INFLUENTV12T“

Fracht AFS_{eq}: 674 [kg] auf Basis der globalen Kalibrierung „INFLUENTV12T“



Abbildung B.3: Mischwasserereignis 03

Datum / Uhrzeit	ID	CSB [mg/l]						AFS [mg/l]					
		CSB ₁	CSB ₂	CSB ₃	CSB _{mean}	± σ [mg/l]	± σ [%]	AFS ₁	AFS ₂	AFS ₃	AFS _{mean}	± σ [mg/l]	± σ [%]
13.11.2008 15:54	16	406	414	416	412,0	5,3	1,3	120	208	212	180,0	52,0	28,9
13.11.2008 16:23	17	400	416	430	415,3	15,0	3,6	186	188	190	188,0	2,0	1,1
13.11.2008 16:50	19	366	368	380	371,3	7,6	2,0	76	96	100	90,7	12,9	14,2

Tabelle B.3: Analytisch ermittelte Referenzkonzentrationen für CSB und AFS bei Mischwasserereignis 03

B.4 Mischwasserereignis 04 - 21.11.2008

Periode Mischwasserabfluss: 18:09 - 21:18

Dauer Mischwasserabfluss: 3,15 [h]

Niederschlagshöhe: 14,5 [mm]

Durchschnittliche Intensität: 0,48 [mm/5min]

Maximale Intensität: 0,8 [mm/5min]

Abflussmenge: 3164 [m³]

Fracht CSB_{eq}: 1069 [kg] auf Basis der globalen Kalibrierung „INFLUENTV12T“

Fracht AFS_{eq}: 712 [kg] auf Basis der globalen Kalibrierung „INFLUENTV12T“

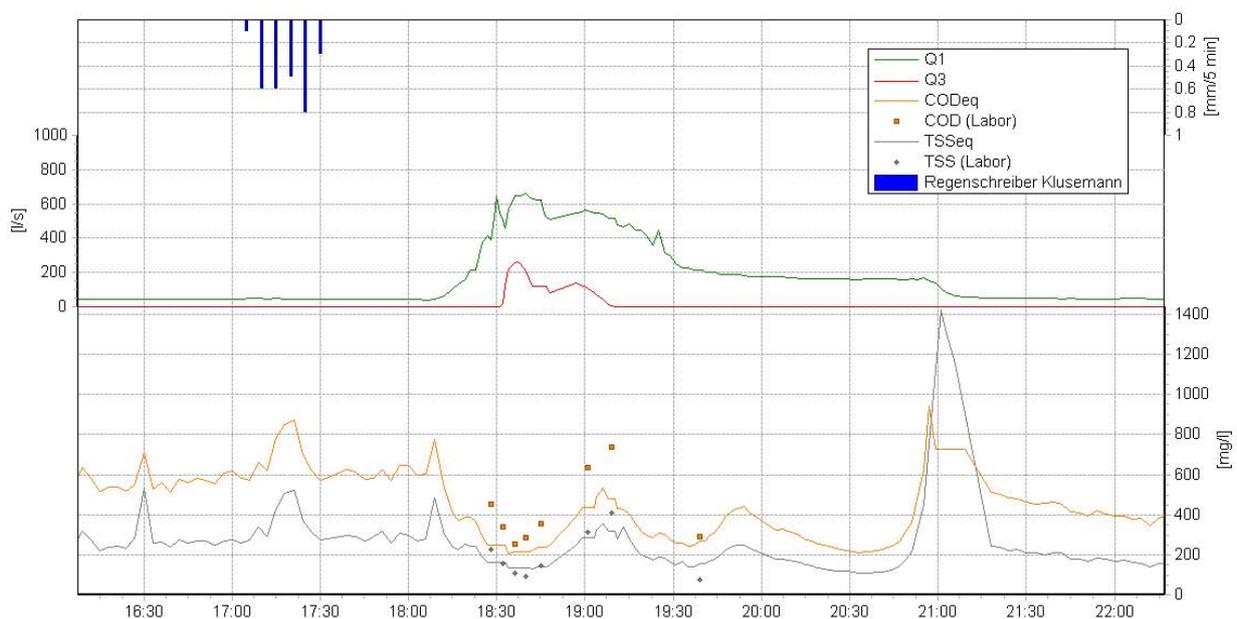


Abbildung B.4: Mischwasserereignis 04

Datum / Uhrzeit	ID	CSB [mg/l]						AFS [mg/l]					
		CSB ₁	CSB ₂	CSB ₃	CSB _{mean}	± σ [mg/l]	± σ [%]	AFS ₁	AFS ₂	AFS ₃	AFS _{mean}	± σ [mg/l]	± σ [%]
21.11.2008 18:28	20	440	455	458	451,0	9,6	2,1	218	222	234	224,7	8,3	3,7
21.11.2008 18:32	21	332	336	357	341,7	13,4	3,9	120	138	204	154,0	44,2	28,7
21.11.2008 18:36	22	251	252	260	254,3	4,9	1,9	80	100	150	110,0	36,1	32,8
21.11.2008 18:40	23	283	285	288	285,3	2,5	0,9	86	92	102	93,3	8,1	8,7
21.11.2008 18:45	24	352	360	361	357,7	4,9	1,4	134	144	152	143,3	9,0	6,3
21.11.2008 19:01	26	610	636	662	636,0	26,0	4,1	286	324	326	312,0	22,5	7,2
21.11.2008 19:09	27	680	752	782	738,0	52,4	7,1	372	392	460	408,0	46,1	11,3
21.11.2008 19:39	28	285	289	295	289,7	5,0	1,7	70	74	74	72,7	2,3	3,2

Tabelle B.4: Analytisch ermittelte Referenzkonzentrationen für CSB und AFS bei Mischwasserereignis 04

B.5 Mischwasserereignis 05 - 01.12.2008

Periode Mischwasserabfluss: 11:00 - 18:09

Dauer Mischwasserabfluss: 7,15 [h]

Niederschlagshöhe: 39 [mm]

Durchschnittliche Intensität: 0,16 [mm/5min]

Maximale Intensität: 1,2 [mm/5min]

Abflussmenge: 9238 [m³]

Fracht CSB_{eq}: 2260 [kg] auf Basis der globalen Kalibrierung „INFLUENTV12T“

Fracht AFS_{eq}: 1862 [kg] auf Basis der globalen Kalibrierung „INFLUENTV12T“

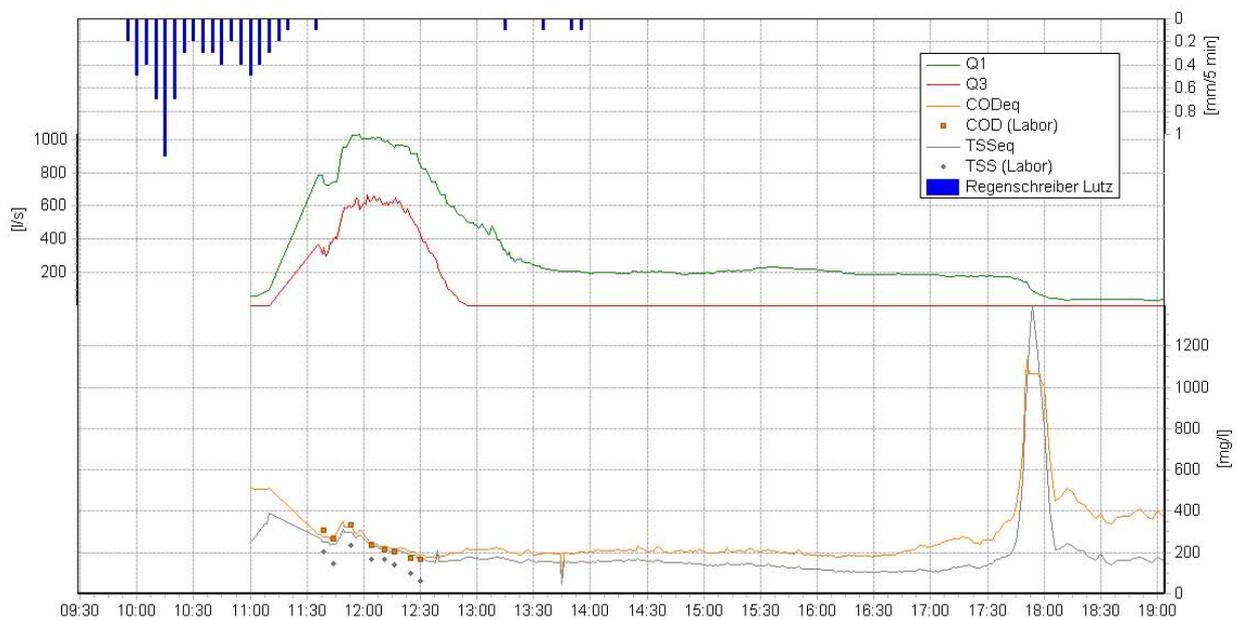


Abbildung B.5: Mischwasserereignis 05

Bemerkung: Ausfall der Sonde ab 29.11.2008 15:33:00, Neustart der Messungen am 01.12.2008 11:00:00

Datum / Uhrzeit	ID	CSB [mg/l]						AFS [mg/l]					
		CSB ₁	CSB ₂	CSB ₃	CSB _{mean}	± σ [mg/l]	± σ [%]	AFS ₁	AFS ₂	AFS ₃	AFS _{mean}	± σ [mg/l]	± σ [%]
01.12.2008 11:39	29	300	302	330	310,7	16,8	5,4	190	202	218	203,3	14,0	6,9
01.12.2008 11:44	30	256	271	280	269,0	12,1	4,5	138	150	150	146,0	6,9	4,7
01.12.2008 11:53	31	310	315	372	332,3	34,4	10,4	228	232	246	235,3	9,5	4,0
01.12.2008 12:04	32	229	234	246	236,3	8,7	3,7	160	164	172	165,3	6,1	3,7
01.12.2008 12:11	34	208	213	219	213,3	5,5	2,6	166	166	172	168,0	3,5	2,1
01.12.2008 12:16	35	196	203	204	201,0	4,4	2,2	134	138	148	140,0	7,2	5,2
01.12.2008 12:25	36	173	175	176	174,7	1,5	0,9	92	100	102	98,0	5,3	5,4
01.12.2008 12:30	37	160	165	174	166,3	7,1	4,3	60	62	64	62,0	2,0	3,2

Tabelle B.5: Analytisch ermittelte Referenzkonzentrationen für CSB und AFS bei Mischwasserereignis 05

B.6 Mischwasserereignis 06 - 06.03.2009

Periode Mischwasserabfluss: 06:15 - 19:30

Dauer Mischwasserabfluss: 13,25 [h]

Niederschlagshöhe: 87,5 [mm]

Durchschnittliche Intensität: 0,15 [mm/5min]

Maximale Intensität: 0,4 [mm/5min]

Abflussmenge: 11146 [m³]

Fracht CSB_{eq}: 3210 [kg] auf Basis der globalen Kalibrierung „INFLUENTV12T“

Fracht AFS_{eq}: 1887 [kg] auf Basis der globalen Kalibrierung „INFLUENTV12T“

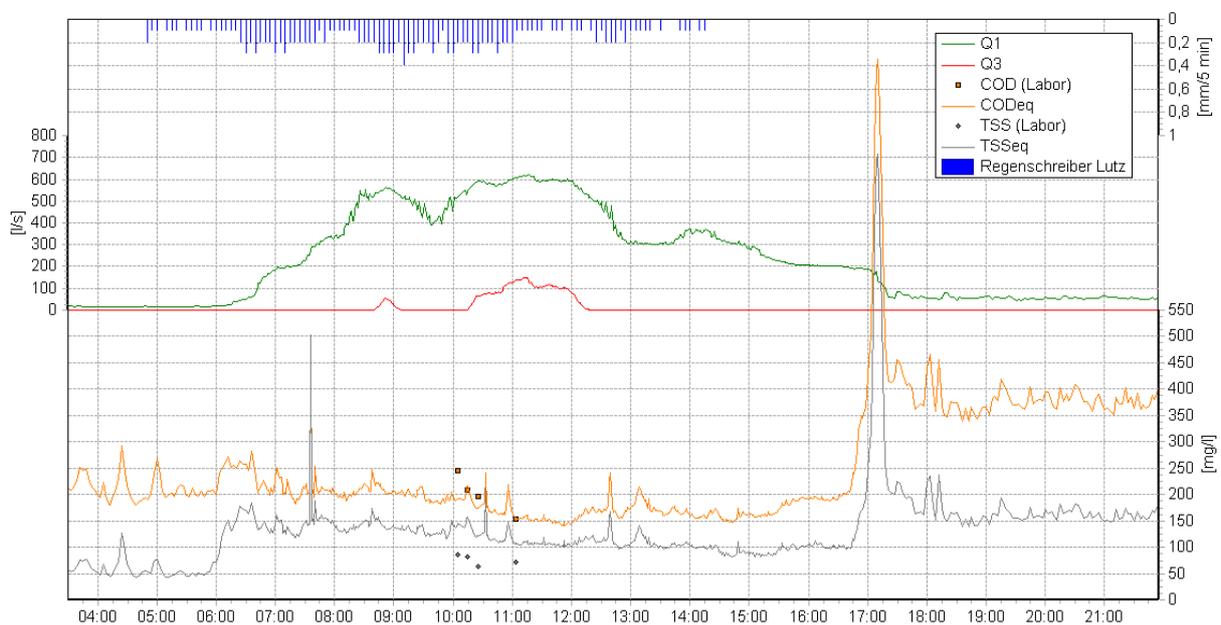


Abbildung B.6: Mischwasserereignis 06

Datum / Uhrzeit	ID	CSB [mg/l]						AFS [mg/l]					
		CSB ₁	CSB ₂	CSB ₃	CSB _{mean}	± σ [mg/l]	± σ [%]	AFS ₁	AFS ₂	AFS ₃	AFS _{mean}	± σ [mg/l]	± σ [%]
06.03.2009 10:07	2	243	245	247	245,0	2,0	0,8	84	84	92	86,7	4,6	5,3
06.03.2009 10:17	3	207	209	210	208,7	1,5	0,7	74	82	88	81,3	7,0	8,6
06.03.2009 10:27	4	192	195	202	196,3	5,1	2,6	62	64	64	63,3	1,2	1,8
06.03.2009 11:06	5	151	152	158	153,7	3,8	2,5	66	72	76	71,3	5,0	7,1

Tabelle B.6: Analytisch ermittelte Referenzkonzentrationen für CSB und AFS bei Mischwasserereignis 06

B.7 Mischwasserereignis 07 - 12.05.2009 - 13.05.2009

Periode Mischwasserabfluss: 12.05.2009 18:09 - 13.05.2009 10:06

Dauer Mischwasserabfluss: 15,95 [h]

Niederschlagshöhe: 158 [mm]

Durchschnittliche Intensität: 1,1 [mm/5min]

Maximale Intensität: 9,7 [mm/5min]

Abflussmenge: 26798 [m³]

Fracht CSB_{eq}: 5130 [kg] auf Basis der globalen Kalibrierung „INFLUENTV12T“

Fracht AFS_{eq}: 6665 [kg] auf Basis der globalen Kalibrierung „INFLUENTV12T“

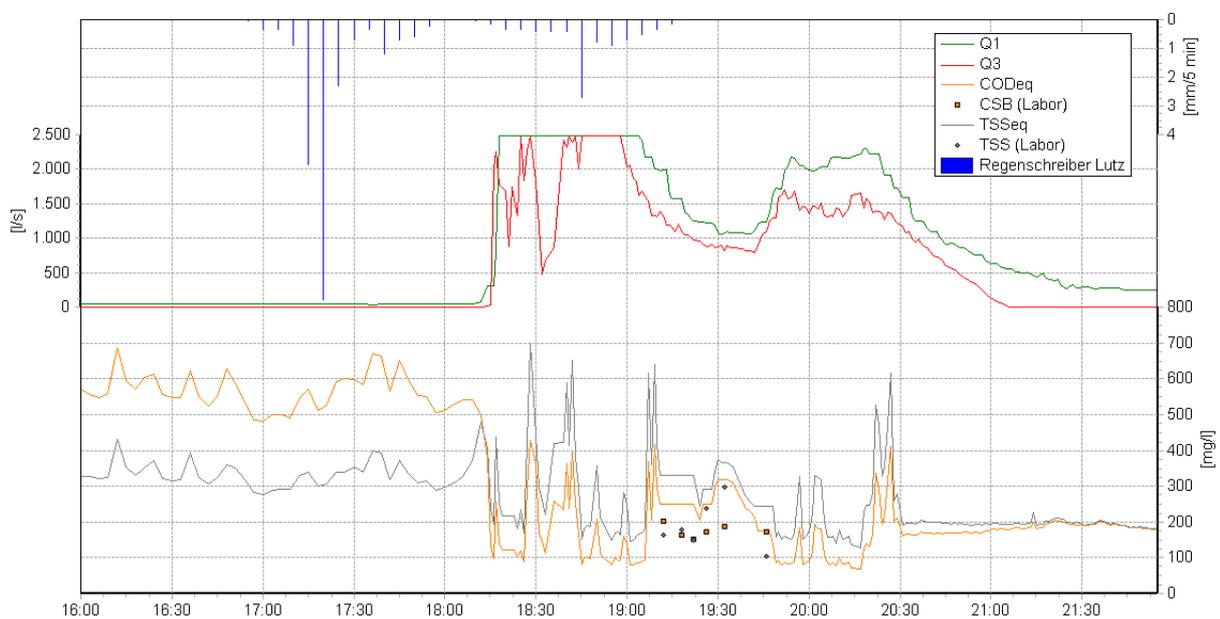


Abbildung B.7: Mischwasserereignis 07

Datum / Uhrzeit	ID	CSB [mg/l]						AFS [mg/l]					
		CSB ₁	CSB ₂	CSB ₃	CSB _{mean}	± σ [mg/l]	± σ [%]	AFS ₁	AFS ₂	AFS ₃	AFS _{mean}	± σ [mg/l]	± σ [%]
12.05.2009 19:12	9	190	204	210	201,3	10,3	5,1	160	160	172	164,0	6,9	4,2
12.05.2009 19:18	11	163	163	165	163,7	1,2	0,7	160	170	204	178,0	23,1	13,0
12.05.2009 19:22	12	150	150	155	151,7	2,9	1,9	142	146	156	148,0	7,2	4,9
12.05.2009 19:26	13	174	168	174	172,0	3,5	2,0	230	238	246	238,0	8,0	3,4
12.05.2009 19:32	14	180	192	186	186,0	6,0	3,2	288	296	306	296,7	9,0	3,0
12.05.2009 19:46	15	167	170	178	171,7	5,7	3,3	98	108	110	105,3	6,4	6,1

Tabelle B.7: Analytisch ermittelte Referenzkonzentrationen für CSB und AFS bei Mischwasserereignis 07

B.8 Mischwasserereignis 08 - 16.05.2009 - 17.05.2009

Periode Mischwasserabfluss: 16.05.2009 15:00 - 17.05.2009 03:16

Dauer Mischwasserabfluss: 12,27 [h]

Niederschlagshöhe: 59 [mm]

Durchschnittliche Intensität: 1,7 [mm/5min]

Maximale Intensität: 4,4 [mm/5min]

Abflussmenge: 16795 [m³]

