

## Elektrometrische pH-Kontrollmessung in Bädern

Bereits seit 1997 empfiehlt die Norm DIN 19643-1, die pH-Kontrollmessungen mit einer elektrometrischen Messeinrichtung durchzuführen. Dies wurde 2006 in den Empfehlungen des Umweltbundesamtes und in der Nov. 2012 erschienen Fassung der DIN 19643-1 bestätigt. Nicht jede pH-Messeinrichtung ist für die Anwendung in Bädern geeignet. In diesem Artikel sind einige Anforderungen an ein geeignetes System beschrieben.

Dipl.-Ing. Ralf Degner, Luitpoldstr. 11a, D-86415 Mering

### Warum den pH elektrometrisch messen?

1909 definierte Sørensen den pH-Wert als den negativen dekadischen Logarithmus der molaren Wasserstoffionenkonzentration. Da sich später zeigte, dass die saure oder basische Wirkung von Lösungen nicht von der Konzentration der Wasserstoffionen abhängt, sondern von deren Aktivität wurde die Definition aktualisiert „Der pH-Wert ist der negative dekadische Logarithmus der molalen Wasserstoffionenaktivität“ [SCAR].

Nun besteht jedoch das Problem, dass die Wasserstoffionenaktivität praktisch nicht messbar ist [SBAL].

Herr Bates (National Bureau of Standards NBS heute NIST) [SCAO] löste das Problem, in dem er neun pH-Pufferlösungen mit genau definierten Zusammensetzungen als Referenzlösungen festlegte. Als Referenzverfahren dient weltweit das elektrometrische Verfahren. Der pH-Wert ist somit eine vom verwendeten Verfahren abhängige Größe. Jede Abweichung vom definierten Verfahren kann zu abweichenden Ergebnissen führen. Das häufig verwendete photometrische Verfahren liefert zwar in der Regel vergleichbare Werte, bei Abweichungen gilt jedoch nur der elektrometrisch gemessene pH-Wert.

### Anwendung der pH-Messeinrichtung

Die Anforderungen hängen u. a. davon ab, ob die Messungen gemäß Empfehlungen des Umweltbundesamtes [SBAI] direkt im Becken erfolgen oder gemäß DIN 38404-5 [SBAM] nach der Probenahme in einem Becher.

In der DIN 19643-1 [SBAK] wird für die pH-Messung auf die DIN 38404-5 [SBAM] verwiesen. Die DIN 38404-5 enthält leider einige unpraktische Empfehlungen für die Messung in Bädern, u. a. die Messung nach der Probenahme. Auf diese Schwachstellen hatte ich bereits während meiner Mitarbeit an der DIN 38404-5 [SBAN] hingewiesen. Änderungen erfolgten leider nicht. Meine Einwände sind in der Zeitschrift „Das Schwimmbad und sein Personal“ [SBAP] veröffentlicht.



Abb.1 pH-Messung direkt im Becken

Für die Kontrolle des Beckenwassers ist die Messung vorzuziehen. In diesem Fall entfallen störende Einflüsse wie z. B. das Ausgasen von Chlor oder Kohlendioxid. Weiterhin kann auf das Spülen der Messkette mit dest. Wasser verzichtet werden, da

ein kurzes Rühren im Beckenwasser reicht, um die Messkette ausreichend zu reinigen. Bei einem Gerät mit einer Temperaturmessfunktion kann die Messung der Beckenwassertemperatur parallel zur pH-Messung erfolgen.

Anmerkung: Elektrometrische pH-Messeinrichtungen haben häufig eine Funktion zur Temperaturkompensation. Dies bedeutet nicht, dass diese Geräte den Temperatureinfluss auf den pH-Wert des Wassers kompensieren, sondern lediglich den Steilheitswert der Messkette entsprechend der Temperatur anpassen.

### Probleme bei elektrometrischen Messungen im Beckenwasser

pH-Messungen sind in praktisch allen Bereichen zu finden, sei es in der Industrie, der Medizin oder in der Umweltüberwachung. Die Messung erfolgt mit Handmesseinrichtungen, im Labor oder mit fest installierten Meßumformern. Der optimale Aufbau der pH-Messeinrichtung hängt von der jeweiligen Anwendung ab. Die Messeinrichtung für Papier unterscheidet sich deutlich von der für die Messung in Blut. Auch für z. B. Messungen in Trinkwasser und kann zumindest eine andere Messkette optimal sein, als für eine Messung im Beckenwasser.

