

pH und Chlor-Regelung, gemäß DIN19643:2012

In öffentlichen Bädern soll eine Mess- und Regeleinrichtungen den pH und die Konzentration an Freiem Chlor innerhalb festgelegter Grenzen halten. Die Rahmenbedingungen sind in der DIN 19643-1 angegeben. November 2012 erschien die aktuelle Fassung dieser Norm, die DIN 19643-1:2012. Schwerpunkt dieses Artikels ist die Umsetzung der Empfehlungen im Rahmen der Norm unter Berücksichtigung der Unsicherheit der Messwerte.

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

Für jedes Becken soll eine **automatisch regelnde** Mess- und Regeleinrichtung zur Korrektur der Konzentration an Freiem Chlor und pH des Beckenwassers eingebaut sein [§BAY]. Die Einrichtung soll eine konstante Wasserqualität erreichen und die Werte sollen innerhalb folgender Bereiche liegen [§BAY]:

Freies Chlor		
Allgemein	0,3 ... 0,6 mg/l	
Warmsprudelbecken	0,7 ... 1,0 mg/l	
pH		
Flockungsmittel		
Aluminium	6,5 ... 7,2	
Aluminium/ Eisen	6,5 ... 7,2	
	Süßwasser	Meerwasser
Eisen	6,5 ... 7,5	6,5 ... 7,5
Ohne	6,5 ... 7,5	6,5 ... 7,8

Schwankung der pH-Werte

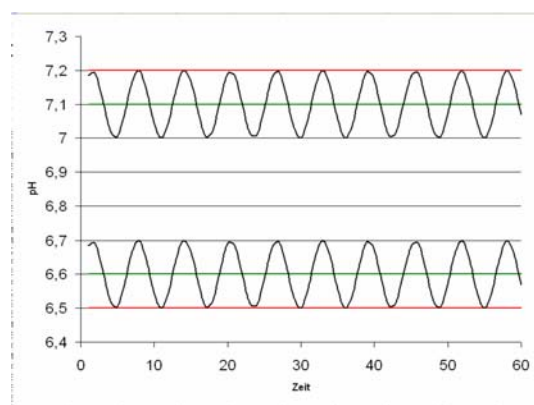


Abb.1 Min. und Max. Regelwert für den pH bei Flockung mit Aluminium.

Rote Linie: Grenze des zulässigen Bereichs
Grüne Linie: Min. und Max. Regelwert.

Die Regeleinrichtungen müssen so ausgeführt sein, dass Chlorgehalt und pH im Beckenwasser diese Werte erfüllen. Die Schwankungen um den eingestellten Sollwert sollen beim Freiem Chlor möglichst gering sein und dürfen beim pH höchstens $\Delta\text{pH} \pm 0,1$ betragen [§BAY].

Anmerkung 1: Aus den Vorgaben der DIN 19643-1 ergibt sich ein Bereich für den Regelwert, bei Flockung mit Aluminiumprodukten zwischen 6,6 und 7,1.

Kontrollmessung und Justieren

Die Kontrolle des pH soll durch eine elektrometrische Messung des pH des Beckenwassers zu Betriebsbeginn und die des Freiem und Gebundenen Chlors zu Betriebsbeginn, Mittags und am Betriebsende, durch fotometrische Messungen mit DPD erfolgen [§BAY].

Die Messwerte zu Betriebsbeginn dienen gleichzeitig der Kontrolle der Messfunktion der Mess- und Regeleinrichtung. Hierfür werden die Messwerte mit denen der von der Mess- und Regelanlage angezeigten Werten verglichen [§BAY].

Bei Abweichungen soll der Vergleich direkt an der Messzelle wiederholt werden, um die Justierung²⁾ zu überprüfen [§BAY].

Anmerkung 2: An dieser Stelle ist anscheinend der Zustand der Messeinrichtung zu prüfen. Eine Prüfung der Justierung ergibt hier wenig Sinn.