Fracht CSB_{eq}: 3082 [kg] auf Basis der globalen Kalibrierung „INFLUENTV12T“

Fracht AFS_{eq}: 3156 [kg] auf Basis der globalen Kalibrierung „INFLUENTV12T“

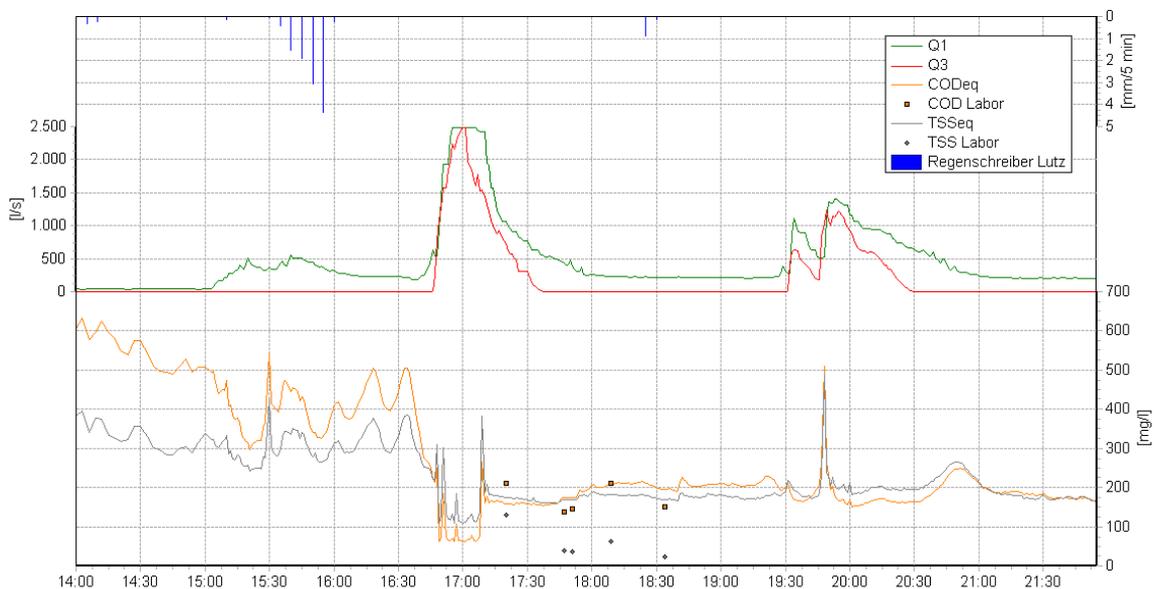


Abbildung B.8: Mischwasserereignis 08

Datum / Uhrzeit	ID	CSB [mg/l]						AFS [mg/l]					
		CSB ₁	CSB ₂	CSB ₃	CSB _{mean}	± σ [mg/l]	± σ [%]	AFS ₁	AFS ₂	AFS ₃	AFS _{mean}	± σ [mg/l]	± σ [%]
16.05.2009 17:20	16	199	207	228	211,3	15,0	7,1	84	106	200	130,0	61,6	47,4
16.05.2009 17:47	17	134	137	142	137,7	4,0	2,9	28	40	48	38,7	10,1	26,0
16.05.2009 17:51	18	139	149	151	146,3	6,4	4,4	30	40	40	36,7	5,8	15,7
16.05.2009 18:09	19	204	211	215	210,0	5,6	2,7	60	62	62	61,3	1,2	1,9
16.05.2009 18:34	20	150	152	154	152,0	2,0	1,3	16	20	36	24,0	10,6	44,1

Tabelle B.8: Analytisch ermittelte Referenzkonzentrationen für CSB und AFS bei Mischwasserereignis 08

B.9 Mischwasserereignis 09 - 26.05.2009

Periode Mischwasserabfluss: 18:54 - 23:27

Dauer Mischwasserabfluss: 4,55 [h]

Niederschlagshöhe: 38 [mm]

Durchschnittliche Intensität: 0,2 [mm/5min]

Maximale Intensität: 2,3 [mm/5min]

Abflussmenge: 3749 [m³]

Fracht CSB_{eq}: 1214 [kg] auf Basis der globalen Kalibrierung „INFLUENTV12T“

Fracht AFS_{eq}: 724 [kg] auf Basis der globalen Kalibrierung „INFLUENTV12T“

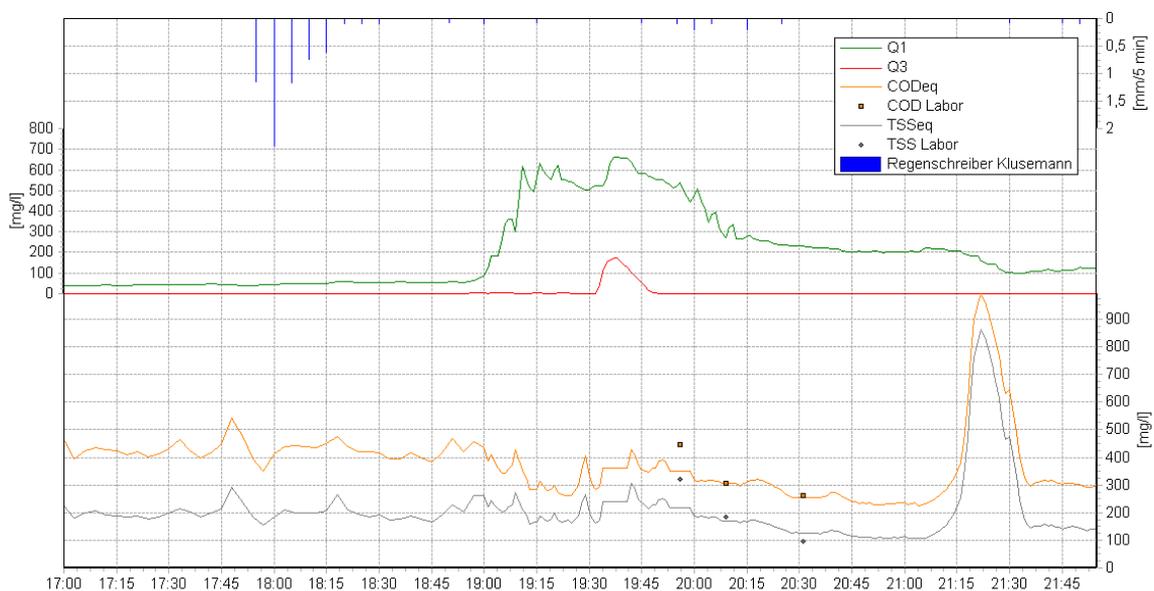


Abbildung B.9: Mischwasserereignis 09

Datum / Uhrzeit	ID	CSB [mg/l]						AFS [mg/l]					
		CSB ₁	CSB ₂	CSB ₃	CSB _{mean}	± σ [mg/l]	± σ [%]	AFS ₁	AFS ₂	AFS ₃	AFS _{mean}	± σ [mg/l]	± σ [%]
26.05.2009 19:56	21	433	446	460	446,3	13,5	3,0	309	320	330	319,7	10,5	3,3
26.05.2009 20:09	22	302	303	312	305,7	5,5	1,8	176	177	197	183,3	11,8	6,5
26.05.2009 20:31	23	258	264	265	262,3	3,8	1,4	86	87	113	95,3	15,3	16,1

Tabelle B.9: Analytisch ermittelte Referenzkonzentrationen für CSB und AFS bei Mischwasserereignis 09

B.10 Mischwasserereignis 10 - 20.06.2009

Periode Mischwasserabfluss: 03:02 - 12:33

Dauer Mischwasserabfluss: 9,52 [h]

Niederschlagshöhe: 114 [mm]

Durchschnittliche Intensität: 0,4 [mm/5min]

Maximale Intensität: 1,8 [mm/5min]

Abflussmenge: 13628 [m³]

Fracht CSB_{eq}: 1655 [kg] auf Basis der globalen Kalibrierung „INFLUENTV12T“

Fracht AFS_{eq}: 880 [kg] auf Basis der globalen Kalibrierung „INFLUENTV12T“

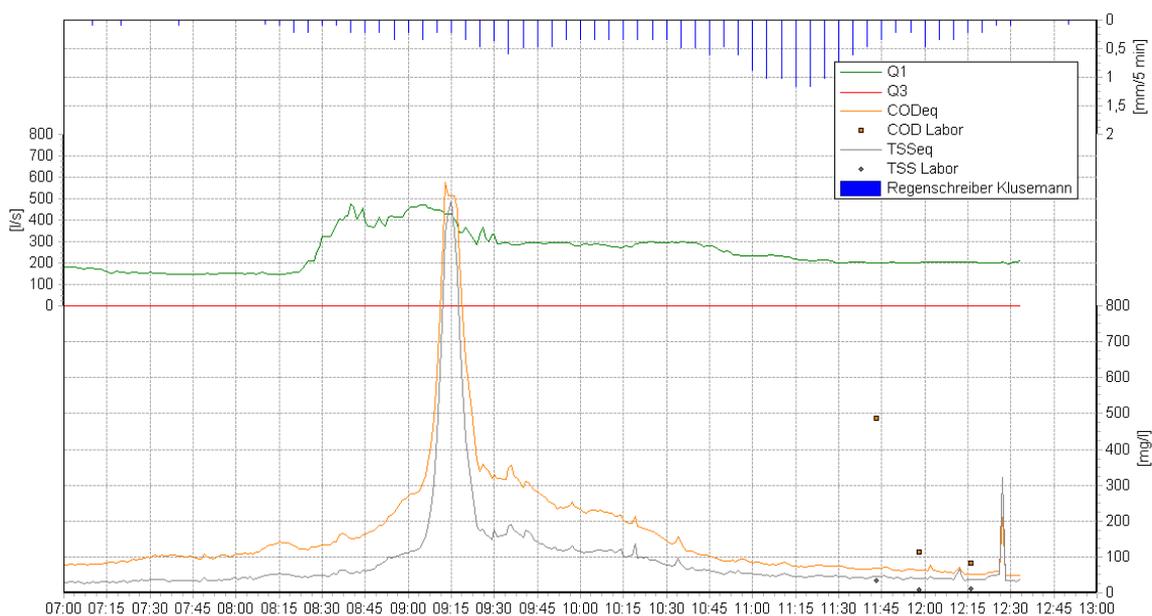


Abbildung B.10: Mischwasserereignis 10

Bemerkung: Ausfall der Sonde ab 20.06.2009 12:33:00, Neustart der Messungen am 22.06.2009 00:00:00

Datum / Uhrzeit	ID	CSB [mg/l]						AFS [mg/l]					
		CSB ₁	CSB ₂	CSB ₃	CSB _{mean}	± σ [mg/l]	± σ [%]	AFS ₁	AFS ₂	AFS ₃	AFS _{mean}	± σ [mg/l]	± σ [%]
20.06.2009 11:43	24	471	471	521	487,7	28,9	5,9	22	38	40	33,3	9,9	29,6
20.06.2009 11:58	25	113	114	114	113,7	0,6	0,5	4	8	10	7,3	3,1	41,7
20.06.2009 12:16	26	81	83	85	83,0	2,0	2,4	8	12	12	10,7	2,3	21,7

Tabelle B.10: Analytisch ermittelte Referenzkonzentrationen für CSB und AFS bei Mischwasserereignis 10

C Simulationen

C.1 Simulationsübersicht

Nr.	Wellenlängen		Startwert	w-Faktoren		K	Variation	Ereignis	Parameter	Bemerkung:	Eltern	Nachfolger	Generationen	Zielfunktion	SumFehlQ
	von	bis		min	max										
01	250	277,5	-	0	1	10	variabel	alle 5	CODmean_Labor	Wellenlängen s::can	3	10	100	AbQuad	2,91E+05
03	250	277,5	-	0,245	-1	1	variabel	alle 5	CODmean_Labor	Wellenlängen s::can	3	10	100	AbQuad	2,86E+05
05	250	277,5	-	0,245	0	1	konstant	alle 5	CODmean_Labor	Wellenlängen s::can	3	10	100	AbQuad	2,97E+05
07	230	730	-	0,245	0	1	variabel	alle 5	CODmean_Labor		3	10	100	AbQuad	7,52E+07
07a	230	730	-	0,05	0	0,3	variabel	alle 5	CODmean_Labor		3	10	100	AbQuad	5,04E+05
07b	230	730	-	0,05	0	0,3	variabel	alle 5	CODmean_Labor		4	12	200	AbQuad	1,15E+06
09	230	730	-	0,245	-1	1	variabel	alle 5	CODmean_Labor		3	10	100	AbQuad	1,93E+05
11	230	730	-	0,245	0	1	konstant	alle 5	CODmean_Labor		3	10	100	AbQuad	5,41E+05
13-E1	250	277,5	-	0,05	0	0,5	konstant	E1	CODmean_Labor	Wellenlängen s::can	3	10	100	NashSutt	0,0056223
15-E1	230	730	-	0,05	0	0,5	konstant	E1	CODmean_Labor		3	10	100	NashSutt	0,030553
17-E2	250	277,5	-	0,05	0	0,5	konstant	E2	CODmean_Labor	Wellenlängen s::can	3	10	100	NashSutt	0,064582
19-E2	230	730	-	0,05	0	0,5	konstant	E2	CODmean_Labor		3	10	100	NashSutt	0,10777
21-E3	250	277,5	-	0,05	0	0,5	konstant	E3	CODmean_Labor	Wellenlängen s::can	3	10	100	NashSutt	0,011158
23-E3	230	730	-	0,05	0	0,5	konstant	E3	CODmean_Labor		3	10	100	NashSutt	0,012426
25-E4	250	277,5	-	0,05	0	0,5	konstant	E4	CODmean_Labor	Wellenlängen s::can	3	10	100	NashSutt	0,031775
27-E4	230	730	-	0,05	0	0,5	konstant	E4	CODmean_Labor		3	10	100	NashSutt	0,022629
29-E5	230	730	-	0,05	0	0,5	konstant	E5	CODmean_Labor		3	10	100	NashSutt	0,10053
31-E5	250	277,5	-	0,05	0	0,5	konstant	E5	CODmean_Labor	Wellenlängen s::can	3	10	100	NashSutt	0,067581
02	600	647,5	-	0,255	0	1	variabel	alle 5	TSSmean_Labor	Wellenlängen s::can	3	10	100	AbQuad	1,44E+05
04	600	647,5	-	0,255	-1	1	variabel	alle 5	TSSmean_Labor	Wellenlängen s::can	3	10	100	AbQuad	1,42E+05
06	600	647,5	-	0,255	0	1	konstant	alle 5	TSSmean_Labor	Wellenlängen s::can	3	10	100	AbQuad	1,44E+05
08	230	730	-	0,255	0	1	variabel	alle 5	TSSmean_Labor		3	10	100	AbQuad	1,30E+08
08a	230	730	-	0,05	0	0,3	variabel	alle 5	TSSmean_Labor		3	10	100	AbQuad	3,97E+06
08b	230	730	-	0,05	0	1	variabel	alle 5	TSSmean_Labor		3	10	100	AbQuad	3,01E+07
08c	230	730	-	0,05	0	0,3	variabel	alle 5	TSSmean_Labor		4	12	200	AbQuad	5,25E+06
10	230	730	-	0,255	-1	1	variabel	alle 5	TSSmean_Labor		3	10	100	AbQuad	95106
12	230	730	-	0,255	0	1	konstant	alle 5	TSSmean_Labor		3	10	100	AbQuad	1,18E+05
14-E1	600	647,5	-	0,05	0	0,5	konstant	E1	TSSmean_Labor	Wellenlängen s::can	3	10	100	NashSutt	0,029511
16-E1	230	730	-	0,05	0	0,5	konstant	E1	TSSmean_Labor		3	10	100	NashSutt	0,078333
18-E2	600	647,5	-	0,05	0	0,5	konstant	E2	TSSmean_Labor	Wellenlängen s::can	3	10	100	NashSutt	0,2981
20-E2	230	730	-	0,05	0	0,5	konstant	E2	TSSmean_Labor		3	10	100	NashSutt	0,28045
22-E3	600	647,5	-	0,05	0	0,5	konstant	E3	TSSmean_Labor	Wellenlängen s::can	3	10	100	NashSutt	0,17485
24-E3	230	730	-	0,05	0	0,5	konstant	E3	TSSmean_Labor		3	10	100	NashSutt	0,18497
26-E4	600	647,5	-	0,05	0	0,5	konstant	E4	TSSmean_Labor	Wellenlängen s::can	3	10	100	NashSutt	0,1024
28-E4	230	730	-	0,05	0	0,5	konstant	E4	TSSmean_Labor		3	10	100	NashSutt	0,12952
30-E5	230	730	-	0,05	0	0,5	konstant	E5	TSSmean_Labor		3	10	100	NashSutt	0,24795
32-E5	600	647,5	-	0,05	0	0,5	konstant	E5	TSSmean_Labor	Wellenlängen s::can	3	10	100	NashSutt	0,24534

Tabelle C.11: Übersicht über sämtlicher durchgeführten Optimierungsvarianten

C.2 Die Datei Labor.WEL

Datum_Zeit;	COD1_Labor; [mg/l];	COD2_Labor; [mg/l];	COD3_Labor; [mg/l];	CODmean_Labor; [mg/l];	TSS1_Labor; [mg/l];	TSS2_Labor; [mg/l];	TSS3_Labor; [mg/l];	TSSmean_Labor; [mg/l];
25.09.2008 11:00:00;	874;	956;	902;	910.7;	308;	304;	296;	302.7
25.09.2008 11:05:00;	1021;	1030;	1010;	1020.3;	404;	426;	402;	410.7
25.09.2008 11:10:00;	1004;	1048;	1064;	1038.8;	460;	524;	474;	486.0
25.09.2008 11:15:00;	896;	908;	958;	920.7;	476;	462;	486;	474.7
25.09.2008 11:20:00;	1394;	1414;	1382;	1396.7;	720;	758;	720;	732.7
25.09.2008 11:25:00;	406;	404;	411;	407.0;	212;	216;	204;	210.7
25.09.2008 11:30:00;	327;	302;	299;	309.3;	126;	148;	142;	138.7
25.09.2008 11:35:00;	254;	248;	250;	250.7;	98;	110;	102;	103.3
25.09.2008 11:40:00;	278;	272;	274;	274.7;	124;	116;	124;	121.3
25.09.2008 11:45:00;	322;	326;	356;	338.0;	138;	144;	162;	148.0
25.09.2008 11:50:00;	362;	336;	364;	354.0;	186;	196;	194;	192.0
25.09.2008 11:55:00;	301;	303;	308;	304.0;	180;	168;	178;	175.3
25.09.2008 12:00:00;	268;	270;	261;	266.3;	160;	146;	150;	152.0
25.09.2008 12:05:00;	414;	406;	416;	412.0;	208;	120;	212;	180.0
25.09.2008 12:10:00;	400;	416;	430;	415.3;	186;	188;	190;	188.0
25.09.2008 12:15:00;	368;	366;	380;	371.3;	76;	96;	100;	90.7
25.09.2008 12:20:00;	440;	455;	458;	451.0;	218;	222;	234;	224.7
25.09.2008 12:25:00;	332;	336;	357;	341.7;	120;	138;	204;	154.0
25.09.2008 12:30:00;	251;	252;	260;	254.3;	80;	100;	150;	110.0
25.09.2008 12:35:00;	283;	285;	288;	285.3;	86;	92;	102;	93.3
25.09.2008 12:40:00;	352;	360;	361;	357.7;	134;	144;	152;	143.3
25.09.2008 12:45:00;	610;	636;	662;	636.0;	286;	324;	326;	312.0
25.09.2008 12:50:00;	680;	752;	782;	738.0;	372;	392;	460;	408.0
25.09.2008 12:55:00;	285;	289;	295;	289.7;	70;	74;	74;	72.7
25.09.2008 13:00:00;	300;	302;	330;	310.7;	190;	202;	218;	203.3
25.09.2008 13:05:00;	256;	271;	280;	269.0;	138;	150;	150;	146.0
25.09.2008 13:10:00;	310;	315;	372;	332.3;	228;	232;	246;	235.3
25.09.2008 13:15:00;	229;	234;	246;	236.3;	160;	164;	172;	165.3
25.09.2008 13:20:00;	208;	213;	219;	213.3;	166;	166;	172;	168.0
25.09.2008 13:25:00;	196;	203;	204;	201.0;	134;	138;	148;	140.0
25.09.2008 13:30:00;	173;	175;	176;	174.7;	92;	100;	102;	98.0
25.09.2008 13:35:00;	160;	165;	174;	166.3;	60;	62;	64;	62.0