Entsprechend der Vielzahl der Anwendungen ist auch die Vielfalt der Messeinrichtungen, insbesondere der pH-Messketten sehr groß. Je nach Anwendung stehen Messketten mit unterschiedlichen Membranen (u. a. Kugel-,

Zylinder-, Flach- oder Hochalkalimenbranen), Elektrolytsystemen (Lösung, Gel, Polymerisat) und Überführung (u.a. Schliff, Kappilare, Keramik- oder Faserdiaphragma) zur Verfügung.

Das Problem bei den Handmesseinrichtungen für öffentliche Bäder ist, dass den Lieferanten häufig die praktische Erfahrung fehlt, da sie für diese Anwendung bisher mit wenigen Ausnahmen Photometer verkauft haben. Auch die Erfahrungen mit den Mess- und Regeleinrichtungen sind nur eingeschränkt auf die Anforderungen der Kontrollmessungen im Beckenwasser übertragbar.

Resultate der Empfehlungen sind u. a. Messketten deren Messdauer nach wenigen Wochen bis Monaten so lang ist, dass der Anwender frustriert zur photometrischen Messung zurückkehrt.

Ein wichtiges Kriterium für Kontrollmessungen ist die Messdauer, den Zeit ist Geld. Gerade dies ist häufig der Schwachpunkt der elektrometrischen Messung. Eine korrekte Messung kann durchaus um die 3 Minuten dauern, dies wäre vielleicht noch zu verkraften, sofern diese nicht nach wenigen Wochen auf 10 Minuten und mehr ansteigt.

Erprobungen über einen längeren Zeitraum zeigten, dass nur wenige Messketten zufriedenstellend funktionierten.

Die Erprobungen erfolgen in einem Hallenbad. Der Anwender nutzte die Messketten in der Routine für die direkte Messung im Becken. Geprüft wurden Messketten von 8 Anbietern. In einigen Fällen handelte es sich um mehrere Exemplare, auch verschiedener Typen.

Ein brauchbares Verhalten für min. 1 Jahr zeigte die Messkette Hi 1332 der Fa. Hanna, die IJ 44 der Fa. GΔT und die Mettler 60-PA-S8 der Fa. Mettler Toledo.

### **Empfehlungen für die Wahl der Messeinrichtung**

#### Kundenbindung

Achten Sie daher darauf sich nicht zu sehr an den Hersteller zu binden. Der Hersteller ist nicht nur an dem Verkauf der Messeinrichtung, sondern insbesondere am Verkauf des Verbrauchsmaterials interessiert. Durch die Wahl der Messeinrichtung entscheiden Sie, wie stark sie an den Hersteller gebunden sind. Haben Sie sich z. B. für eine ungeeignete Messkette entschieden, so kann dies bedeuten, dass die komplette Messeinrichtung

unbrauchbar ist. Da die Probleme nicht sofort auftreten, kann der Lieferant durch entsprechenden Austausch der Messkette Ihnen über die Garantiezeit zu helfen. Liegt diese Kundenbindung nicht vor, so genügt es, die Messkette durch einen geeigneten Typ eines anderen Herstellers zu ersetzen.



*Abb. 2 Anschlüsse eine pH-Handgerätes  
1: DIN-Buchse für die pH-Messkette  
2: Buchsen für einen separaten  
Temperatursensor.*

Empfehlung: Die Geräte sollten für den Anschluß von Messketten mit DIN- oder USB-Stecker und einem separaten Temperatursensor ausgelegt sein. Gerade die Temperatursensoren liefern je nach Hersteller unterschiedliche Messsignale und/oder sind mit unterschiedlichen Steckern ausgestattet. Bei Messgeräten, die nur mit Messketten mit integriertem Temperatursensor verwendbar sind, bindet der Temperatursensor auch die pH-Messkette an den Hersteller. Sofern es möglich ist, einen separaten Temperatursensor anschließen, ist die Wahl der Messkette weitestgehend freigestellt.

Bei der Wahl des Temperatursensors sind sie in der Regel an den Hersteller gebunden. Da diese Sensoren sehr robust sind, keinen Verschleiß unterliegen und auch messtechnisch im Allgemeinen keine Probleme auftreten, ist diese Bindung akzeptabel.