Die Abweichungen der pH-Werte des kontinuierlichen Anzeigegerätes und denen des Kontrollgerätes dürfen nicht größer als $\pm 0,2$ pH-Einheiten³⁾ bei gleichzeitiger Einhaltung der Werte sein. [§BAY]

Anmerkung 3): Eine Abweichung von $\Delta\text{pH}=0,2$ bedeutet, dass der Messwert der Mess- und Regeleinrichtung entsprechend weit weggedriftet sein kann. Für den Regelwert der Mess- und Regeleinrichtung resultiert hieraus, dass zusätzlich zum Abstand von $\Delta\text{pH} = 0,1$ für den Schwankungsbereich ein Abstand für die max. zulässige Abweichung von $\Delta\text{pH} = 0,2$ einzuhalten ist. Der Regelwert für das Beispiel

Flockung mit Aluminium muss nach den bisherigen Empfehlungen somit zwischen 6,8 und 6,9 liegen.

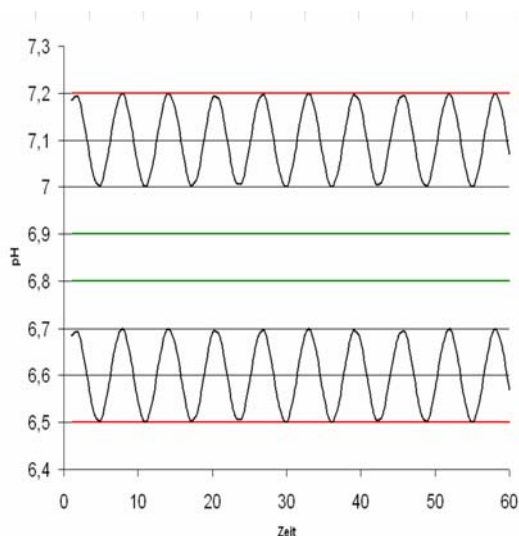


Abb.2 Min. und Max. Regelwert für den pH bei Flockung mit Aluminium.

Rote Linie: Grenze des zulässigen Bereichs
Grüne Linie: Min. und Max. Regelwert.

Bei einer Abweichung zwischen Anzeigegerät und den Ergebnissen der fotometrischen Kontrollmessung soll die Justierung⁴⁾ des Messwertgebers⁵⁾ durchgeführt werden [BAY].

Anmerkung 4: Bei Überschreiten des zulässigen Bereichs für die Abweichung sollte nicht gleich eine Justierung erfolgen, sondern die Ursache der Abweichung ermittelt werden.

Bei einer z. B. Störung oder Verschmutzung muss der Messwertgeber durch eine Reparatur oder durch Reinigen in einen messfähigen Zustand versetzt werden. Lediglich eine Drift aufgrund z. B. eines Elektrolytverbrauchs ist ein Grund für ein Justieren.

Es sollten genaue Kriterien für die Zulässigkeit des Justierens festgelegt sein, z. B. ein Wert für die zulässige Gesamtabweichung vom „Neuzustand“ und die Größe der Drift. Eine Umfrage bei einigen Herstellern ergab, dass ein einwandfreier Messwertgeber für die Chlormessung max. 10% pro Monat driftet. Überschreitet die Drift diesen Wert, sollte die Ursache unbedingt ermittelt werden, ein Justieren wie bereits schon vorgekommen, zu einer Überchlorung des Beckenwassers führen.

Anmerkung 5) Nicht der Messwertgeber wird justiert, sondern der Messumformer bzw. die

Messeinrichtung auf die Daten des Messwertgebers.

Unsicherheit der Werte

Bisher wurde nicht berücksichtigt dass Messwerte [BAH] stets auch eine Messunsicherheit haben.

Die Unsicherheit der Chlor-Kontrollwertes liegt bestenfalls $U \pm 0,1$ ($k=2$) [CAA] und die des pH-Kontrollwertes bestenfalls bei $U = 0,1$ ($k=2$) [CAB].