Tabelle C.12: Referenzwerte aus Laboranalysen vor Kalibrierung

C.3 Die Datei scan_input.WEL

Date/Time	Sample-ID	200	202.5	205	210	212.5	215	217.5	220	222.5	225	227.5	230	232.5	235
25.09.2008.14.33	3	459.8547	441.1363	429.3886	412.3248	388.1188	366.7895	353.2467	342.0081	331.9940	321.6220	308.2317	294.4725	282.6603	267.6793
25.09.2008.14.37	4	470.9797	483.8611	484.0546	457.3650	434.3506	420.0953	411.0498	399.6968	389.8761	377.4641	361.4439	343.3522	327.9525	309.7559
25.09.2008.14.41	5	478.9868	478.1119	468.1418	450.1855	430.3594	415.5530	397.8344	385.1628	373.6550	358.7760	340.5779	321.3545	307.0113	269.9983
25.09.2008.14.49	6	461.4999	456.6708	458.5566	424.4806	408.0349	394.0967	381.4164	365.8272	348.5764	332.5125	299.6820	287.5023	266.3878	246.3709
25.09.2008.15.00	7	547.2054	552.9577	539.7408	520.0725	503.1621	482.5141	463.8380	438.1385	422.8511	404.5553	385.2629	371.3022	355.8327	336.2300
25.09.2008.15.08	8	311.0222	286.8629	268.2840	249.8167	231.3871	215.8036	203.9311	184.9439	176.8253	168.1253	159.4999	151.0531	146.1259	137.5017
25.09.2008.15.02	9	262.4492	242.0400	225.5999	210.4501	191.8284	170.9476	162.0606	154.1142	146.6417	139.0079	131.5479	126.0864	120.5638	113.7543
25.09.2008.19.08	10	234.8633	215.2060	200.1713	185.5676	173.1007	160.6924	150.5661	142.1990	134.7013	127.5817	120.3132	113.2498	108.0822	102.8347
25.09.2008.19.12	11	241.4341	220.7411	204.7637	190.2249	175.9485	163.0848	152.6961	144.2319	136.8062	129.8309	122.6719	115.6456	108.1684	98.3666
25.09.2008.19.29	12	296.8723	278.1460	261.7162	244.2621	225.1863	207.0609	191.8888	178.7656	166.7595	154.5353	144.2060	133.8615	127.6464	111.5097
25.09.2008.19.40	13	305.6148	290.0951	275.7200	258.4960	239.3764	220.9951	205.0121	177.1835	164.6848	152.4206	142.6111	132.7094	127.3094	119.0412
25.09.2008.19.45	14	268.8503	255.2537	242.3064	228.1384	211.8511	195.6610	181.3807	168.6020	156.9732	145.4660	134.7849	125.3339	119.1098	106.3696
25.09.2008.19.52	15	229.0893	216.4991	205.3602	193.3729	179.6189	165.6575	153.8281	142.2272	131.8628	122.2283	105.4425	100.2239	95.3811	89.6669
13.11.2008.15.54	16	347.2209	328.6465	311.3053	291.5304	270.9442	252.3542	237.5562	225.1946	213.9757	203.3502	191.8801	180.8324	172.0223	164.0664
13.11.2008.16.23	17	325.7422	305.5101	287.7997	268.4289	247.7855	229.6056	214.9964	202.7766	191.9959	171.6245	161.8658	154.7660	147.3806	138.3089
13.11.2008.16.50	18	313.7631	290.8399	272.9994	254.2443	234.9974	217.7937	204.1337	193.2969	183.7832	174.6834	165.2575	156.2023	149.5645	142.4996
21.11.2008.18.28	20	331.6409	318.3707	303.5824	287.0528	266.9251	247.3767	230.6079	214.9656	200.0663	185.8876	172.0623	159.8521	151.6822	143.9356
21.11.2008.18.32	21	276.3245	262.3106	249.6231	234.4611	217.2563	200.3208	185.1937	171.4636	158.5243	146.4653	134.7132	124.3993	117.5901	104.2171
21.11.2008.18.36	22	252.8575	238.5249	225.7190	211.5930	195.9439	180.4212	166.6696	154.1884	142.4640	131.7830	121.4681	112.2363	106.0368	100.3433
21.11.2008.18.40	23	264.4943	248.0457	234.4130	219.3252	202.6289	186.2929	172.1611	159.6374	147.9434	136.9967	126.4907	116.9755	110.4506	104.3684
21.11.2008.18.45	24	314.0231	297.8399	282.7633	265.2478	245.4636	226.3466	209.6595	194.8356	181.1309	168.0777	155.1284	143.5345	135.6364	128.0669
21.11.2008.19.01	26	430.0456	423.4836	416.3227	402.6660	379.1456	358.2892	340.7310	321.9418	304.6026	281.6519	261.2594	242.7776	230.1783	217.6970
21.11.2008.19.09	27	452.8763	449.8553	445.3028	432.9261	406.3007	387.0009	367.1763	348.9378	330.9748	311.5874	291.3705	273.0733	260.5303	247.5024
21.11.2008.19.39	28	314.4104	299.3559	284.8500	267.4471	247.9767	228.3503	211.3585	196.5439	182.9715	170.1079	157.2792	145.8198	138.0148	130.4778
01.12.2008.11.39	29	251.7067	233.4697	220.1457	208.1758	195.7836	184.0910	174.3092	166.1093	158.3889	144.7391	137.9988	133.0856	128.3361	122.4947
01.12.2008.11.44	30	241.5729	224.3299	211.5877	199.7302	187.3980	175.7210	165.5939	156.8791	148.9994	141.6752	134.4040	127.4010	122.5885	111.7212
01.12.2008.11.53	31	275.5446	262.0981	249.9778	237.6567	223.6708	209.7410	197.4304	186.4055	175.8927	166.2012	156.9059	148.927	142.8240	137.7269
01.12.2008.12.04	32	210.3031	200.2940	191.8855	183.2327	173.0911	162.5150	152.9444	144.3115	136.0896	127.4957	115.1957	103.8913	100.2378	97.0702
01.12.2008.12.11	34	189.6605	179.8638	171.9168	163.8362	154.6944	145.1880	136.5549	128.9138	121.7640	115.2866	109.3004	103.8913	100.2378	97.0702
01.12.2008.12.16	35	175.5200	165.8575	158.2303	150.7298	142.4627	133.9342	126.3479	119.6778	113.3474	107.5689	102.3044	97.4564	94.0829	91.2246
01.12.2008.12.25	36	162.0704	152.2656	144.6526	137.6499	130.2257	122.6617	115.8824	109.9457	104.3827	99.2411	94.4601	89.9477	86.8133	84.1608
01.12.2008.12.30	37	156.6956	146.7502	139.3197	132.3019	124.6362	117.0204	110.2937	104.3995	98.8467	93.7919	89.2053	84.8715	81.7739	79.0774
06.03.2009.10.07	2	195.3303	181.7162	170.1645	159.0115	147.3227	136.2261	126.9578	119.1196	112.1177	105.8484	100.0229	94.6501	90.9457	87.5424
06.03.2009.10.17	3	207.7532	193.4650	181.4667	169.8877	157.9344	146.6117	137.1093	129.1506	122.0864	115.6968	109.6984	104.0760	100.1283	96.3940
06.03.2009.10.27	4	192.8027	178.6887	167.0972	155.9983	144.4151	133.5474	124.4243	116.8833	110.1458	104.0573	98.4001	93.1279	89.4642	86.0099
06.03.2009.11.06	5	166.9431	153.4359	142.9136	133.3860	123.6768	114.4594	106.6605	100.1394	94.2299	88.8210	83.6879	78.8240	75.3621	72.1440
12.05.2009.19.12	9	197.328	192.587	187.928	182.261	175.248	167.307	159.493	152.298	145.330	139.097	133.727	128.578	125.520	124.233
12.05.2009.19.18	11	152.140	146.982	141.459	135.296	127.682	118.954	110.543	102.869	95.461	88.934	83.366	78.113	74.958	73.511
12.05.2009.19.22	12	126.618	123.101	119.248	115.210	110.192	104.320	98.677	93.529	88.414	83.921	80.207	76.439	74.202	73.592
12.05.2009.19.26	13	183.075	176.722	170.081	162.784	153.827	143.877	134.567	126.080	117.833	110.572	104.289	98.426	94.854	93.025
12.05.2009.19.32	14	220.978	213.979	206.580	198.894	189.503	179.033	169.135	160.205	151.684	143.998	137.291	131.007	124.990	121.935
12.05.2009.19.46	15	158.869	152.971	147.165	140.881	133.214	124.532	116.378	108.889	101.604	95.173	89.555	84.194	80.962	79.426
16.05.2009.17.20	16	137.736	131.401	125.581	119.623	112.761	105.281	101.063	98.306	92.077	86.075	80.725	76.064	71.449	68.565
16.05.2009.17.47	17	166.059	155.234	146.409	138.159	129.241	120.001	111.445	104.638	97.929	91.887	86.435	80.983	77.410	75.137
16.05.2009.17.51	18	223.675	207.533	195.176	183.680	171.255	159.037	148.370	139.040	130.382	122.582	115.190	107.942	103.131	99.403
16.05.2009.18.34	20	207.395	193.187	181.468	170.123	158.112	145.986	135.488	126.556	118.308	110.888	103.919	97.108	92.601	89.246
16.05.2009.19.56	21	341.664	330.419	317.614	300.210	281.320	263.059	245.700	232.203	218.577	205.716	192.963	181.629	174.049	166.451
26.05.2009.20.09	22	312.356	298.389	285.254	269.240	251.632	234.241	219.108	206.056	193.804	182.166	170.930	160.893	154.049	147.424
26.05.2009.20.31	23	293.100	277.990	263.020	246.799	228.839	211.669	196.874	183.931	171.912	160.656	149.701	139.839	133.142	126.549
20.06.2009.11.43	24	763.327	70.2111	65.374	61.044	56.600	52.136	48.283	45.115	42.121	39.288	36.695	34.197	32.485	31.040
20.06.2009.11.58	25	779.900	71.348	66.507	62.034	57.777	53.889	45.489	42.451	39.589	36.919	34.559	32.610	31.185	29.484
20.06.2009.12.16	26	602.210	56.082	51.617	47.184	43.889	40.481	37.451	34.889	32.441	30.336	28.759	26.683	25.179	22.882

Tabelle C.13: Übersicht der Fingerprints der jeweiligen IDS (insgesamt 256 Einzelwerte je ID)

C.4 Simulation 09

*Optimierungsziele

*-----

* Bezeichnung	* ZielTyp	* Datei	* SimGröße	* ZielFkt	* Zielwert		* ODER	* Zielreihe	
					WertTyp	ZielWert		ZielGröße	Datei
* SumFehlQ_COD	* Reihe	* WEL	* CODEq	* AbQuad				* CODmean_Labor	* Labor.WEL

Abbildung C.11: scan.ZIE für Simulation 09

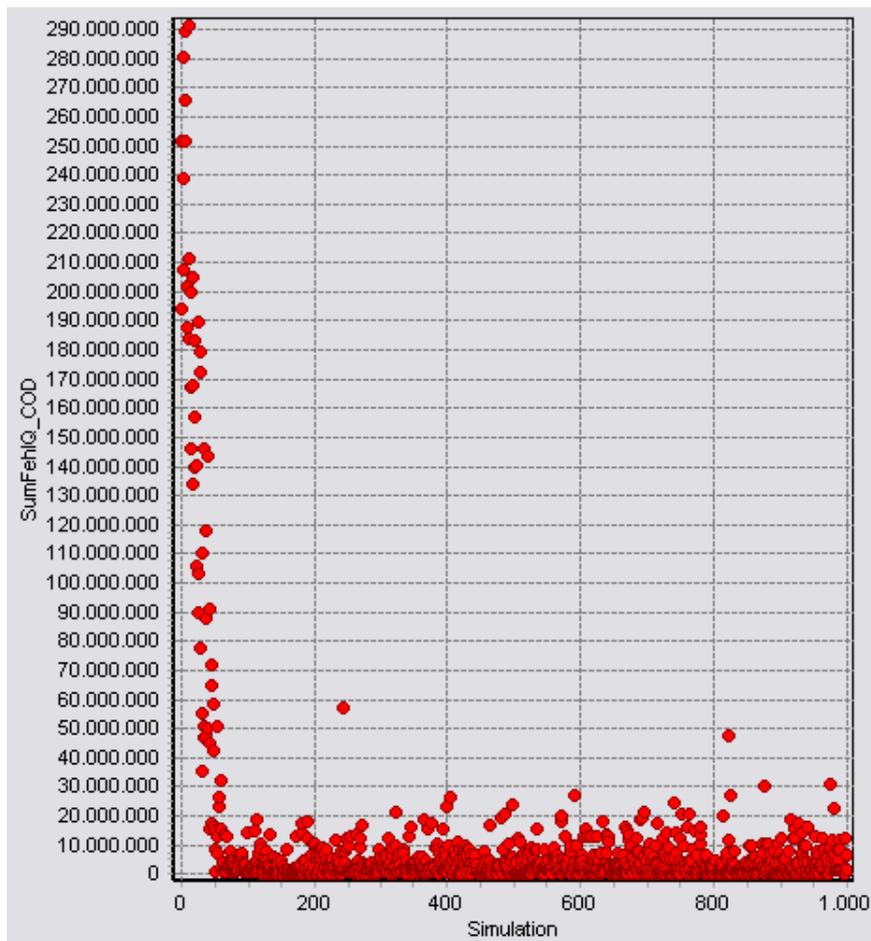


Abbildung C.12: Simulation 09

```

*Optimierungsparameter
*=====
*
*-----
* | Bezeichnung | Einh. | Anfangsw. | Min | Max | Beziehung |
* |-----|-----|-----|-----|-----|-----|
* | CODeq_w_200_0 | - | 0.245 | -1 | 1 | |
* | CODeq_w_202_5 | - | 0.245 | -1 | 1 | |
* | CODeq_w_205_0 | - | 0.245 | -1 | 1 | |
* | CODeq_w_207_5 | - | 0.245 | -1 | 1 | |
* | CODeq_w_210_0 | - | 0.245 | -1 | 1 | |
* | CODeq_w_212_5 | - | 0.245 | -1 | 1 | |
* | CODeq_w_215_0 | - | 0.245 | -1 | 1 | |
* | CODeq_w_217_5 | - | 0.245 | -1 | 1 | |
* | CODeq_w_220_0 | - | 0.245 | -1 | 1 | |
* | CODeq_w_222_5 | - | 0.245 | -1 | 1 | |
* | CODeq_w_225_0 | - | 0.245 | -1 | 1 | |
* | CODeq_w_227_5 | - | 0.245 | -1 | 1 | |
* | CODeq_w_230_0 | - | 0.245 | -1 | 1 | |
* | CODeq_w_232_5 | - | 0.245 | -1 | 1 | |
* | CODeq_w_235_0 | - | 0.245 | -1 | 1 | |
* | CODeq_w_237_5 | - | 0.245 | -1 | 1 | |
* | CODeq_w_240_0 | - | 0.245 | -1 | 1 | |
* | CODeq_w_242_5 | - | 0.245 | -1 | 1 | |
* | CODeq_w_245_0 | - | 0.245 | -1 | 1 | |
* | CODeq_w_247_5 | - | 0.245 | -1 | 1 | |
* | CODeq_w_250_0 | - | 0.245 | -1 | 1 | |
* | CODeq_w_252_5 | - | 0.245 | -1 | 1 | |
* | CODeq_w_255_0 | - | 0.245 | -1 | 1 | |
* | CODeq_w_257_5 | - | 0.245 | -1 | 1 | |
* | CODeq_w_260_0 | - | 0.245 | -1 | 1 | |
* | CODeq_w_262_5 | - | 0.245 | -1 | 1 | |
* | CODeq_w_265_0 | - | 0.245 | -1 | 1 | |
* | CODeq_w_267_5 | - | 0.245 | -1 | 1 | |
* | CODeq_w_270_0 | - | 0.245 | -1 | 1 | |
* | CODeq_w_272_5 | - | 0.245 | -1 | 1 | |
* | CODeq_w_275_0 | - | 0.245 | -1 | 1 | |
* | CODeq_w_277_5 | - | 0.245 | -1 | 1 | |
* | CODeq_w_280_0 | - | 0.245 | -1 | 1 | |
* | CODeq_w_282_5 | - | 0.245 | -1 | 1 | |
* | CODeq_w_285_0 | - | 0.245 | -1 | 1 | |
* | CODeq_w_287_5 | - | 0.245 | -1 | 1 | |
* | CODeq_w_290_0 | - | 0.245 | -1 | 1 | |
* | CODeq_w_292_5 | - | 0.245 | -1 | 1 | |
* | CODeq_w_295_0 | - | 0.245 | -1 | 1 | |
* | CODeq_w_297_5 | - | 0.245 | -1 | 1 | |
* | CODeq_w_300_0 | - | 0.245 | -1 | 1 | |
* | CODeq_w_302_5 | - | 0.245 | -1 | 1 | |
* | CODeq_w_305_0 | - | 0.245 | -1 | 1 | |
* | CODeq_w_307_5 | - | 0.245 | -1 | 1 | |
* | CODeq_w_310_0 | - | 0.245 | -1 | 1 | |
* | CODeq_w_312_5 | - | 0.245 | -1 | 1 | |
* | CODeq_w_315_0 | - | 0.245 | -1 | 1 | |
* | CODeq_w_317_5 | - | 0.245 | -1 | 1 | |
* | CODeq_w_320_0 | - | 0.245 | -1 | 1 | |
* | CODeq_w_322_5 | - | 0.245 | -1 | 1 | |
* | CODeq_w_325_0 | - | 0.245 | -1 | 1 | |
* | CODeq_w_327_5 | - | 0.245 | -1 | 1 | |
* | CODeq_w_330_0 | - | 0.245 | -1 | 1 | |
* | CODeq_w_332_5 | - | 0.245 | -1 | 1 | |
* | CODeq_w_335_0 | - | 0.245 | -1 | 1 | |
* | CODeq_w_337_5 | - | 0.245 | -1 | 1 | |
* | CODeq_w_340_0 | - | 0.245 | -1 | 1 | |
*-----
* | CODeq_k | - | 0 | 0 | 10 | |
*-----

```

Tabelle für Ausdruck gekürzt!

Abbildung C.13: scan.OPT für Simulation 09

```
*ModellParameter
*=====
*
```

* OptParameter	Bezeichnung	Einh.	Datei	Elem. /o	Zeile	von	bis	Faktor
CODEq_w_200_0	CODEq_w_200_0	-	PAR		3	41	56	1
CODEq_w_202_5	CODEq_w_202_5	-	PAR		4	41	56	1
CODEq_w_205_0	CODEq_w_205_0	-	PAR		5	41	56	1
CODEq_w_207_5	CODEq_w_207_5	-	PAR		6	41	56	1
CODEq_w_210_0	CODEq_w_210_0	-	PAR		7	41	56	1
CODEq_w_212_5	CODEq_w_212_5	-	PAR		8	41	56	1
CODEq_w_215_0	CODEq_w_215_0	-	PAR		9	41	56	1
CODEq_w_217_5	CODEq_w_217_5	-	PAR		10	41	56	1
CODEq_w_220_0	CODEq_w_220_0	-	PAR		11	41	56	1
CODEq_w_222_5	CODEq_w_222_5	-	PAR		12	41	56	1
CODEq_w_225_0	CODEq_w_225_0	-	PAR		13	41	56	1
CODEq_w_227_5	CODEq_w_227_5	-	PAR		14	41	56	1
CODEq_w_230_0	CODEq_w_230_0	-	PAR		15	41	56	1
CODEq_w_232_5	CODEq_w_232_5	-	PAR		16	41	56	1
CODEq_w_235_0	CODEq_w_235_0	-	PAR		17	41	56	1
CODEq_w_237_5	CODEq_w_237_5	-	PAR		18	41	56	1
CODEq_w_240_0	CODEq_w_240_0	-	PAR		19	41	56	1
CODEq_w_242_5	CODEq_w_242_5	-	PAR		20	41	56	1
CODEq_w_245_0	CODEq_w_245_0	-	PAR		21	41	56	1
CODEq_w_247_5	CODEq_w_247_5	-	PAR		22	41	56	1
CODEq_w_250_0	CODEq_w_250_0	-	PAR		23	41	56	1
CODEq_w_252_5	CODEq_w_252_5	-	PAR		24	41	56	1
CODEq_w_255_0	CODEq_w_255_0	-	PAR		25	41	56	1
CODEq_w_257_5	CODEq_w_257_5	-	PAR		26	41	56	1
CODEq_w_260_0	CODEq_w_260_0	-	PAR		27	41	56	1
CODEq_w_262_5	CODEq_w_262_5	-	PAR		28	41	56	1
CODEq_w_265_0	CODEq_w_265_0	-	PAR		29	41	56	1
CODEq_w_267_5	CODEq_w_267_5	-	PAR		30	41	56	1
CODEq_w_270_0	CODEq_w_270_0	-	PAR		31	41	56	1
CODEq_w_272_5	CODEq_w_272_5	-	PAR		32	41	56	1
CODEq_w_275_0	CODEq_w_275_0	-	PAR		33	41	56	1
CODEq_w_277_5	CODEq_w_277_5	-	PAR		34	41	56	1
CODEq_w_280_0	CODEq_w_280_0	-	PAR		35	41	56	1
CODEq_w_282_5	CODEq_w_282_5	-	PAR		36	41	56	1
CODEq_w_285_0	CODEq_w_285_0	-	PAR		37	41	56	1
CODEq_w_287_5	CODEq_w_287_5	-	PAR		38	41	56	1
CODEq_w_290_0	CODEq_w_290_0	-	PAR		39	41	56	1
CODEq_w_292_5	CODEq_w_292_5	-	PAR		40	41	56	1
CODEq_w_295_0	CODEq_w_295_0	-	PAR		41	41	56	1
CODEq_w_297_5	CODEq_w_297_5	-	PAR		42	41	56	1
CODEq_w_300_0	CODEq_w_300_0	-	PAR		43	41	56	1
CODEq_w_302_5	CODEq_w_302_5	-	PAR		44	41	56	1
CODEq_w_305_0	CODEq_w_305_0	-	PAR		45	41	56	1
CODEq_w_307_5	CODEq_w_307_5	-	PAR		46	41	56	1
CODEq_w_310_0	CODEq_w_310_0	-	PAR		47	41	56	1
CODEq_w_312_5	CODEq_w_312_5	-	PAR		48	41	56	1
CODEq_w_315_0	CODEq_w_315_0	-	PAR		49	41	56	1
CODEq_w_317_5	CODEq_w_317_5	-	PAR		50	41	56	1
CODEq_w_320_0	CODEq_w_320_0	-	PAR		51	41	56	1
CODEq_w_322_5	CODEq_w_322_5	-	PAR		52	41	56	1
CODEq_w_325_0	CODEq_w_325_0	-	PAR		53	41	56	1
CODEq_w_327_5	CODEq_w_327_5	-	PAR		54	41	56	1
CODEq_w_330_0	CODEq_w_330_0	-	PAR		55	41	56	1
CODEq_w_332_5	CODEq_w_332_5	-	PAR		56	41	56	1
CODEq_w_335_0	CODEq_w_335_0	-	PAR		57	41	56	1
CODEq_w_337_5	CODEq_w_337_5	-	PAR		58	41	56	1
CODEq_w_340_0	CODEq_w_340_0	-	PAR		59	41	56	1

Tabelle für Ausdruck gekürzt!