Auch bei der Wahl der pH-Pufferlösungen gibt es häufig eine Bindung durch eine sog. „Kalibrierautomatik“ zum Justieren der Messeinrichtung. Die Automatik ist häufig auf das Temperaturverhalten des pH der Lösungen des Messgeräte-Herstellers eingestellt, andere Lösungen können zu einer unkorrekten Justierung der Messeinrichtung führen.

Empfehlung: Das Justieren sollte auch mit genormten Pufferlösungen gemäß DIN 19266 erfolgen können bzw. ein manuelles Justieren möglich sein. Je nach Qualifikation des Anwenders kann allerdings ein Gerät, das misst nur einer Justiermöglichkeit ausgestattet ist, sicher zu Justieren sein.

Eine Bindung der Messkette kann z. B. durch einen in der Messkette oder im Stecker einge-

bauten Vorverstärker oder ein auf das Messgerät standardisiertes Messsignal erfolgen.

Empfehlung: Verwenden Sie eine konventionelle Messkette mit einer Steilheit von 59 mV bei 25°C (58 mV bei 20°C) und einen Kettennullpunkt bei pH = 7.

#### Robustheit

Die Messeinrichtung sollte vor Schäden durch Herunterfallen oder Anstoßen geschädigt werden.



Eine robuste Kunststoffarmierung kann das pH-Meter schützen und ein Kunststoffschiff die Messkette. Für den Messkettenschiff ist ein durchsichtiges Material zu empfehlen, damit innere Beschädigungen leicht erkennbar sind.

Abb.3 Messkette mit Schaft aus klarem, durchsichtigem Kunststoff.

Ein abnehmbarer Membranschutz erleichtert das Reinigen der Membran und der Überführung erleichtern.



Abb. 4 Abnehmbarer Membranschutz

Bei der Messung am Becken besteht die Möglichkeit, dass die Messeinrichtung ins Becken fällt oder im Freibad kann sie durch Regen nass werden. Die Messeinrichtungen sollten daher wasserdicht (Schutzarten IP 67 und IP 68) sein.



Abb.5 Das Innere eines pH-Handgerätes  
Keine Trennung zwischen Batterien und Elektronik

Eine Schwachstelle kann das Batteriefach sein. Der Wechsel der Batterien kann zur Abnutzung der Dichtung und somit zum Verlust der Wasserdichtigkeit führen. Befinden sich die Batterien im Bereich der Elektronik, kann das

Eindringen von Wasser zum Totalschaden führen. Geeigneter ist ein Messgerät mit separatem Batteriefach. Sofern das Wasser nur in das Batteriefach eingedrungen ist, kann es leicht entfernt werden.



Abb. 5 Rückseite eines pH-Handgerätes  
Die Gerät hat ein separates Batteriefach.



1 2

Abb. 6 Messkettenkopf

Bei der korrekten Messung im Becken taucht die Messkette unter. Neben einem wasserdichten Anschluss am pH-Meter sollte auch der Messkettenkopf durch einen Festanschluss geschützt sein. Steckkopfanschlüsse erwiesen sich bei Erprobungen als nicht ausreichend zuverlässig.

Beim Abtauchen drückt das Wasser in die Referenzelektrode der Messkette. Bei Messketten mit einer Referenzelektrolytlösung sind Messabweichungen von mehreren Zehnteln möglich. Eine Messkette mit einem Referenzelektrolytgel oder -polymerisat reagiert auf diesen geringen Wasserdruck praktisch nicht.

#### Kabellänge



Abb 7.  
pH-Messung  
mit 1 m Kabel

Stickgeräte sind eher unpraktisch und eignen sich wenn überhaupt, für die Messung im Becher nach einer Probenahme.

Für die Messung im Becken sollte das Kabel eine ausreichende Länge haben, so das eine angenehme Körperhaltung bei der Messung möglich ist. Die Kabellänge hängt daher von der Körpergröße und der Beckenausführung ab. In der Regel reicht eine Kabellänge von ca. 1,5 m.

#### Messung nach der Probenahme

Die Kontrollmessung der Mess- und Regeleinrichtung erfolgt häufig nach einer Probenahme in einem Becher. Mit den vorhergenannten

Nachteilen ist auch die Kontrollmessung des Beckenwassers nach einer Probenahme möglich.