CODEq_w_685_0	CODEq_w_685_0	-	PAR		197	41	56	1
CODEq_w_687_5	CODEq_w_687_5	-	PAR		198	41	56	1
CODEq_w_690_0	CODEq_w_690_0	-	PAR		199	41	56	1
CODEq_w_692_5	CODEq_w_692_5	-	PAR		200	41	56	1
CODEq_w_695_0	CODEq_w_695_0	-	PAR		201	41	56	1
CODEq_w_697_5	CODEq_w_697_5	-	PAR		202	41	56	1
CODEq_w_700_0	CODEq_w_700_0	-	PAR		203	41	56	1
CODEq_w_702_5	CODEq_w_702_5	-	PAR		204	41	56	1
CODEq_w_705_0	CODEq_w_705_0	-	PAR		205	41	56	1
CODEq_w_707_5	CODEq_w_707_5	-	PAR		206	41	56	1
CODEq_w_710_0	CODEq_w_710_0	-	PAR		207	41	56	1
CODEq_w_712_5	CODEq_w_712_5	-	PAR		208	41	56	1
CODEq_w_715_0	CODEq_w_715_0	-	PAR		209	41	56	1
CODEq_w_717_5	CODEq_w_717_5	-	PAR		210	41	56	1
CODEq_w_720_0	CODEq_w_720_0	-	PAR		211	41	56	1
CODEq_w_722_5	CODEq_w_722_5	-	PAR		212	41	56	1
CODEq_w_725_0	CODEq_w_725_0	-	PAR		213	41	56	1
CODEq_w_727_5	CODEq_w_727_5	-	PAR		214	41	56	1
CODEq_w_730_0	CODEq_w_730_0	-	PAR		215	41	56	1
CODEq_w_732_5	CODEq_w_732_5	-	PAR		216	41	56	1
CODEq_w_735_0	CODEq_w_735_0	-	PAR		217	41	56	1
CODEq_w_737_5	CODEq_w_737_5	-	PAR		218	41	56	1
CODEq_w_740_0	CODEq_w_740_0	-	PAR		229	41	56	1
CODEq_w_742_5	CODEq_w_742_5	-	PAR		220	41	56	1
CODEq_w_745_0	CODEq_w_745_0	-	PAR		221	41	56	1
CODEq_w_747_5	CODEq_w_747_5	-	PAR		222	41	56	1
CODEq_w_750_0	CODEq_w_750_0	-	PAR		223	41	56	1
CODEq_k	CODEq_k	-	PAR		225	41	56	1

Abbildung C.14: scan.MOD für Simulation 09

Absorbance [nm]	TSeq	NO3-Neq	CODeq	CODfeq
200,0	0	0	0	0
202,5	0	0	0	0
205,0	0	0	0	0
207,5	0	0	0	0
210,0	0	0	0	0
212,5	0	0	0	0
215,0	0	0	0	0
217,5	0	0	0	0
220,0	0	0	0	0
222,5	0	0	0	0
225,0	0	0	0	0
227,5	0	0	0	0
230,0	0	0	-0,981309533	0
232,5	0	0	0,94275464	0
235,0	0	0	-0,081504499	0
237,5	0	0	0,918914755	0
240,0	0	0	-0,405091492	0
242,5	0	0	0,560525068	0
245,0	0	0	0,415692227	0
247,5	0	0	0,539556235	0
250,0	0	0	-0,343223337	0
252,5	0	0	0,609285397	0
255,0	0	0	0,373193283	0
257,5	0	0	-0,356768638	0
260,0	0	0	-0,223685829	0
262,5	0	0	0,73507504	0
265,0	0	0	0,643883182	0
267,5	0	0	0,225685497	0
270,0	0	0	-0,10677643	0
272,5	0	0	0,931703262	0
275,0	0	0	0,659817758	0
277,5	0	0	0,618309706	0
280,0	0	0	0,688785803	0
282,5	0	0	0,548897279	0
285,0	0	0	-0,205340435	0
287,5	0	0	0,95693651	0
290,0	0	0	0,443984225	0
292,5	0	0	0,482052912	0
295,0	0	0	-0,136713648	0
297,5	0	0	-0,656790553	0
300,0	0	0	0,069312776	0
302,5	0	0	0,158452098	0
305,0	0	0	0,402348133	0
307,5	0	0	-0,881917728	0
310,0	0	0	-0,551512366	0
312,5	0	0	0,365693003	0
315,0	0	0	-0,298696956	0
317,5	0	0	0,919346293	0
320,0	0	0	-0,212285987	0
322,5	0	0	-0,258552673	0
325,0	0	0	0,14791686	0
327,5	0	0	0,723122389	0
330,0	0	0	-0,991157485	0
332,5	0	0	-0,872819901	0
335,0	0	0	-0,491394961	0
337,5	0	0	0,486569399	0
340,0	0	0	-0,608442798	0
Tabelle für Ausdruck gekürzt!				
685,0	0	0	-0,332625992	0
687,5	0	0	-0,115233819	0
690,0	0	0	-0,640673477	0
692,5	0	0	-0,69703473	0
695,0	0	0	0,514018227	0
697,5	0	0	0,528095374	0
700,0	0	0	0,973583502	0
702,5	0	0	-0,378513244	0
705,0	0	0	0,281241289	0
707,5	0	0	-0,120002429	0
710,0	0	0	-0,100338604	0
712,5	0	0	-0,818268276	0
715,0	0	0	-0,202898012	0
717,5	0	0	-0,075887315	0
720,0	0	0	-0,117137761	0
722,5	0	0	-0,59655479	0
725,0	0	0	0,547743933	0
727,5	0	0	-0,848598495	0
730,0	0	0	0,255980062	0
732,5	0	0	0	0
735,0	0	0	0	0
737,5	0	0	0	0
740,0	0	0	0	0
742,5	0	0	0	0
745,0	0	0	0	0
747,5	0	0	0	0
750,0	0	0	0	0
Konst	0	0	1,44856019790778	0

Abbildung C.15: scan.PAR für Simulation 09

C.5 Simulation 10

*Optimierungsziele

*-----

* Bezeichnung	* ZielTyp	* Datei	* SimGröße	* ZielFkt	* Zielwert		* Zielreihe	
					* WertTyp	* ZielWert	* ZielGröße	* Datei
* SumFehlQ_COD	* Reihe	* WEL	* TSSeq	* AbQuad			* TSSmean_Labor	* Labor.WEL

Abbildung C.16: scan.ZIE für Simulation 10

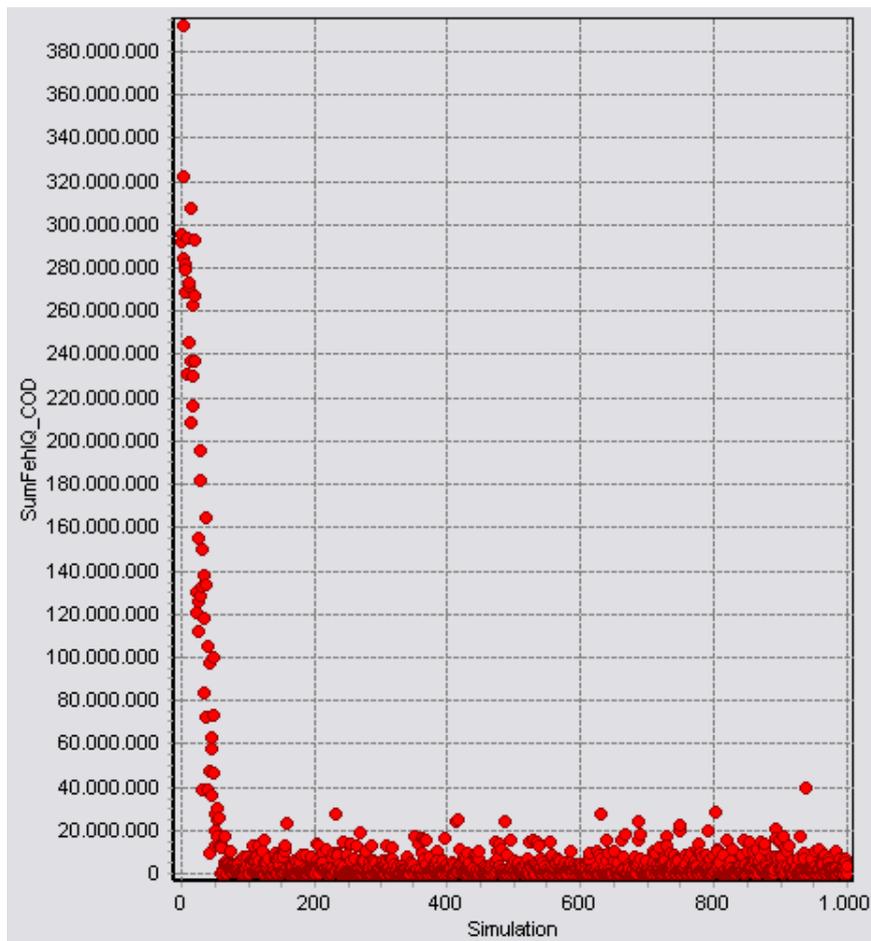


Abbildung C.17: Simulation 10

*Optimierungsparameter
*=====

* Bezeichnung	* Einh.	* Anfangsw.	* Min	* Max	* Beziehung
* TSSeq_w_200_0	-	0.255	-1	1	
* TSSeq_w_202_5	-	0.255	-1	1	
* TSSeq_w_205_0	-	0.255	-1	1	
* TSSeq_w_207_5	-	0.255	-1	1	
* TSSeq_w_210_0	-	0.255	-1	1	
* TSSeq_w_212_5	-	0.255	-1	1	
* TSSeq_w_215_0	-	0.255	-1	1	
* TSSeq_w_217_5	-	0.255	-1	1	
* TSSeq_w_220_0	-	0.255	-1	1	
* TSSeq_w_222_5	-	0.255	-1	1	
* TSSeq_w_225_0	-	0.255	-1	1	
* TSSeq_w_227_5	-	0.255	-1	1	
* TSSeq_w_230_0	-	0.255	-1	1	
* TSSeq_w_232_5	-	0.255	-1	1	
* TSSeq_w_235_0	-	0.255	-1	1	
* TSSeq_w_237_5	-	0.255	-1	1	
* TSSeq_w_240_0	-	0.255	-1	1	
* TSSeq_w_242_5	-	0.255	-1	1	
* TSSeq_w_245_0	-	0.255	-1	1	
* TSSeq_w_247_5	-	0.255	-1	1	
* TSSeq_w_250_0	-	0.255	-1	1	
* TSSeq_w_252_5	-	0.255	-1	1	
* TSSeq_w_255_0	-	0.255	-1	1	
* TSSeq_w_257_5	-	0.255	-1	1	
* TSSeq_w_260_0	-	0.255	-1	1	
* TSSeq_w_262_5	-	0.255	-1	1	
* TSSeq_w_265_0	-	0.255	-1	1	
* TSSeq_w_267_5	-	0.255	-1	1	
* TSSeq_w_270_0	-	0.255	-1	1	
* TSSeq_w_272_5	-	0.255	-1	1	
* TSSeq_w_275_0	-	0.255	-1	1	
* TSSeq_w_277_5	-	0.255	-1	1	
* TSSeq_w_280_0	-	0.255	-1	1	
* TSSeq_w_282_5	-	0.255	-1	1	
* TSSeq_w_285_0	-	0.255	-1	1	
* TSSeq_w_287_5	-	0.255	-1	1	
* TSSeq_w_290_0	-	0.255	-1	1	
* TSSeq_w_292_5	-	0.255	-1	1	
* TSSeq_w_295_0	-	0.255	-1	1	
* TSSeq_w_297_5	-	0.255	-1	1	
* TSSeq_w_300_0	-	0.255	-1	1	
* TSSeq_w_302_5	-	0.255	-1	1	
* TSSeq_w_305_0	-	0.255	-1	1	
* TSSeq_w_307_5	-	0.255	-1	1	
* TSSeq_w_310_0	-	0.255	-1	1	
* TSSeq_w_312_5	-	0.255	-1	1	
* TSSeq_w_315_0	-	0.255	-1	1	
* TSSeq_w_317_5	-	0.255	-1	1	
* TSSeq_w_320_0	-	0.255	-1	1	
* TSSeq_w_322_5	-	0.255	-1	1	
* TSSeq_w_325_0	-	0.255	-1	1	
* TSSeq_w_327_5	-	0.255	-1	1	
* TSSeq_w_330_0	-	0.255	-1	1	
* TSSeq_w_332_5	-	0.255	-1	1	
* TSSeq_w_335_0	-	0.255	-1	1	
* TSSeq_w_337_5	-	0.255	-1	1	
* TSSeq_w_340_0	-	0.255	-1	1	

Tabelle für Ausdruck gekürzt!

TSSeq_w_685_0	-	0.255	-1	1	
TSSeq_w_687_5	-	0.255	-1	1	
TSSeq_w_690_0	-	0.255	-1	1	
TSSeq_w_692_5	-	0.255	-1	1	
TSSeq_w_695_0	-	0.255	-1	1	
TSSeq_w_697_5	-	0.255	-1	1	
TSSeq_w_700_0	-	0.255	-1	1	
TSSeq_w_702_5	-	0.255	-1	1	
TSSeq_w_705_0	-	0.255	-1	1	
TSSeq_w_707_5	-	0.255	-1	1	
TSSeq_w_710_0	-	0.255	-1	1	
TSSeq_w_712_5	-	0.255	-1	1	
TSSeq_w_715_0	-	0.255	-1	1	
TSSeq_w_717_5	-	0.255	-1	1	
TSSeq_w_720_0	-	0.255	-1	1	
TSSeq_w_722_5	-	0.255	-1	1	
TSSeq_w_725_0	-	0.255	-1	1	
TSSeq_w_727_5	-	0.255	-1	1	
TSSeq_w_730_0	-	0.255	-1	1	
* TSSeq_w_732_5	-	0.255	-1	1	
* TSSeq_w_735_0	-	0.255	-1	1	
* TSSeq_w_737_5	-	0.255	-1	1	
* TSSeq_w_740_0	-	0.255	-1	1	
* TSSeq_w_742_5	-	0.255	-1	1	
* TSSeq_w_745_0	-	0.255	-1	1	
* TSSeq_w_747_5	-	0.255	-1	1	
* TSSeq_w_750_0	-	0.255	-1	1	
* TSSeq_k	-	0	0	10	

Abbildung C.18: scan.OPT für Simulation 10

*ModellParameter
*=====

* OptParameter	Bezeichnung	Einh.	Datei	Elem. /o	Zeile	von	bis	Faktor
* TSSeq_w_200_0	TSSeq_w_200_0	-	PAR		3	7	22	1
* TSSeq_w_202_5	TSSeq_w_202_5	-	PAR		4	7	22	1
* TSSeq_w_205_0	TSSeq_w_205_0	-	PAR		5	7	22	1
* TSSeq_w_207_5	TSSeq_w_207_5	-	PAR		6	7	22	1
* TSSeq_w_210_0	TSSeq_w_210_0	-	PAR		7	7	22	1
* TSSeq_w_212_5	TSSeq_w_212_5	-	PAR		8	7	22	1
* TSSeq_w_215_0	TSSeq_w_215_0	-	PAR		9	7	22	1
* TSSeq_w_217_5	TSSeq_w_217_5	-	PAR		10	7	22	1
* TSSeq_w_220_0	TSSeq_w_220_0	-	PAR		11	7	22	1
* TSSeq_w_222_5	TSSeq_w_222_5	-	PAR		12	7	22	1
* TSSeq_w_225_0	TSSeq_w_225_0	-	PAR		13	7	22	1
* TSSeq_w_227_5	TSSeq_w_227_5	-	PAR		14	7	22	1
TSSeq_w_230_0	TSSeq_w_230_0	-	PAR		15	7	22	1
TSSeq_w_232_5	TSSeq_w_232_5	-	PAR		16	7	22	1
TSSeq_w_235_0	TSSeq_w_235_0	-	PAR		17	7	22	1
TSSeq_w_237_5	TSSeq_w_237_5	-	PAR		18	7	22	1
TSSeq_w_240_0	TSSeq_w_240_0	-	PAR		19	7	22	1
TSSeq_w_242_5	TSSeq_w_242_5	-	PAR		20	7	22	1
TSSeq_w_245_0	TSSeq_w_245_0	-	PAR		21	7	22	1
TSSeq_w_247_5	TSSeq_w_247_5	-	PAR		22	7	22	1
TSSeq_w_250_0	TSSeq_w_250_0	-	PAR		23	7	22	1
TSSeq_w_252_5	TSSeq_w_252_5	-	PAR		24	7	22	1
TSSeq_w_255_0	TSSeq_w_255_0	-	PAR		25	7	22	1
TSSeq_w_257_5	TSSeq_w_257_5	-	PAR		26	7	22	1
TSSeq_w_260_0	TSSeq_w_260_0	-	PAR		27	7	22	1
TSSeq_w_262_5	TSSeq_w_262_5	-	PAR		28	7	22	1
TSSeq_w_265_0	TSSeq_w_265_0	-	PAR		29	7	22	1
TSSeq_w_267_5	TSSeq_w_267_5	-	PAR		30	7	22	1
TSSeq_w_270_0	TSSeq_w_270_0	-	PAR		31	7	22	1
TSSeq_w_272_5	TSSeq_w_272_5	-	PAR		32	7	22	1
TSSeq_w_275_0	TSSeq_w_275_0	-	PAR		33	7	22	1
TSSeq_w_277_5	TSSeq_w_277_5	-	PAR		34	7	22	1
TSSeq_w_280_0	TSSeq_w_280_0	-	PAR		35	7	22	1
TSSeq_w_282_5	TSSeq_w_282_5	-	PAR		36	7	22	1
TSSeq_w_285_0	TSSeq_w_285_0	-	PAR		37	7	22	1
TSSeq_w_287_5	TSSeq_w_287_5	-	PAR		38	7	22	1
TSSeq_w_290_0	TSSeq_w_290_0	-	PAR		39	7	22	1
TSSeq_w_292_5	TSSeq_w_292_5	-	PAR		40	7	22	1
TSSeq_w_295_0	TSSeq_w_295_0	-	PAR		41	7	22	1
TSSeq_w_297_5	TSSeq_w_297_5	-	PAR		42	7	22	1
TSSeq_w_300_0	TSSeq_w_300_0	-	PAR		43	7	22	1
TSSeq_w_302_5	TSSeq_w_302_5	-	PAR		44	7	22	1
TSSeq_w_305_0	TSSeq_w_305_0	-	PAR		45	7	22	1
TSSeq_w_307_5	TSSeq_w_307_5	-	PAR		46	7	22	1
TSSeq_w_310_0	TSSeq_w_310_0	-	PAR		47	7	22	1
TSSeq_w_312_5	TSSeq_w_312_5	-	PAR		48	7	22	1
TSSeq_w_315_0	TSSeq_w_315_0	-	PAR		49	7	22	1
TSSeq_w_317_5	TSSeq_w_317_5	-	PAR		50	7	22	1
TSSeq_w_320_0	TSSeq_w_320_0	-	PAR		51	7	22	1
TSSeq_w_322_5	TSSeq_w_322_5	-	PAR		52	7	22	1
TSSeq_w_325_0	TSSeq_w_325_0	-	PAR		53	7	22	1
TSSeq_w_327_5	TSSeq_w_327_5	-	PAR		54	7	22	1
TSSeq_w_330_0	TSSeq_w_330_0	-	PAR		55	7	22	1
TSSeq_w_332_5	TSSeq_w_332_5	-	PAR		56	7	22	1
TSSeq_w_335_0	TSSeq_w_335_0	-	PAR		57	7	22	1
TSSeq_w_337_5	TSSeq_w_337_5	-	PAR		58	7	22	1
TSSeq_w_340_0	TSSeq_w_340_0	-	PAR		59	7	22	1

Tabelle für Ausdruck gekürzt!

TSSeq_w_685_0	TSSeq_w_685_0	-	PAR		197	7	22	1
TSSeq_w_687_5	TSSeq_w_687_5	-	PAR		198	7	22	1
TSSeq_w_690_0	TSSeq_w_690_0	-	PAR		199	7	22	1
TSSeq_w_692_5	TSSeq_w_692_5	-	PAR		200	7	22	1
TSSeq_w_695_0	TSSeq_w_695_0	-	PAR		201	7	22	1
TSSeq_w_697_5	TSSeq_w_697_5	-	PAR		202	7	22	1
TSSeq_w_700_0	TSSeq_w_700_0	-	PAR		203	7	22	1
TSSeq_w_702_5	TSSeq_w_702_5	-	PAR		204	7	22	1
TSSeq_w_705_0	TSSeq_w_705_0	-	PAR		205	7	22	1
TSSeq_w_707_5	TSSeq_w_707_5	-	PAR		206	7	22	1
TSSeq_w_710_0	TSSeq_w_710_0	-	PAR		207	7	22	1
TSSeq_w_712_5	TSSeq_w_712_5	-	PAR		208	7	22	1
TSSeq_w_715_0	TSSeq_w_715_0	-	PAR		209	7	22	1
TSSeq_w_717_5	TSSeq_w_717_5	-	PAR		210	7	22	1
TSSeq_w_720_0	TSSeq_w_720_0	-	PAR		211	7	22	1
TSSeq_w_722_5	TSSeq_w_722_5	-	PAR		212	7	22	1
TSSeq_w_725_0	TSSeq_w_725_0	-	PAR		213	7	22	1
TSSeq_w_727_5	TSSeq_w_727_5	-	PAR		214	7	22	1
TSSeq_w_730_0	TSSeq_w_730_0	-	PAR		215	7	22	1
* TSSeq_w_732_5	TSSeq_w_732_5	-	PAR		216	7	22	1
* TSSeq_w_735_0	TSSeq_w_735_0	-	PAR		217	7	22	1
* TSSeq_w_737_5	TSSeq_w_737_5	-	PAR		218	7	22	1
* TSSeq_w_740_0	TSSeq_w_740_0	-	PAR		229	7	22	1
* TSSeq_w_742_5	TSSeq_w_742_5	-	PAR		220	7	22	1
* TSSeq_w_745_0	TSSeq_w_745_0	-	PAR		221	7	22	1
* TSSeq_w_747_5	TSSeq_w_747_5	-	PAR		222	7	22	1
* TSSeq_w_750_0	TSSeq_w_750_0	-	PAR		223	7	22	1
* TSSeq_k	TSSeq_k	-	PAR		225	7	22	1

Abbildung C.19: scan.MOD für Simulation 10

Absorbance [nm]	TSSeq	NO3-Neq	CODeq	CODfeq
200,0	0	0	0	0
202,5	0	0	0	0
205,0	0	0	0	0
207,5	0	0	0	0
210,0	0	0	0	0
212,5	0	0	0	0
215,0	0	0	0	0
217,5	0	0	0	0
220,0	0	0	0	0
222,5	0	0	0	0
225,0	0	0	0	0
227,5	0	0	0	0
230,0	-0,648078095	0	0	0
232,5	0,0270492	0	0	0
235,0	0,066449434	0	0	0
237,5	0,399488884	0	0	0
240,0	0,660217055	0	0	0
242,5	-0,712235068	0	0	0
245,0	0,703678575	0	0	0
247,5	0,789784777	0	0	0
250,0	-0,995111546	0	0	0
252,5	0,091534484	0	0	0
255,0	-0,151520144	0	0	0
257,5	-0,939110822	0	0	0
260,0	0,18231887	0	0	0
262,5	0,946808828	0	0	0
265,0	-0,188978726	0	0	0
267,5	0,162070745	0	0	0
270,0	0,861554502	0	0	0
272,5	-0,040412903	0	0	0
275,0	0,559772914	0	0	0
277,5	0,2497529	0	0	0
280,0	0,697063843	0	0	0
282,5	-0,264059485	0	0	0
285,0	-0,3604202	0	0	0
287,5	-0,898440005	0	0	0
290,0	0,037243071	0	0	0
292,5	0,162647704	0	0	0
295,0	-0,537609469	0	0	0
297,5	0,218463118	0	0	0
300,0	0,760630457	0	0	0
302,5	0,153242814	0	0	0
305,0	-0,573334282	0	0	0
307,5	0,442906642	0	0	0
310,0	-0,676744014	0	0	0
312,5	0,127293242	0	0	0
315,0	0,792390379	0	0	0
317,5	0,612752922	0	0	0
320,0	-0,313345962	0	0	0
322,5	0,333989045	0	0	0
325,0	0,765526814	0	0	0
327,5	-0,194671739	0	0	0
330,0	-0,207366046	0	0	0
332,5	0,991524425	0	0	0
335,0	-0,545083614	0	0	0
337,5	-0,759639357	0	0	0
340,0	-0,511731264	0	0	0
Tabelle für Ausdruck gekürzt!				
685,0	0,281508935	0	0	0
687,5	-0,143970392	0	0	0
690,0	-0,027974398	0	0	0
692,5	0,397840013	0	0	0
695,0	0,199021648	0	0	0
697,5	0,209673851	0	0	0
700,0	-0,220669959	0	0	0
702,5	0,410184514	0	0	0
705,0	-0,546008763	0	0	0
707,5	0,741811364	0	0	0
710,0	-0,315695592	0	0	0
712,5	-0,485460804	0	0	0
715,0	0,792437891	0	0	0
717,5	-0,710438266	0	0	0
720,0	0,816124292	0	0	0
722,5	-0,153299499	0	0	0
725,0	-0,718251835	0	0	0
727,5	-0,741040684	0	0	0
730,0	0,915343336	0	0	0
732,5	0	0	0	0
735,0	0	0	0	0
737,5	0	0	0	0
740,0	0	0	0	0
742,5	0	0	0	0
745,0	0	0	0	0
747,5	0	0	0	0
750,0	0	0	0	0

Konst	1,8112668812	0	0	0

Abbildung C.20: scan.PAR für Simulation 10

C.6 Simulation 05

```
*Optimierungsziele
*=====
*
```

Bezeichnung	ZielTyp	Datei	SimGröße	ZielFkt	Zielwert		Zielreihe	Datei
					WertTyp	ZielWert		
SumFehlQ_COD	Reihe	WEL	CODeq	AbQuad			CODmean_Labor	Labor.WEL

```
*=====
*
```

Abbildung C.21: scan.ZIE für Simulation 05

```
*Optimierungsparameter
*=====
*
```

Bezeichnung	Einh.	Anfangsw.	Min	Max	Beziehung
CODeq_w	-	0.245	0	1	
CODeq_k	-	0	0	10	

```
*=====
*
```

Abbildung C.22: scan.OPT für Simulation 05

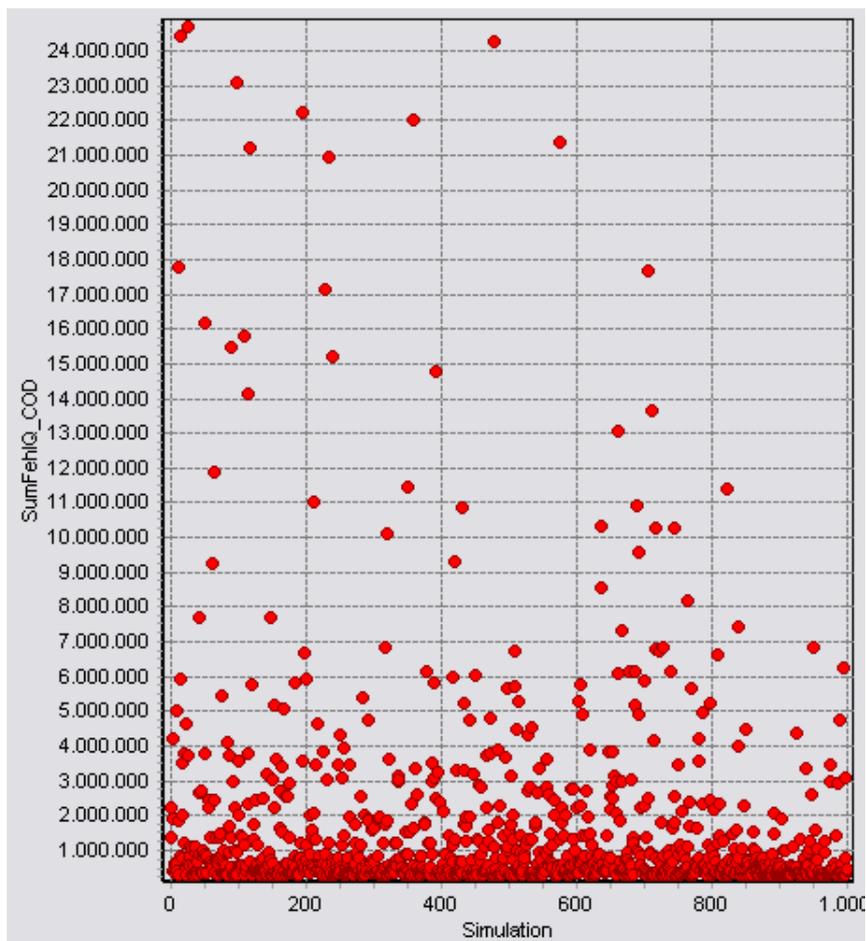


Abbildung C.23: Simulation 05

*ModellParameter

*=====

*

OptParameter	Bezeichnung	Einh.	Datei	Elem. /o	Zeile	von	bis	Faktor
CODEq_w	COD_w_200.0	-	PAR		3	41	56	1
CODEq_w	COD_w_202.5	-	PAR		4	41	56	1
CODEq_w	COD_w_205.0	-	PAR		5	41	56	1
CODEq_w	COD_w_207.5	-	PAR		6	41	56	1
CODEq_w	COD_w_210.0	-	PAR		7	41	56	1
CODEq_w	COD_w_212.5	-	PAR		8	41	56	1
CODEq_w	COD_w_215.0	-	PAR		9	41	56	1
CODEq_w	COD_w_217.5	-	PAR		10	41	56	1
CODEq_w	COD_w_220.0	-	PAR		11	41	56	1
CODEq_w	COD_w_222.5	-	PAR		12	41	56	1
CODEq_w	COD_w_225.0	-	PAR		13	41	56	1
CODEq_w	COD_w_227.5	-	PAR		14	41	56	1
CODEq_w	COD_w_230.0	-	PAR		15	41	56	1
CODEq_w	COD_w_232.5	-	PAR		16	41	56	1
CODEq_w	COD_w_235.0	-	PAR		17	41	56	1
CODEq_w	COD_w_237.5	-	PAR		18	41	56	1
CODEq_w	COD_w_240.0	-	PAR		19	41	56	1
CODEq_w	COD_w_242.5	-	PAR		20	41	56	1
CODEq_w	COD_w_245.0	-	PAR		21	41	56	1
CODEq_w	COD_w_247.5	-	PAR		22	41	56	1
CODEq_w	COD_w_250.0	-	PAR		23	41	56	1
CODEq_w	COD_w_252.5	-	PAR		24	41	56	1
CODEq_w	COD_w_255.0	-	PAR		25	41	56	1
CODEq_w	COD_w_257.5	-	PAR		26	41	56	1
CODEq_w	COD_w_260.0	-	PAR		27	41	56	1
CODEq_w	COD_w_262.5	-	PAR		28	41	56	1
CODEq_w	COD_w_265.0	-	PAR		29	41	56	1
CODEq_w	COD_w_267.5	-	PAR		30	41	56	1
CODEq_w	COD_w_270.0	-	PAR		31	41	56	1
CODEq_w	COD_w_272.5	-	PAR		32	41	56	1
CODEq_w	COD_w_275.0	-	PAR		33	41	56	1
CODEq_w	COD_w_277.5	-	PAR		34	41	56	1
CODEq_w	COD_w_280.0	-	PAR		35	41	56	1
CODEq_w	COD_w_282.5	-	PAR		36	41	56	1
CODEq_w	COD_w_285.0	-	PAR		37	41	56	1
CODEq_w	COD_w_287.5	-	PAR		38	41	56	1
CODEq_w	COD_w_290.0	-	PAR		39	41	56	1
CODEq_w	COD_w_292.5	-	PAR		40	41	56	1
CODEq_w	COD_w_295.0	-	PAR		41	41	56	1
CODEq_w	COD_w_297.5	-	PAR		42	41	56	1
CODEq_w	COD_w_300.0	-	PAR		43	41	56	1
CODEq_w	COD_w_302.5	-	PAR		44	41	56	1
CODEq_w	COD_w_305.0	-	PAR		45	41	56	1
CODEq_w	COD_w_307.5	-	PAR		46	41	56	1
CODEq_w	COD_w_310.0	-	PAR		47	41	56	1
CODEq_w	COD_w_312.5	-	PAR		48	41	56	1
CODEq_w	COD_w_315.0	-	PAR		49	41	56	1
CODEq_w	COD_w_317.5	-	PAR		50	41	56	1
CODEq_w	COD_w_320.0	-	PAR		51	41	56	1
CODEq_w	COD_w_322.5	-	PAR		52	41	56	1
CODEq_w	COD_w_325.0	-	PAR		53	41	56	1
CODEq_w	COD_w_327.5	-	PAR		54	41	56	1
CODEq_w	COD_w_330.0	-	PAR		55	41	56	1
CODEq_w	COD_w_332.5	-	PAR		56	41	56	1
CODEq_w	COD_w_335.0	-	PAR		57	41	56	1
CODEq_w	COD_w_337.5	-	PAR		58	41	56	1
CODEq_w	COD_w_340.0	-	PAR		59	41	56	1

Tabelle für Ausdruck gekürzt!

CODEq_w	COD_w_685.0	-	PAR		197	41	56	1
CODEq_w	COD_w_687.5	-	PAR		198	41	56	1
CODEq_w	COD_w_690.0	-	PAR		199	41	56	1
CODEq_w	COD_w_692.5	-	PAR		200	41	56	1
CODEq_w	COD_w_695.0	-	PAR		201	41	56	1
CODEq_w	COD_w_697.5	-	PAR		202	41	56	1
CODEq_w	COD_w_700.0	-	PAR		203	41	56	1
CODEq_w	COD_w_702.5	-	PAR		204	41	56	1
CODEq_w	COD_w_705.0	-	PAR		205	41	56	1
CODEq_w	COD_w_707.5	-	PAR		206	41	56	1
CODEq_w	COD_w_710.0	-	PAR		207	41	56	1
CODEq_w	COD_w_712.5	-	PAR		208	41	56	1
CODEq_w	COD_w_715.0	-	PAR		209	41	56	1
CODEq_w	COD_w_717.5	-	PAR		210	41	56	1
CODEq_w	COD_w_720.0	-	PAR		211	41	56	1
CODEq_w	COD_w_722.5	-	PAR		212	41	56	1
CODEq_w	COD_w_725.0	-	PAR		213	41	56	1
CODEq_w	COD_w_727.5	-	PAR		214	41	56	1
CODEq_w	COD_w_730.0	-	PAR		215	41	56	1
CODEq_w	COD_w_732.5	-	PAR		216	41	56	1
CODEq_w	COD_w_735.0	-	PAR		217	41	56	1
CODEq_w	COD_w_737.5	-	PAR		218	41	56	1
CODEq_w	COD_w_740.0	-	PAR		229	41	56	1
CODEq_w	COD_w_742.5	-	PAR		220	41	56	1
CODEq_w	COD_w_745.0	-	PAR		221	41	56	1
CODEq_w	COD_w_747.5	-	PAR		222	41	56	1
CODEq_w	COD_w_750.0	-	PAR		223	41	56	1
CODEq_k	CODEq_k	-	PAR		225	41	56	1

Abbildung C.24: scan.MOD für Simulation 05

Absorbance; [nm];	global.cal_influentV01t; TSSeq;	NO3-Neg;	CODEq;	;	CODfeq
200.0;	0;	0;	0;		0
202.5;	0;	0;	0;		0
205.0;	0;	0;	0;		0
207.5;	0;	0;	0;		0
210.0;	0;	0;	0;		0
212.5;	0;	0;	0;		0
215.0;	0;	0;	0;		0
217.5;	0;	0;	0;		0
220.0;	0;	0;	0;		0
222.5;	0;	0;	0;		0
225.0;	0;	0;	0;		0
227.5;	0;	0;	0;		0
230.0;	0;	0;	0;		0
232.5;	0;	0;	0;		0
235.0;	0;	0;	0;		0
237.5;	0;	0;	0;		0
240.0;	0;	0;	0;		0
242.5;	0;	0;	0;		0
245.0;	0;	0;	0;		0
247.5;	0;	0;	0;		0
250.0;	0;	0;0.36593307557532;			0
252.5;	0;	0;0.36593307557532;			0
255.0;	0;	0;0.36593307557532;			0
257.5;	0;	0;0.36593307557532;			0
260.0;	0;	0;0.36593307557532;			0
262.5;	0;	0;0.36593307557532;			0
265.0;	0;	0;0.36593307557532;			0
267.5;	0;	0;0.36593307557532;			0
270.0;	0;	0;0.36593307557532;			0
272.5;	0;	0;0.36593307557532;			0
275.0;	0;	0;0.36593307557532;			0
277.5;	0;	0;0.36593307557532;			0
280.0;	0;	0;	0;		0
282.5;	0;	0;	0;		0
285.0;	0;	0;	0;		0
287.5;	0;	0;	0;		0
290.0;	0;	0;	0;		0
292.5;	0;	0;	0;		0

Tabelle für Ausdruck gekürzt!