Für diese Messungen, bei denen die Messkette nicht vollständig untertaucht, sind Messketten mit einer Referenzelektrolytlösung geeignet. Diese Messketten können bei guter Wartung mehrere Jahre halten.

#### Messwertanzeige



Abb.8 Auflösung der Anzeige  $\Delta\text{pH} = 0,001$ .

Die Auflösung für den pH-Wert sollte min.  $\Delta\text{pH} = 0,01$  und für den Temperaturwert  $\Delta\theta = 0,1$  betragen.

#### Stabilitätskontrolle

Viele Geräte bieten eine Funktion zur automatischen Übernahme des stabilen Messergebnisses („Auto Read“ oder „AR-Funktion“). Das pH-Meter übernimmt den Messwert automatisch, sobald der Messwert ein festgelegtes Stabilitätskriterium erfüllt. Häufig ist dieses Kriterium jedoch so gewählt, dass die Messung möglichst schnell abgeschlossen ist, obwohl der Messwert noch nicht ausreichend stabil ist. Die Folge sind unzuverlässige Messergebnisse.

Empfehlung: Das Stabilitätskriterium sollte min.  $\Delta U = 1\text{mV}/30\text{s}$  betragen. Bei vielen Geräten ist es besser die Funktion abzuschalten und zu warten, bis der angezeigte pH sich innerhalb von 30 Sekunden um weniger als  $\Delta\text{pH} = 0,02$  ändert.

#### Datenspeicher

Ein Datenspeicher ist nützlich für die Dokumentation der Messergebnisse. Wichtig ist, dass neben den Messwerten auch das Datum, die Uhrzeit und die Messstelle dokumentiert werden können.

#### **Hinweise**

Eine Kombination Photometer/pH-Meter bietet sich an, sofern das Gerät lediglich zur Kontrolle der Mess- und Regeleinrichtung verwendet werden soll. Für die pH-Messung direkt im Becken sind pH-Handmessgeräte handlicher.

Eine derartige Kombination ist u. a. bei der Fa. Swan Instruments ([www.Swan.ch](http://www.Swan.ch)) erhältlich.

Einen Adapter zum Anschluss einer pH-Messkette an ein I-Phone bietet die amerikanische Fa. Sensorex. Die erforderliche Software steht als kostenlose APP auf der Hersteller-Homepage [www.sensorex.com](http://www.sensorex.com) zur Verfügung.

#### **Fazit**

In Bädern tut sich die elektrometrische Messung mit Handgeräten zur Zeit schwer. Bei einer ungeeigneten Messeinrichtung ist das Verlangen sehr groß den pH wieder wie gewohnt mit dem Photometer zu messen.

Für problemlose Messungen kommt es auf die Wahl der geeigneten Messeinrichtung und deren Wartung an. Die ideale Messeinrichtung ist leider nicht zu finden. Möglich ist jedoch eine optimale Kombination von pH-Meter und pH-Messkette, auch unterschiedlicher Hersteller.

#### **Literatur**

[\$BAI] Umweltbundesamt, Hygieneanforderungen an Bäder und deren Überwachung, Empfehlung des Umweltbundesamtes nach Anhörung der Schwimm- und Badebeckenwasserkommission des Bundesministeriums für Gesundheit beim Umweltbundesamt, Bundesgesundheitsbl - Gesundheitsforsch - Gesundheitsschutz 2006

[\$BAK] DIN 19643-1 Aufbereitung von Schwimm- und Badebeckenwasser – Teil 1: Allgemeine Anforderungen, 2012

[\$BAL] DIN 19266:2000 Referenzpufferlösungen zur Kalibrierung von pH-Meßeinrichtungen, 2000

[\$BAM] DIN 38404-5:2004, Physikalische und physikalisch-chemische Kenngrößen (Gruppe C) – Teil 5: Bestimmung des pH-Werts (C 5), 2004

[\$BAN] DIN 38404-5:2009, Physikalische und physikalisch-chemische Kenngrößen (Gruppe C) – Teil 5: Bestimmung des pH-Werts (C 5), 2009

[\$BAP] Entwurf für eine neue DIN 38404-5 (ISO 10523) Das Schwimmbad und sein Personal' 31. Jahrgang, Heft 07/2005

[\$CAO] Bates, Roger G. Electrometric pH Determinations, JOHN WILEY & SONS, INC. 1954

[\$CAR] DIN 19260:2005, pH-Messung, Allgemeine Begriffe, 2005