690.0;	0;	0;	0;		0
692.5;	0;	0;	0;		0
695.0;	0;	0;	0;		0
697.5;	0;	0;	0;		0
700.0;	0;	0;	0;		0
702.5;	0;	0;	0;		0
705.0;	0;	0;	0;		0
707.5;	0;	0;	0;		0
710.0;	0;	0;	0;		0
712.5;	0;	0;	0;		0
715.0;	0;	0;	0;		0
717.5;	0;	0;	0;		0
720.0;	0;	0;	0;		0
722.5;	0;	0;	0;		0
725.0;	0;	0;	0;		0
727.5;	0;	0;	0;		0
730.0;	0;	0;	0;		0
732.5;	0;	0;	0;		0
735.0;	0;	0;	0;		0
737.5;	0;	0;	0;		0
740.0;	0;	0;	0;		0
742.5;	0;	0;	0;		0
745.0;	0;	0;	0;		0
747.5;	0;	0;	0;		0
750.0;	0;	0;	0;		0

Konst; 0; 0;0.00157178790104; 0

Abbildung C.25: scan.PAR für Simulation 05

C.7 Simulation 06

```
*Optimierungsziele
*=====
*
```

Bezeichnung	ZielTyp	Datei	SimGröße	ZielFkt	Zielwert		Zielreihe	
					WertTyp	ZielWert	ZielGröße	Datei
SumFehlQ_COD	Reihe	WEL	TSSeq	AbQuad			TSSmean_Labor	Labor.WEL

```
*-----*
```

Abbildung C.26: scan.ZIE für Simulation 06

```
*Optimierungsparameter
*=====
*
```

Bezeichnung	Einh.	Anfangsw.	Min	Max	Beziehung
TSSeq_w	-	0.255	0	1	
TSSeq_k	-	0	0	10	

```
*-----*
```

Abbildung C.27: scan.OPT für Simulation 06

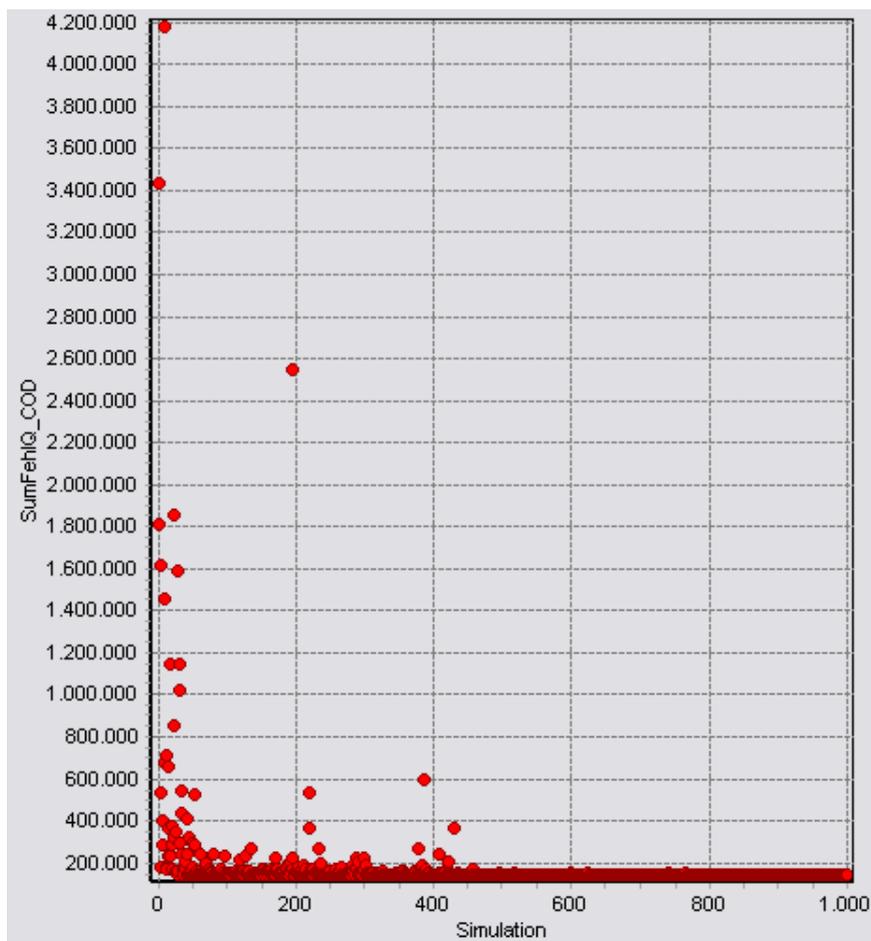


Abbildung C.28: Simulation 06

```
*Modellparameter
*=====
*
* |-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
* | OptParameter | Bezeichnung | Einh. | Datei | Elem. /o | Zeile | von | bis | Faktor |
* |-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
* | TSSeq_w | TSS_w_200.0 | - | PAR | | 3 | 7 | 22 | 1 |
* | TSSeq_w | TSS_w_202.5 | - | PAR | | 4 | 7 | 22 | 1 |
* | TSSeq_w | TSS_w_205.0 | - | PAR | | 5 | 7 | 22 | 1 |
```

Tabelle für Ausdruck gekürzt!

```
* |-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
* | TSSeq_w | TSS_w_585.0 | - | PAR | | 157 | 7 | 22 | 1 |
* | TSSeq_w | TSS_w_587.5 | - | PAR | | 158 | 7 | 22 | 1 |
* | TSSeq_w | TSS_w_590.0 | - | PAR | | 159 | 7 | 22 | 1 |
* | TSSeq_w | TSS_w_592.5 | - | PAR | | 160 | 7 | 22 | 1 |
* | TSSeq_w | TSS_w_595.0 | - | PAR | | 161 | 7 | 22 | 1 |
* | TSSeq_w | TSS_w_597.5 | - | PAR | | 162 | 7 | 22 | 1 |
* | TSSeq_w | TSS_w_600.0 | - | PAR | | 163 | 7 | 22 | 1 |
* | TSSeq_w | TSS_w_602.5 | - | PAR | | 164 | 7 | 22 | 1 |
* | TSSeq_w | TSS_w_605.0 | - | PAR | | 165 | 7 | 22 | 1 |
* | TSSeq_w | TSS_w_607.5 | - | PAR | | 166 | 7 | 22 | 1 |
* | TSSeq_w | TSS_w_610.0 | - | PAR | | 167 | 7 | 22 | 1 |
* | TSSeq_w | TSS_w_612.5 | - | PAR | | 168 | 7 | 22 | 1 |
* | TSSeq_w | TSS_w_615.0 | - | PAR | | 169 | 7 | 22 | 1 |
* | TSSeq_w | TSS_w_617.5 | - | PAR | | 170 | 7 | 22 | 1 |
* | TSSeq_w | TSS_w_620.0 | - | PAR | | 171 | 7 | 22 | 1 |
* | TSSeq_w | TSS_w_622.5 | - | PAR | | 172 | 7 | 22 | 1 |
* | TSSeq_w | TSS_w_625.0 | - | PAR | | 173 | 7 | 22 | 1 |
* | TSSeq_w | TSS_w_627.5 | - | PAR | | 174 | 7 | 22 | 1 |
* | TSSeq_w | TSS_w_630.0 | - | PAR | | 175 | 7 | 22 | 1 |
* | TSSeq_w | TSS_w_632.5 | - | PAR | | 176 | 7 | 22 | 1 |
* | TSSeq_w | TSS_w_635.0 | - | PAR | | 177 | 7 | 22 | 1 |
* | TSSeq_w | TSS_w_637.5 | - | PAR | | 178 | 7 | 22 | 1 |
* | TSSeq_w | TSS_w_640.0 | - | PAR | | 179 | 7 | 22 | 1 |
* | TSSeq_w | TSS_w_642.5 | - | PAR | | 180 | 7 | 22 | 1 |
* | TSSeq_w | TSS_w_645.0 | - | PAR | | 181 | 7 | 22 | 1 |
* | TSSeq_w | TSS_w_647.5 | - | PAR | | 182 | 7 | 22 | 1 |
* | TSSeq_w | TSS_w_650.0 | - | PAR | | 183 | 7 | 22 | 1 |
* | TSSeq_w | TSS_w_652.5 | - | PAR | | 184 | 7 | 22 | 1 |
* | TSSeq_w | TSS_w_655.0 | - | PAR | | 185 | 7 | 22 | 1 |
* | TSSeq_w | TSS_w_657.5 | - | PAR | | 186 | 7 | 22 | 1 |
* | TSSeq_w | TSS_w_660.0 | - | PAR | | 187 | 7 | 22 | 1 |
* | TSSeq_w | TSS_w_662.5 | - | PAR | | 188 | 7 | 22 | 1 |
* | TSSeq_w | TSS_w_665.0 | - | PAR | | 189 | 7 | 22 | 1 |
* | TSSeq_w | TSS_w_667.5 | - | PAR | | 190 | 7 | 22 | 1 |
* | TSSeq_w | TSS_w_670.0 | - | PAR | | 191 | 7 | 22 | 1 |
* | TSSeq_w | TSS_w_672.5 | - | PAR | | 192 | 7 | 22 | 1 |
* | TSSeq_w | TSS_w_675.0 | - | PAR | | 193 | 7 | 22 | 1 |
* | TSSeq_w | TSS_w_677.5 | - | PAR | | 194 | 7 | 22 | 1 |
* | TSSeq_w | TSS_w_680.0 | - | PAR | | 195 | 7 | 22 | 1 |
* | TSSeq_w | TSS_w_682.5 | - | PAR | | 196 | 7 | 22 | 1 |
* | TSSeq_w | TSS_w_685.0 | - | PAR | | 197 | 7 | 22 | 1 |
* | TSSeq_w | TSS_w_687.5 | - | PAR | | 198 | 7 | 22 | 1 |
* | TSSeq_w | TSS_w_690.0 | - | PAR | | 199 | 7 | 22 | 1 |
* | TSSeq_w | TSS_w_692.5 | - | PAR | | 200 | 7 | 22 | 1 |
* | TSSeq_w | TSS_w_695.0 | - | PAR | | 201 | 7 | 22 | 1 |
* | TSSeq_w | TSS_w_697.5 | - | PAR | | 202 | 7 | 22 | 1 |
* | TSSeq_w | TSS_w_700.0 | - | PAR | | 203 | 7 | 22 | 1 |
* | TSSeq_w | TSS_w_702.5 | - | PAR | | 204 | 7 | 22 | 1 |
* | TSSeq_w | TSS_w_705.0 | - | PAR | | 205 | 7 | 22 | 1 |
* | TSSeq_w | TSS_w_707.5 | - | PAR | | 206 | 7 | 22 | 1 |
* | TSSeq_w | TSS_w_710.0 | - | PAR | | 207 | 7 | 22 | 1 |
* | TSSeq_w | TSS_w_712.5 | - | PAR | | 208 | 7 | 22 | 1 |
* | TSSeq_w | TSS_w_715.0 | - | PAR | | 209 | 7 | 22 | 1 |
* | TSSeq_w | TSS_w_717.5 | - | PAR | | 210 | 7 | 22 | 1 |
* | TSSeq_w | TSS_w_720.0 | - | PAR | | 211 | 7 | 22 | 1 |
* | TSSeq_w | TSS_w_722.5 | - | PAR | | 212 | 7 | 22 | 1 |
* | TSSeq_w | TSS_w_725.0 | - | PAR | | 213 | 7 | 22 | 1 |
* | TSSeq_w | TSS_w_727.5 | - | PAR | | 214 | 7 | 22 | 1 |
* | TSSeq_w | TSS_w_730.0 | - | PAR | | 215 | 7 | 22 | 1 |
* | TSSeq_w | TSS_w_732.5 | - | PAR | | 216 | 7 | 22 | 1 |
* | TSSeq_w | TSS_w_735.0 | - | PAR | | 217 | 7 | 22 | 1 |
* | TSSeq_w | TSS_w_737.5 | - | PAR | | 218 | 7 | 22 | 1 |
* | TSSeq_w | TSS_w_740.0 | - | PAR | | 219 | 7 | 22 | 1 |
* | TSSeq_w | TSS_w_742.5 | - | PAR | | 220 | 7 | 22 | 1 |
* | TSSeq_w | TSS_w_745.0 | - | PAR | | 221 | 7 | 22 | 1 |
* | TSSeq_w | TSS_w_747.5 | - | PAR | | 222 | 7 | 22 | 1 |
* | TSSeq_w | TSS_w_750.0 | - | PAR | | 223 | 7 | 22 | 1 |
* |-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
* | TSSeq_k | TSSeq_k | - | PAR | | 225 | 7 | 22 | 1 |
* |-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
```

Abbildung C.29: scan.MOD für Simulation 06

Absorbance;	global.cal_influentV01t;	;		
[nm];	TSSeq;	NO3-Neg;	CODeq;	CODfeq
200.0;	0;	0;	0;	0
202.5;	0;	0;	0;	0
205.0;	0;	0;	0;	0
207.5;	0;	0;	0;	0
210.0;	0;	0;	0;	0
212.5;	0;	0;	0;	0
215.0;	0;	0;	0;	0
217.5;	0;	0;	0;	0
220.0;	0;	0;	0;	0
222.5;	0;	0;	0;	0
225.0;	0;	0;	0;	0
227.5;	0;	0;	0;	0
230.0;	0;	0;	0;	0
232.5;	0;	0;	0;	0
235.0;	0;	0;	0;	0
237.5;	0;	0;	0;	0
240.0;	0;	0;	0;	0
242.5;	0;	0;	0;	0
245.0;	0;	0;	0;	0
247.5;	0;	0;	0;	0
250.0;	0;	0;	0;	0
252.5;	0;	0;	0;	0
255.0;	0;	0;	0;	0
257.5;	0;	0;	0;	0
260.0;	0;	0;	0;	0
262.5;	0;	0;	0;	0
265.0;	0;	0;	0;	0
267.5;	0;	0;	0;	0
270.0;	0;	0;	0;	0

Tabelle für Ausdruck gekürzt!

587.5;	0;	0;	0;	0
590.0;	0;	0;	0;	0
592.5;	0;	0;	0;	0
595.0;	0;	0;	0;	0
597.5;	0;	0;	0;	0
600.0;0.26855073888889;	0;	0;	0;	0
602.5;0.26855073888889;	0;	0;	0;	0
605.0;0.26855073888889;	0;	0;	0;	0
607.5;0.26855073888889;	0;	0;	0;	0
610.0;0.26855073888889;	0;	0;	0;	0
612.5;0.26855073888889;	0;	0;	0;	0
615.0;0.26855073888889;	0;	0;	0;	0
617.5;0.26855073888889;	0;	0;	0;	0
620.0;0.26855073888889;	0;	0;	0;	0
622.5;0.26855073888889;	0;	0;	0;	0
625.0;0.26855073888889;	0;	0;	0;	0
627.5;0.26855073888889;	0;	0;	0;	0
630.0;0.26855073888889;	0;	0;	0;	0
632.5;0.26855073888889;	0;	0;	0;	0
635.0;0.26855073888889;	0;	0;	0;	0
637.5;0.26855073888889;	0;	0;	0;	0
640.0;0.26855073888889;	0;	0;	0;	0
642.5;0.26855073888889;	0;	0;	0;	0
645.0;0.26855073888889;	0;	0;	0;	0
647.5;0.26855073888889;	0;	0;	0;	0
650.0;	0;	0;	0;	0
652.5;	0;	0;	0;	0
655.0;	0;	0;	0;	0
657.5;	0;	0;	0;	0
660.0;	0;	0;	0;	0
662.5;	0;	0;	0;	0
665.0;	0;	0;	0;	0
667.5;	0;	0;	0;	0
670.0;	0;	0;	0;	0
672.5;	0;	0;	0;	0
675.0;	0;	0;	0;	0
677.5;	0;	0;	0;	0
680.0;	0;	0;	0;	0
682.5;	0;	0;	0;	0
685.0;	0;	0;	0;	0
687.5;	0;	0;	0;	0
690.0;	0;	0;	0;	0
692.5;	0;	0;	0;	0
695.0;	0;	0;	0;	0
697.5;	0;	0;	0;	0
700.0;	0;	0;	0;	0
702.5;	0;	0;	0;	0
705.0;	0;	0;	0;	0
707.5;	0;	0;	0;	0
710.0;	0;	0;	0;	0
712.5;	0;	0;	0;	0
715.0;	0;	0;	0;	0
717.5;	0;	0;	0;	0
720.0;	0;	0;	0;	0
722.5;	0;	0;	0;	0
725.0;	0;	0;	0;	0
727.5;	0;	0;	0;	0
730.0;	0;	0;	0;	0
732.5;	0;	0;	0;	0
735.0;	0;	0;	0;	0
737.5;	0;	0;	0;	0
740.0;	0;	0;	0;	0
742.5;	0;	0;	0;	0
745.0;	0;	0;	0;	0
747.5;	0;	0;	0;	0
750.0;	0;	0;	0;	0

Konst;0.01209898340236;	0;	0;	0;	0

Abbildung C.30: scan.PAR für Simulation 06

D Validerung der Simulationen

Mischwasserereignis	ID	TSS_1 (Labor) [mg/l]	TSS_2 (Labor) [mg/l]	TSS_3 (Labor) [mg/l]	TSS_mean (Labor) [mg/l]	(Q _c -Q _{min}) ² [mg/l]	TSS INFLUENZT [mg/l]	(Q _c -Q ₀) ² [mg/l]	TSS (EVO) 14-E1 [mg/l]	TSS (EVO) 18-E2 [mg/l]	(Q _c -Q ₀) ² [mg/l]	TSS (EVO) 22-E3 [mg/l]	(Q _c -Q ₀) ² [mg/l]	TSS (EVO) 26-E4 [mg/l]	(Q _c -Q ₀) ² [mg/l]	TSS (EVO) 32-E5 [mg/l]	(Q _c -Q ₀) ² [mg/l]	TSS (EVO) 02 [mg/l]	(Q _c -Q ₀) ² [mg/l]	TSS (EVO) 04 [mg/l]	(Q _c -Q ₀) ² [mg/l]	TSS (EVO) Ba [mg/l]	(Q _c -Q ₀) ² [mg/l]	TSS (EVO) 10 [mg/l]	(Q _c -Q ₀) ² [mg/l]			
01 25.09.2008	3	296	304	308	303	16586	596	86221	350	2200	255	233	4875	275	778	181	14780	276	710	278	625	758	20251	360	3265			
	4	402	404	426	411	56068	333	6094	446	1248	325	7363	12899	351	3193	231	32259	352	3416	354	3193	936	20301	424	174			
	5	460	474	524	486	97419	348	19044	467	376	340	21354	311	30688	367	14217	242	59665	368	138655	370	133668	936	20301	411	5578		
	6	462	476	486	475	90472	329	2190	441	1110	321	23469	294	32643	347	16321	229	60525	348	15949	350	15949	882	165845	379	9141		
	7	720	720	758	733	312242	537	38235	720	261	524	43360	480	64027	566	27799	323	129240	568	26900	572	25963	1380	419657	576	24685		
	8	204	212	216	211	1535	197	139	264	283	192	346	176	1227	207	11	137	5486	208	209	7	209	3	511	90033	216	25	
	9	126	142	148	139	1240	174	1241	233	8930	170	970	155	227	183	1990	121	320	184	2049	185	2107	442	92283	183	1928		
	10	98	102	110	103	4977	503	159813	192	7898	140	1342	128	679	151	2279	100	14	152	2334	152	2376	366	68915	151	2296		
02 25.09.2008	11	116	124	124	121	2761	139	316	187	4249	118	124	8	147	639	97	611	147	668	148	690	361	57511	153	971			
	12	138	144	162	148	670	147	1	197	2438	144	18	131	274	155	51	102	2094	156	60	156	67	393	59883	169	438		
	13	186	194	196	192	328	171	424	230	1481	167	606	153	181	129	119	5321	181	113	182	97	447	65062	187	26			
	14	168	178	180	175	2	166	166	95	222	2190	162	184	148	750	175	1	115	3632	175	184	0	422	60812	172	12		
	15	146	150	160	152	479	142	102	190	1463	139	181	127	640	150	6	99	2857	150	4	204	2	359	42818	146	42		
	16	120	208	212	180	37	191	128	257	5869	187	47	171	83	202	471	133	2216	203	514	204	558	540	129352	243	4027		
	17	186	188	190	188	199	169	380	226	1438	165	551	150	1408	178	109	117	5037	178	91	179	78	476	82815	215	738		
	19	76	96	100	91	6925	159	4615	213	14886	155	4124	142	2599	167	5852	110	380	168	5991	169	6104	454	132311	208	13729		
04 21.11.2008	20	218	222	234	225	2579	197	793	264	1510	192	1072	176	2415	207	307	137	7772	208	277	209	257	511	81743	213	136		
	21	120	138	204	154	395	149	23	200	2121	146	69	133	431	157	11	104	2538	158	15	158	17	389	55152	163	83		
	22	80	100	150	110	4081	133	529	173	4022	126	267	116	31	136	696	90	405	137	790	137	748	341	53255	144	1125		
	23	86	92	102	93	6488	203	12093	162	4754	118	617	108	217	128	1210	84	86	128	1218	128	1218	330	56210	145	2638		
	24	134	144	152	143	933	150	43	201	3328	146	9	134	89	158	215	104	1537	159	237	159	250	409	70837	179	1282		
	26	286	324	326	312	19077	287	620	385	5332	280	986	256	3084	303	88	199	12664	304	63	306	42	768	207713	324	154		
	27	372	392	460	408	54812	351	3215	471	3979	343	4208	314	8873	370	1422	244	26878	372	1287	374	1164	922	264172	383	633		
	28	70	74	74	73	10244	146	5363	196	15133	143	4877	130	3324	154	272	6584	101	823	155	155	155	6800	412	115125	184	12375	
06 06.03.2009	29	190	202	218	203	867	258	2945	345	2229	230	2329	230	716	272	4649	179	523	273	4799	273	4898	605	161627	218	208		
	30	138	150	150	146	777	228	6659	305	25388	222	5817	203	3280	240	8813	158	146	241	9002	242	9002	242	9129	541	155809	196	2485
	31	228	232	246	235	3776	293	3279	392	24680	286	2550	261	680	308	5348	203	1026	310	5543	311	5692	683	200196	241	34		
	32	160	164	172	165	73	244	6126	327	26027	238	5269	218	2730	257	8360	169	15	258	8543	258	8625	560	155977	193	790		
	34	166	166	172	168	35	218	2540	293	15602	213	2085	195	734	230	3873	152	265	231	3998	232	4079	503	112215	174	36		
	35	134	138	148	140	1148	203	3944	273	17577	199	3425	182	1727	214	5514	141	215	5637	216	5705	216	4079	503	112215	164	590	
	36	92	100	102	98	5758	186	7691	249	22836	181	166	166	4613	196	9567	129	964	197	9718	197	9718	197	9718	432	111623	151	2833
	37	60	62	64	62	12517	185	15178	228	27405	166	10757	152	8020	179	13655	119	3121	180	13834	180	13834	396	111729	139	5881		
07 12.05.2009	2	84	84	92	87	7606	137	2544	184	9443	134	2229	122	1279	145	3345	95	73	145	3403	145	3393	348	68080	139	2725		
	3	74	82	88	81	8565	150	4770	202	14481	147	4295	134	2807	159	5957	104	535	159	6048	159	6048	383	90969	153	5184		
	4	62	64	64	63	12221	128	4130	171	11631	125	3760	114	2567	135	5072	89	642	135	5123	135	5126	330	71102	135	5104		
	5	66	72	76	71	10516	107	1251	143	5159	104	1083	95	576	113	1697	74	8	113	1728	113	1717	277	42250	112	1657		
	9	160	170	172	164	98	479	99225	642	228307	468	92117	428	69457	504	115931	333	28399	505	116613	506	116777	947	613430	261	9440		
	11	160	170	204	178	17	223	2025	299	14555	218	1561	199	438	235	3220	355	543	235	3259	235	3259	235	3259	465	82573	140	1419
	12	142	146	156	148	670	280	17424	375	51601	273	15688	250	10383	295	21575	194	2149	295	21668	295	21668	295	21668	555	165595	155	48
	13	230	238	246	238	4111	1296	274	1296	307	16618	267	855	244	41	288	2340	190	2296	289	289	289	289	289	581	117390	180	3419
08 16.05.2009	14	288	296	306	297	15076	368	5088	494	38956	360	3993	329	1052	388	8402	256	1658	389	8596	389	8596	791	244044	248	2391		
	15	98	108	110	105	4699	225	14320	302	38652	220	13127	201	9173	237	17423	156	2609	238	17543	238	17543	238	17543	481	141348	151	2112
	16	84	106	200	130	1925	177	11423	237	11423	173	1808	158	771	186	3158	123	53	186	3189	186	3173	381	63125	122	58		
	17	28	40	48	39	18283	165	15960	221	32320	161	14945	147	11771	174	18228	114	5744	174	18325	174	18325	367	107959	124	7254		
	18	30	40	40	37	18828	166	16727	222	34529	162	15716	148	12436	175	19103	115	6175	175	19176	175	19086	373	113064	128	8353		
	19	60	62	62	61	12667	190	16555	254	37174	185	15315	169	11650	200	19162	132	4944	200	19271	200	19246	404	146776	162	10054		
	20	16	20	36	24	22464	171	21609																				

**E „Assessment of UV/VIS-spectrometry performance
in combined sewer monitoring under wet weather
conditions“ [Gamerith et al., 2011]**

Submitted for the 12th International Conference on Urban Drainage, Porto Alegre/Brazil, 10-15 September 2011

Assessment of UV/VIS-spectrometry performance in combined sewer monitoring under wet weather conditions

Gamerith V.^{1*}, Steger B.¹, Hochedlinger M.² and Gruber G.¹

¹Graz University of Technology, Institute of Urban Water Management and Landscape Water Engineering, Stremayrgasse 10/1, A-8010 Graz, Austria

²Linz AG – Wastewater, Wiener Straße 151, A-4021 Linz, and Urban Technologies, University of Applied Sciences FH Joanneum, Werk-VI-Straße 46, A-8605 Kapfenberg, Austria

*Corresponding author, e-mail gamerith@sww.tugraz.at

ABSTRACT

Ultraviolet-visible (UV/VIS) spectrometry allows deriving continuous high resolution data in-situ on several waste water compounds. However, a correlation between absorption and the target parameter has to be defined and especially the site and event-specific *wastewater matrix* impacts on the derived parameters. The aim of this study was to estimate the reliability of in-situ measurements in combined sewers during highly dynamic wet-weather conditions where important variations in concentrations as well as in the wastewater matrix are encountered. Pollutant concentrations for chemical oxygen demand and total suspended solids were assessed by i) an in-situ UV/VIS spectrometer and ii) manual sampling and lab analysis. Based on this analysis uncertainties when using a predefined, *global calibration* were estimated and the effect of local calibration by simple regression and coupling with a global optimiser was assessed. It was shown that the *global calibration* provided by the manufacturer lead to a percentage error of up to 50% compared to conventionally obtained composite samples. With local calibration on single events, these events could be fitted satisfactorily. Validation on other events, however, resulted in higher errors than using the global calibration. Errors obtained with a calibration on all available data points were in the order of magnitude of 25% to 30%.

KEYWORDS

online monitoring; pollutant concentrations; sensor calibration, urban wastewater; UV/VIS spectrometry; wet weather flow.

INTRODUCTION

Assessing pollutant concentrations in combined sewers by ultraviolet-visible (UV/VIS) spectrometry shows a number of advantages compared to traditional sampling methods. Continuous high resolution data on several waste water compounds can be derived at relatively low costs compared with automatic sampling and lab analysis. However, a correlation between absorption and the target parameter has to be defined. Especially the site specific wastewater composition (*wastewater matrix*) impacts on the derived parameters. Several studies discuss the issue of probe calibration and highlight the importance of adaption to the local wastewater matrix, e.g. Gruber *et al.* (2006), Rieger *et al.* (2006) or Torres and Bertrand-Krajewski (2008). Winkler *et al.* (2008) discuss the uncertainties in UV/VIS measurements based on lab measurements for raw wastewater samples and conclude that the device is comparable robust if the matrixspecific relationship between measured absorption and target parameter concentration is determined by a suitable correlation model.

The main goal of this study was to estimate the reliability of in-situ measurements in combined sewers during highly dynamic wet-weather conditions, where important variations of measured pollutant concentrations as well as event-specific changes in the wastewater matrix are encountered. To address this question water quality was analysed by i) an in-situ UV/VIS spectrometer installed directly in the sewer system and ii) manual sampling with a peristaltic-

operated sampler at the same location and corresponding time stamps with subsequent standardised lab analysis. All samples were analysed on chemical oxygen demand (COD) and total suspended solids (TSS).

This paper focuses on the discussion of the global probe calibration provided by the manufacturer and the effect of local calibration when using samples from single storm events for calibration: It is shown that for the study data global calibration lead to a percentage error of up to 50% with systematic behaviour compared to conventionally obtained composite samples. With local calibration, single events could be well fit. Validation on other events, however, showed significantly higher errors than using the global calibration. Using all available data lead to better results than the global calibration. However, as validation of this calibration is still lacking the results have to be interpreted with caution. For operation, caution is advised when calibrating the probe locally to samples from one single rainfall event, as not all possible matrix effects can be assessed. This might lead to higher overall errors than using the provided global calibration. Especially for future applications as e.g. real-time control based on pollution fluxes or concentrations, information on the reliability and accuracy of such measurements is crucial.

METHODS

Sensor and Measurement Setup

All samples were taken at the *Graz Sewer R05* measurement station located at a combined sewer overflow (CSO) at the outlet of the urban catchment *Graz West R05* in Graz, Austria. The catchment with its 19 500 inhabitants is drained by a combined system and covers approximately 4.6 km² wherein 1.3 km² are impervious. The catchment and the measurement station are exhaustively described e.g. in Gruber *et al.* (2005) and Gamerith *et al.* (2011). The UV/VIS probe used in this study is a spectro::lyzers from the company s::can. Based on the measured absorptions in different wavelength ranges, so called equivalent concentrations can be calculated for i) organic matter as e.g. COD_{eq} and total organic carbon, ii) TSS_{eq} and iii) NO_{x,eq}. A detailed description of the sensor can be found e.g. in Langergraber *et al.* (2003). The target parameter concentration is calculated by Equation 1. Different subsets of wavelengths i are used for the different compounds.

$$C_{eq} = \sum_{i=1}^n w_i \cdot A_i + K \quad \text{Equation 1}$$

with C_{eq} ... equivalent concentration (mg/L); w_i ... factor for wavelength i ;
 A_i ... measured absorption for wavelength i (1/m) and K ... offset

The in-situ spectrometer is installed in a floating pontoon, directly in the sewer at a CSO. Reference samples were collected close to the UV/VIS probe by an automatic peristaltic-operated sampler. One sample corresponds to a composite sample over the filling time period of one sampler bottle which takes between of 3 and 5 minutes. Over the sampling duration, at least three absorption spectra were recorded by the in-situ UV/VIS spectrometer. All recorded spectra were analysed manually on erroneous recordings and then averaged for calculating the derived water quality parameters.

The manually taken samples were analysed in the laboratory on COD and TSS as soon as possible after the site sampling to reduce and prevent changes in the wastewater matrix. Therefore the samples were cooled and transported about 1.5 km to the lab and homogenized in the lab with an *Ultraturrax*. COD was evaluated with a *Lange COD cuvette test*. TSS were determined by filtering of 50 ml homogenized samples at 8 bar, subsequent drying at 105° C and weighing. All samples were tripled to estimate the lab analysis uncertainty.

In total 36 samples from 6 storm events as shown in Table 1 were obtained and used for probe calibration. Measured concentration for TSS range from about 60 to 730 mg/L, with a median of 153 mg/L. COD concentrations are wider spread, ranging from about 150 to 1400 mg/L, with a median value of 310 mg/L.

Table 1: Events and number of samples for UV/VIS probe calibration

event ID	sampled IDs	ID range	date	first sample	last sample
-	#	-	yyyy-mm-dd	hh:mm	hh:mm
1	5	1 to 5	2008-09-25	14:33	15:00
2	8	6 to 13	2008-09-25	18:48	19:52
3	3	14 to 16	2008-11-13	15:54	16:50
4	8	17 to 24	2008-11-21	18:28	19:39
5	8	25 to 32	2008-12-01	11:39	12:30
6	4	33 to 36	2009-03-06	10:07	11:06

Probe calibration procedure

Local probe calibration was carried out after validation of the recorded raw spectra by i) simple regression between mean lab concentration values and UV/VIS values obtained from a *global calibration* provided by the manufacturer and ii) identification of the factors w_i and offset K given in Equation 1 by an optimiser suited for automated calibration.

The application of regression methods is a practical approach that can also be applied easily by end-users who do not have access to the measured absorption spectra. A linear and a non-linear regression were performed in the software [R].

The optimiser was used for local probe calibration in order to compare calibration on single events, using different sets of wavelengths etc. It is a global optimiser based on evolutionary strategies and allows multi-objective optimisation. It was developed by Muschalla (2006) and has so far been successfully applied in calibration studies e.g. by Muschalla (2008) and Gamerith *et al.* (accepted). It is part of the optimisation framework BlueM.OPT (Bach *et al.*, 2009) developed at TU Darmstadt. A class for UV/VIS probe calibration was implemented in the BlueM.OPT framework recently (Gamerith, 2011).

One can argue that regression methods as e.g. discussed in Bertrand-Krajewski *et al.* (2000) are better apt for probe calibration than global optimisation algorithms. An intensive discussion on the application of regression methods in UV/VIS probe calibration is given in Hochedlinger (2005). The optimiser was chosen mostly due to its flexibility as i) it allows minimising several objective functions, ii) it is flexible to run for different sets of parameters (e.g. wavelengths, factors, offset) and iii) allows simple grouping of parameters. Provided a sufficient number of iterations, the algorithm showed to perform equally well to regression methods. In this study, different sets of wavelengths i and weighing factors w_i were used in local probe calibration. Calibration was done separately for each event and against all the available data to evaluate the impact of the calibration data set on the probe calibration uncertainties. In total, 32 optimisation runs were performed where the following combinations were investigated:

- Variation of the wavelength ranges: i) Wavelength ranges as proposed by the manufacturer for COD and TSS and ii) the whole range of available wavelengths.
- Variation of the weighing factors w_i : i) grouped weighing factor, constant over all considered wavelengths and ii) variable weighing factors for each considered wavelength. In addition different parameter ranges for w_i were tested.

In the following, only results for grouped factors are presented, as variable factors can lead to over-parameterisation. The used ranges for the wavelengths and the factor values are not stated here as they are classified information from the manufacturer of the probe. Details on the optimisation runs are given in Steger (in preparation). Due to limited space and the higher errors in lab analysis for TSS, in this contribution results are presented for COD only. The general behaviour discussed below, however, is valid for both COD and TSS.

RESULTS AND DISCUSSION

UV/VIS spectra analysis and validation

As already identified in Hochedlinger (2005), validation of the raw spectra is crucial in order to obtain viable results. As stated above, one sample ID from the UV/VIS probe is composed of three recorded spectra that are then averaged. Figure 1 shows an example for the impact of an erroneous measurement. It shows three recorded absorption spectra and the calculated averaged spectrum for ID3. The 2nd measured absorption spectrum can be identified as erroneous, leading to strong influence on the averaged spectrum that is then used for calculating the derived concentration value. All 36 IDs were analysed and all erroneous spectra were removed manually.

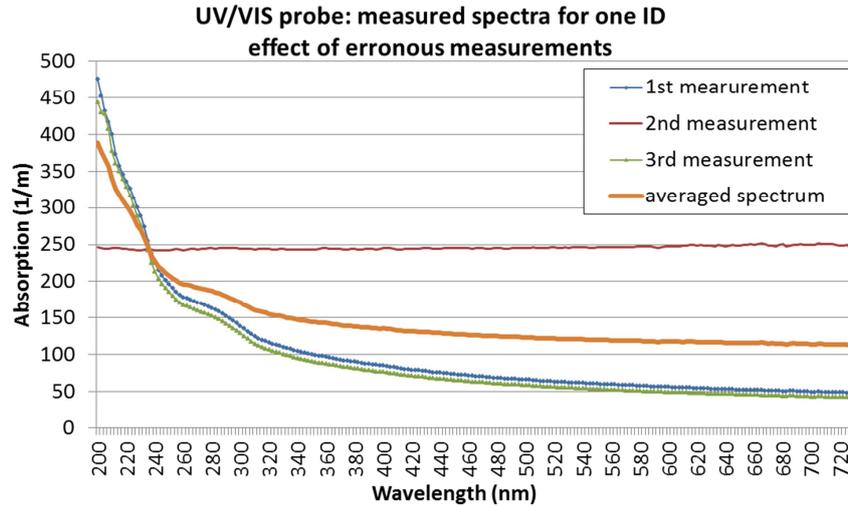


Figure 1: UV/VIS probe - impact of erroneous measurement on averaged spectrum

Lab analysis uncertainties:

For an estimation of the uncertainties in the lab analysis, a triple analysis was performed for each sample. From each triple, mean and standard deviation were calculated. Figure 2 shows a boxplot of the percentage differences between the mean and the 0.95 quantile for the 36 samples for TSS and COD. In order to increase legibility, different scales were chosen for TSS and COD. It can be seen that the variability in the lab analysis is significantly lower for COD than for TSS. For COD the 0.95 quantile has a median difference from the lab mean value of about 5%, the highest value for one single sample is at 21%. Deviations for TSS are about twice as high, with a median difference of 10%. For three of the samples this difference is in a range of 60%.

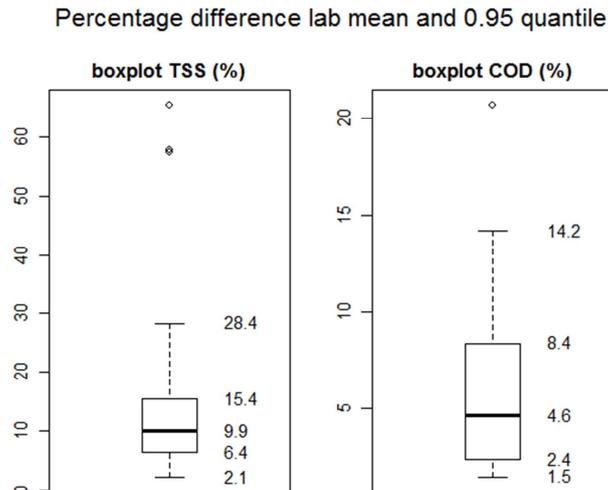


Figure 2: Boxplots of percentage difference between mean and 0.95 quantiles for the lab analysis of TSS and COD for the 36 samples

Evaluation of the global probe calibration

For evaluation of the global probe calibration, COD_{eq} concentrations were calculated from the recorded spectra by using the so called global calibration *INFLUENTV120* provided by the manufacturer. In this context, a defined range of wavelengths from the recorded spectrum as well as the weighing factors and offset as described in Equation 1 is understood by *global calibration*. The equivalent concentrations are then calculated based on this global probe calibration.

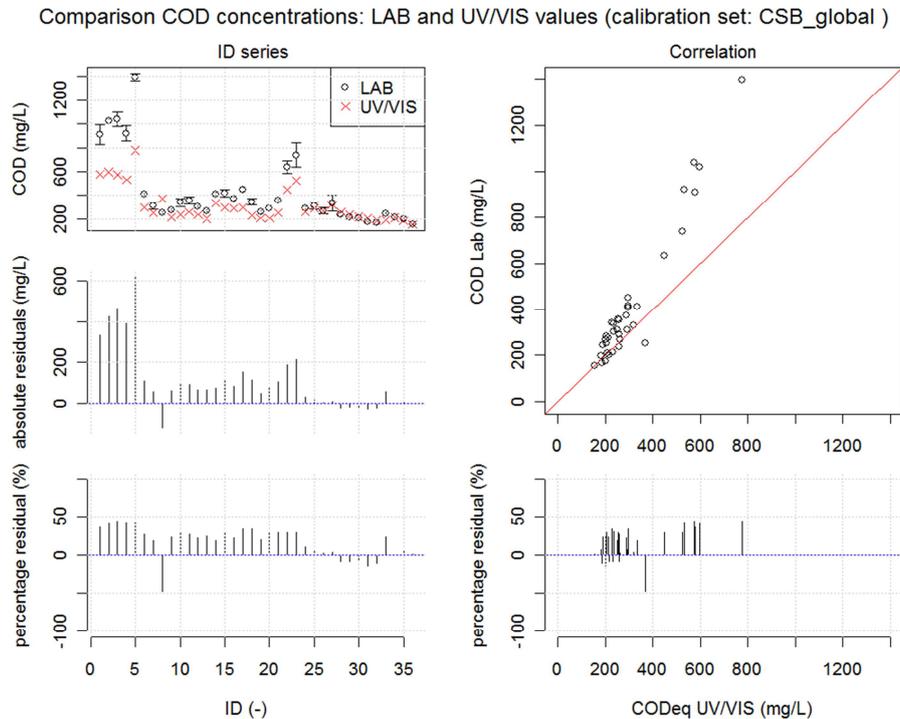


Figure 3: Evaluation of global UV/VIS probe calibration – COD concentrations

Figure 3 show the results obtained with the global probe calibration for COD. The left hand side of the plots shows the measured concentrations from the UV/VIS probe and the corresponding lab values (with whiskers for the 0.05 and 0.95 quantiles), the absolute residuals and the percentage error for each of the 36 samples. The right hand side shows a correlation plot of the UV/VIS and mean lab concentration values and the sorted resulting percentage residuals. The evaluation shows that with the available data the global calibration led to a percentage error of up to 50% compared to the lab values. The error has systematic behaviour as is visible from the correlation and residual plots. With this calibration, lower concentrations are better fit (i.e. sample IDs 24 to 36), where the UV/VIS values lie with one exception within the 95% confidence interval of the lab analysis. UV/VIS equivalent concentrations are generally underestimated with this calibration.

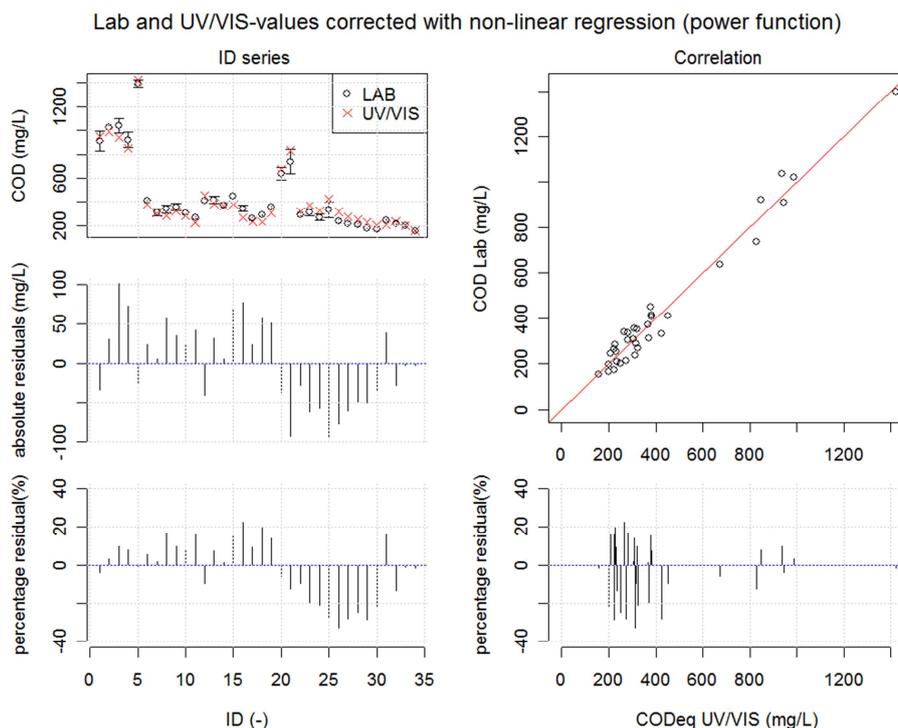
Local probe calibration: simple regression methods

A linear and non-linear regression between lab mean concentrations and the concentrations obtained from global calibration were performed. Values from the global calibration were corrected by the obtained regression coefficients and the results for the two regression methods compared. Table 2 shows the results for the regression coefficients and the resulting relative residual errors (0.05 and 0.95 quantiles) with the corrected UV/VIS data. While both regressions lead to a significant reduction of the errors in the investigated concentration range, linear regression is not suited for extrapolation as applying it to low concentration values would result in negative values due to the negative intercept (a – coefficient). The power regression, on the other hand might influence extrapolation to higher values. This, however could only be addressed in detail with additional data covering the lower and higher concentration ranges.

Table 2: Regression for lab measurements and UV/VIS global calibration values

Regression	Formula	Obtained regression coefficients		relative residual errors (lab – corrected UV/VIS)	
		a	b	0.05 quantile	0.95 quantile
Linear	$y = a + b \cdot x$	-180.93	1.96	-29.7%	24.8%
Non-linear power function	$y = a \cdot x^b$	0.17	1.36	-27.9%	17.8%

Figure 4 shows a plot of the obtained corrected COD_{eq} UV/VIS values with non-linear regression from global calibration. Compared to the global calibration, relative residual errors are reduced to an order of magnitude of 25% to 30% and the error becomes less systematic.

**Figure 4: Evaluation of global UV/VIS probe calibration – COD_{eq} values corrected by non-linear regression**

Local probe calibration: coupling with an optimisation algorithm

Figure 5 shows the results for calibration when using sample IDs from one single storm event (IDs 17 to 24) using all available wavelengths and a grouped weighing factors, constant for all considered wavelengths. The vertical orange lines in the upper left plot delimit the IDs used for calibration. The corresponding values in the scatter correlation plot are also shown in orange.

With this calibration, the calibrated IDs can be fitted satisfactorily with percentage errors < 10% within the error estimates from the lab analysis. In addition events 2 and 3 where a similar concentration range was measured are also well fit. However, validation on events 1 and 5 shows significantly higher errors than using the global calibration with up to 100% percentage error. This behaviour was also observed when calibrating to the other events separately.

Figure 6 shows the results obtained when using all sampled IDs in a calibration with all available wavelengths. Here, the overall fit is generally better than when using the global calibration. Errors are in the same range as for the values corrected by non-linear regression. The behaviour shows a systematic error where higher values are slightly underestimated and lower values overestimated by the UV/VIS probe. While the calibration shows significant improvement compared to calibration on single events it has not yet been validated against additional sample data to prove its validity.

Comparison COD concentrations: LAB and UV/VIS values (calibration set: CSB_EVO_27_E4)

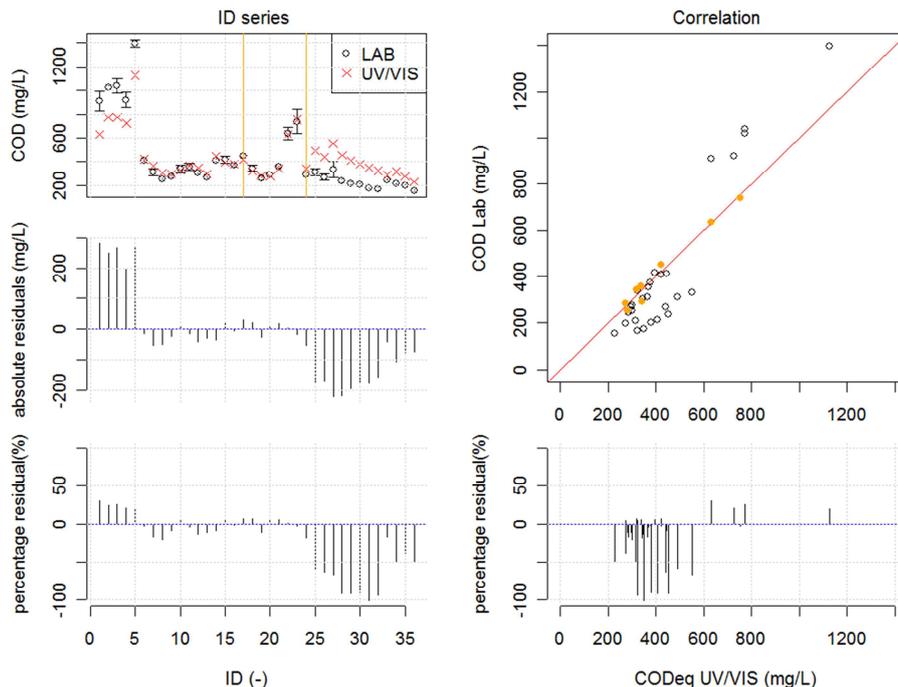


Figure 5: UV/VIS COD calibration for event 4 using all available wavelengths and a grouped weighing factor.

Comparison COD concentrations: LAB and UV/VIS values (calibration set: CSB_EVO_09)

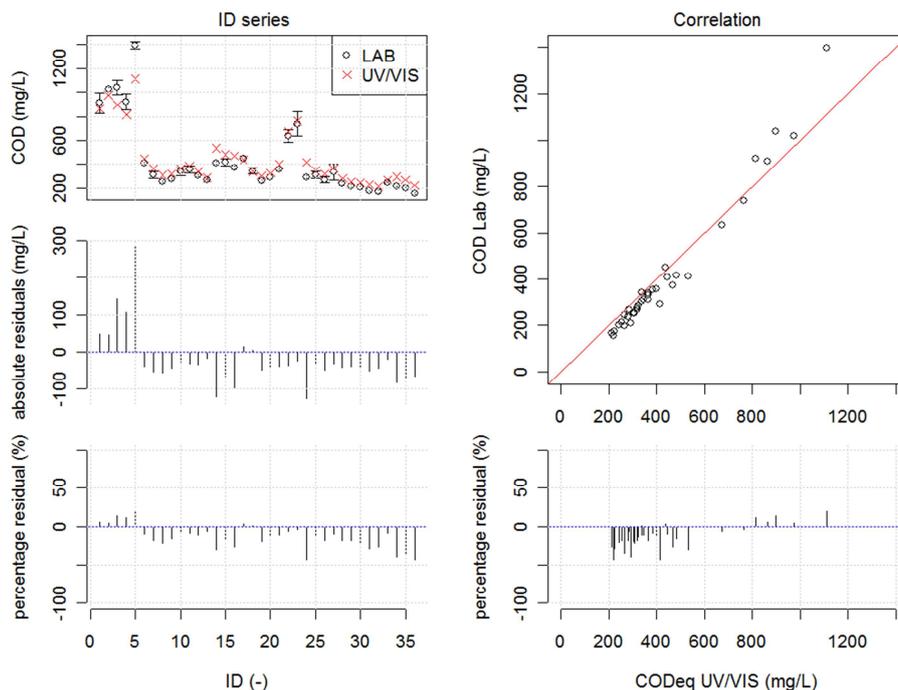


Figure 6: UV/VIS COD calibration using all sampled IDs and all available wavelengths

CONCLUSION

The evaluation of the global calibration highlights the importance of local probe calibration as significant errors of up to 50% for COD with systematic behaviour were identified when using the global probe calibration provided by the manufacturer. With simple regression between lab concentration values and concentration values obtained by the global probe calibration, the errors could be reduced to an order of magnitude of 25 to 30%. However, special attention has to be paid when extrapolating concentration ranges from the regression results: i.e. in the presented example

correction by linear regression would lead to negative values for low concentration values. Several optimisation runs were performed with the BlueM.OPT optimiser for local probe calibration in order to evaluate the calibration on single events, using different wavelength ranges and weighing factors. The following major finding can be stated:

- Caution is advised when calibrating UV/VIS probes locally to samples from one single rainfall event or events with similar concentration ranges. In that case not all possible effects and variations in the wastewater matrix during wet weather conditions can be assessed. For the presented results the calibration events were well fitted (percentage errors < 10%). However, errors for the validation samples reached over 100% with systematic behaviour. Hence, higher total errors are obtained than when using the global calibration.
- As already highlighted in previous studies, the validation of the raw spectra is crucial to avoid errors in the averaged spectrum used for calculation of the concentration values.
- For single events, no difference in calibration quality was identified when using more wavelengths than the ones proposed by the manufacturer.
- For the available data no significant amelioration of the results compared to a correction by simple regression could be identified.

Future work should focus on the collection of additional samples to validate the calibration especially in concentration ranges that are not yet covered by the samples. In addition it is advised to implement automated validation of the raw spectra in the data validation process.

REFERENCES

- Bach, M., Froehlich, F., Heusch, S., Hübner, C., Muschalla, D., Reußner, F. and Ostrowski, M.W. (2009) BlueM – a free software package for integrated river basin management, Annual meeting of the German hydrological society, Kiel, Germany
- Bertrand-Krajewski, J.-L., Laplace, D., Joannis, C. and Chebbo, G. (2000) *Mesures en hydrologie urbaine et assainissement*, Editions Tec&Doc, Paris, France.
- Gamerith, V. (2011) *High resolution online data in sewer water quality modelling*. PhD thesis, Graz University of Technology, Graz, Austria.
- Gamerith, V., Gruber, G. and Muschalla, D. (accepted) Single and multi-event optimization in combined sewer flow and water quality model calibration *ASCE Journal of Environmental Engineering* accepted.
- Gamerith, V., Muschalla, D., Veit, J. and Gruber, G. (2011) *Cognitive Modeling of Urban Water Systems - Monograph 19*, CHI, Toronto, Canada.
- Gruber, G., Bertrand-Krajewski, J.L., de Beneditis, J., Hochedlinger, M. and Lettl, W. (2006) Practical aspects, experiences and strategies by using UV/VIS sensors for long-term sewer monitoring. *Water Practice and Technology* 1(1).
- Gruber, G., Winkler, S. and Pressl, A. (2005) Continuous monitoring in sewer networks an approach for quantification of pollution loads from CSOs into surface water bodies. *Water Science and Technology* 52(12), 215-223.
- Hochedlinger, M. (2005) *Assessment of Combined Sewer Overflow Emissions*. PhD thesis, Graz University of Technology, Graz, Austria.
- Langergraber, G., Fleischmann, N. and Hofstaedter, F. (2003) A multivariate calibration procedure for UV/VIS spectrometric quantification of organic matter and nitrate in wastewater. *Water Science and Technology* 47(2), 63-71.
- Muschalla, D. (2006) *Evolutionäre multikriterielle Optimierung komplexer wasserwirtschaftlicher Systeme*, Technische Universität Darmstadt, Darmstadt.
- Muschalla, D. (2008) Optimization of Integrated Urban Water Systems Using Multi-Objective Evolution Strategies. *Urban Water Journal* 5(1), 57-65.
- Rieger, L., Langergraber, G. and Siegrist, H. (2006) Uncertainties of spectral in situ measurements in wastewater using different calibration approaches. *Water Science and Technology* 53(12), 187-197.
- Steger, B. (in preparation) *Validierung und Einfluss unterschiedlicher UV/VIS-Spektrometer-Kalibrierungsmodelle auf die Schmutzfrachtmodellierung des Teileinzugsgebietes Graz West*. Diploma Thesis, Graz University of Technology, Graz, Austria.
- Torres, A. and Bertrand-Krajewski, J.L. (2008) Partial Least Squares local calibration of a UV-visible spectrometer used for in situ measurements of COD and TSS concentrations in urban drainage systems. *Water Science and Technology* 57(4), 581-588.
- Winkler, S., Bertrand-Krajewski, J.L., Torres, A. and Saracevic, E. (2008) Benefits, limitations and uncertainty of in situ spectrometry. *Water Science and Technology* 57(10), 1651-1658.

Abbildungsverzeichnis

1.1	Validierung der globalen Kalibrierung des Herstellers für den Parameter CSB_{eq} (Gruber, 2005)	3
2.1	Einzugsgebiet Graz West (Gamerith et al., 2008)	5
2.2	Satellitenfoto Messstation (www.gis.stmk.at, 2008)	6
2.3	Geometrie des Mischwasserentlastungsbauwerks „R-05“ (Gruber et al., 2003)	7
2.4	Mess- und Überwachungssysteme in der Mischwasserkammer (Gruber et al., 2003)	9
2.5	UV/VIS-Spektrometer (s::can Messtechnik GmbH, 2007)	10
2.6	Messfenster des Spektrometers (s::can Messtechnik GmbH, 2007)	11
2.7	Ponton mit integriertem UV/VIS-Spektrometer	11
2.8	Längsschnitt durch das Gerinne (Gruber et al., 2003)	12
2.9	Messfenster vor bzw. nach erfolgter Reinigung	13
2.10	Schlauch für Probenahme am Heck des Pontons	13
3.1	Nullmessung vor der Neureferenzierung	15
3.2	Nullmessung nach der Neureferenzierung	15
3.3	Sondenvergleich - Medium Leitungswasser	16
3.4	Konzentrationsanstieg von CSB_{eq} und AFS_{eq} auf Grund von Kondensationsproblemen in der „Wiener Sonde“	17
3.5	Mischwasserereignis 01 und 02 vom 25.09.2008	18
3.6	Zeitpunkte Probengewinnung (Dorfer, 2005)	19
3.7	Thermostat zur Erhitzung der Proben für die analytische CSB-Bestimmung	21
3.8	Küvetten mit unterschiedlicher CSB-Konzentration und Spektralphotometer Hach Lange	21
3.9	Versuchsanordnung AFS	22
3.10	Filter ohne bzw. mit Rückstand	23
3.11	Prozentuelle Abweichung zwischen Meridian und 95%-Perzentile der Laboranalysen für CSB und AFS bei 36 Proben	24
3.12	Absorptionsspektrum und Formel zur Errechnung von AFS_{eq} und CSB_{eq}	25
3.13	Charakteristisches Absorptionsspektrum mit „Ausreißer“ und damit verbundener Verfälschung des Mittelwerts des Spektrums	26

3.14 Charakteristisches Absorptionsspektrum nach Entfernung des „Ausreißers“	26
3.15 Übersicht der Ergebnisse für CSB	35
3.16 Übersicht der Ergebnisse für AFS	36
3.17 Auswertung der CSB-Konzentrationen basierend auf der globalen Kalibrierung „INFLUENTV12T“ (Gamerith et al., 2011)	37
3.18 Auswertung der CSB-Konzentrationen basierend auf dem Kalibrierungsmodell 09 (Gamerith et al., 2011)	38
3.19 Auswertung der CSB-Konzentrationen basierend auf einem exponentiellen Regressionsmodell (Gamerith et al., 2011)	39
B.1 Mischwasserereignisse 01	61
B.2 Mischwasserereignisse 02	62
B.3 Mischwasserereignis 03	63
B.4 Mischwasserereignis 04	64
B.5 Mischwasserereignis 05	65
B.6 Mischwasserereignis 06	66
B.7 Mischwasserereignis 07	67
B.8 Mischwasserereignis 08	68
B.9 Mischwasserereignis 09	69
B.10 Mischwasserereignis 10	70
C.11 scan.ZIE für Simulation 09	75
C.12 Simulation 09	75
C.13 scan.OPT für Simulation 09	76
C.14 scan.MOD für Simulation 09	77
C.15 scan.PAR für Simulation 09	78
C.16 scan.ZIE für Simulation 10	79
C.17 Simulation 10	79
C.18 scan.OPT für Simulation 10	80
C.19 scan.MOD für Simulation 10	81
C.20 scan.PAR für Simulation 10	82
C.21 scan.ZIE für Simulation 05	83
C.22 scan.OPT für Simulation 05	83
C.23 Simulation 05	83
C.24 scan.MOD für Simulation 05	84
C.25 scan.PAR für Simulation 05	85
C.26 scan.ZIE für Simulation 06	86
C.27 scan.OPT für Simulation 06	86
C.28 Simulation 06	86
C.29 scan.MOD für Simulation 06	87
C.30 scan.PAR für Simulation 06	88

Tabellenverzeichnis

1.1	Mindestwirkungsgrade der Weiterleitung (AEV Mischwasser, Entwurf 2001)	2
3.1	Übersicht aller durchgeführten Optimierungen	31
3.2	Auszug aus der Tabelle der Validierung CSB	32
3.3	Auszug aus der Tabelle der Validierung AFS	33
B.1	Analytisch ermittelte Referenzkonzentrationen für CSB und AFS bei Mischwasserereignis 01	61
B.2	Analytisch ermittelte Referenzkonzentrationen für CSB und AFS bei Mischwasserereignis 02	62
B.3	Analytisch ermittelte Referenzkonzentrationen für CSB und AFS bei Mischwasserereignis 03	63
B.4	Analytisch ermittelte Referenzkonzentrationen für CSB und AFS bei Mischwasserereignis 04	64
B.5	Analytisch ermittelte Referenzkonzentrationen für CSB und AFS bei Mischwasserereignis 05	65
B.6	Analytisch ermittelte Referenzkonzentrationen für CSB und AFS bei Mischwasserereignis 06	66
B.7	Analytisch ermittelte Referenzkonzentrationen für CSB und AFS bei Mischwasserereignis 07	67
B.8	Analytisch ermittelte Referenzkonzentrationen für CSB und AFS bei Mischwasserereignis 08	68
B.9	Analytisch ermittelte Referenzkonzentrationen für CSB und AFS bei Mischwasserereignis 09	69
B.10	Analytisch ermittelte Referenzkonzentrationen für CSB und AFS bei Mischwasserereignis 10	70
C.11	Übersicht über sämtlicher durchgeführten Optimierungsvarianten	72
C.12	Referenzwerte aus Laboranalysen vor Kalibrierung	73
C.13	Übersicht der Fingerprints der jeweiligen IDS (insgesamt 256 Einzelwerte je ID)	74
D.14	Validierung für CSB	90
D.15	Validierung für AFS	91

Literaturverzeichnis

AAEV (1996): "Allgemeine Begrenzung von Abwasseremissionen in Fließgewässer und öffentliche Kanalisationen," *Bundesgesetzblatt für die Republik Österreich*, (186. Verordnung).

DORFER, C. (2005): "Transportvorgänge in Mischwasserkanälen auf Basis von Online-Messungen," .

EUROPÄISCHES PARLAMENT UND DER RAT DER EUROPÄISCHEN UNION (2000): "Richtlinie 2000/60/EG des europäischen Parlaments und des Rates vom 23. Oktober 2000 zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik," *Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften*.

GAMERITH, V. ET AL. (2011): "Assessment of UV/VIS-spectrometry performance in combined sewer monitoring under wet weather condition," *submitted for the 12th International Conference on Urban Drainage, Porto Alegre/Brazil, 10-15 September 2011*.

GRUBER, G. ET AL. (2004): "Kanal-Messstation: Aufbau und Betriebserfahrung," *Schriftenreihe zur Wasserwirtschaft*, Nr. 42, E1–E28.

HACH LANGE GMBH (2007): "Der CSB-Küvettest," <http://www.hach-lange.at> - last visited: 27.02.2011.

HAUMER, A. (2004): "Die IMW Messnetzzentrale - Von der Anforderungsanalyse zum Regelbetrieb," *Schriftenreihe zur Wasserwirtschaft*, Nr. 42, D1–D44.

ISO 15705 (2002): "Waterquality - Determination of the chemical oxygen demand index (ST-COD) - Small-scale sealed-tube method," .

KETTNER, M. (2005): "Spektrometrische BSB- und BDOC-Online-Bestimmung in Abwasserproben," .

MUSCHALLA, D. (2006): "Evolutionäre multikriterielle Optimierung komplexer wasserwirtschaftlicher Systeme," .

S::CAN MESSTECHNIK GMBH (2007): "Handbuch s::can Spektrometersonde," .

STEGER, B. (2009): "Arbeitsvorschrift für die Abwasserproben- und Datengewinnung an der Messstation Graz (Lutz)," .

VEIT, J. (2009): "Erstellung und Validierung eines hydrodynamischen Simulationsmodells für das Einzugsgebiet Graz West," .

WASSERRECHTSGESETZ (1959): "WRG 1959 idF BGBl. I Nr. 123/2006," .

ÖWAV (2007): "Richtlinien für die Bemessung von Mischwasserentlastungen," .