Diese Werte zur Orientierung auch für die Mess- und Regeleinrichtung anzunehmen. Das Justieren der Chlormess- und Regeleinrichtung überträgt die Unsicherheit des Kontrollwertes auf die Werte der Mess- und Regeleinrichtung. Die Unsicherheit der pH-Werte dürfte beim Justieren mit pH-Pufferlösungen bestenfalls der einer Kontrollmeseinrichtung entsprechen. Hieraus resultiert eine Unsicherheit $U \pm 0,14$ ($k=2$) für die Differenz der Chlorwerte und $U(\text{pH}) \pm 0,14$ für die Differenz der pH-Werte.

Nun ist der Punkt erreicht, an der das Umsetzen der Empfehlungen der Norm nicht mehr realisierbar ist. Der Regelwert müsste jetzt gleichzeitig über $\text{pH} = 6,9$ und unter $\text{pH} = 6,8$ liegen.

Einfluss des pH auf die Chlor-Messung

Aufgabe der Mess- und Regeleinrichtung ist das korrekte Einstellen der Konzentration des Freien Chlors. Freies Chlor ist bei dem pH des Beckenwassers, die Summe aus der Konzentrationen an Hypochloriger Säure (HClO) und Hypochloritionen (ClO⁻).

Der amperometrische Messwertgeber für die Chlormessung reagiert in der Regel nur auf die Konzentration der Hypochlorigen Säure (HClO) [BAZ]. Um dennoch die Konzentration des Freien Chlors regeln zu können wird die Messeinrichtung auf den fotometrisch gemessenen Wert des freien Chlors justiert. Die Messung ist in Ordnung, solange die Temperatur und der pH des Wassers konstant bleiben. Unter diesen Bedingungen bleibt das Verhältnis zwischen den Konzentrationen an Hypochloriger Säure und Hypochlorit konstant. Nimmt der pH und/oder die Temperatur ab, so steigt der Anteil der Hypochlorigen Säure und sinkt der des Hypochlorits. Die Konzentration wird nun über die Annahme eines falschen Verhältnisses der Substanzen zueinander, zu hoch berechnet. Die DIN 19643-1 weist daher auch darauf hin „Bei amperometrischen/potentiostatischen Messwertgebern ist der

Einfluss des pH-Wertes und der Temperatur auf das Messsignal zu berücksichtigen.“
[\\$BAY]

Der Einfluss des pH und der Temperatur lässt sich kompensieren. Der Umformer ändert für die Kompensation des pH-Einflusses einfach das Verhältnis entsprechend des gemessenen pH-Wertes. Zu Abweichungen kann es jedoch aufgrund der Abweichung des pH-Wertes kommen, aufgrund der zulässigen Abweichung von $\Delta\text{pH} = 0,2$ und einer Unsicherheit von $U(\text{pH}) > 0,14$ sind Abweichungen beim zur Korrektur verwendeten pH-Wert im Extrem von bis zu $\Delta\text{pH} > 0,34$ möglich. Der Einfluss auf den Wert für die Chlorkonzentration beträgt:

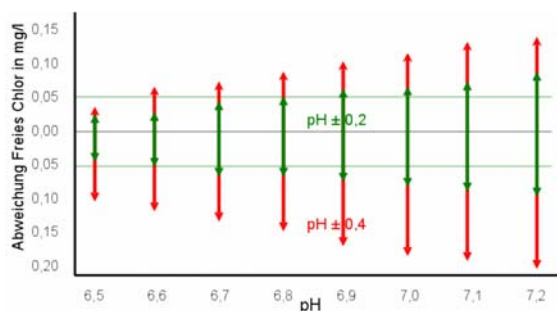


Abb. 3 Mögliche Abweichungen der Werte für die Konzentration des freien Chlors bei $\Delta\text{pH}=0,2$ und $\Delta\text{pH}=0,4$.

Gemäß DIN 19643 darf der Fehler der Chlormesseinrichtung max. 0,05 mg/l betragen.

Mögliche Verbesserungsmöglichkeiten

Bei den Angaben zur Unsicherheit der Messwerte handelt es sich um Werte eigener Messungen, der Literatur oder dem Validierungsdokument zur pH-Messung und sollen zur Orientierung dienen. Die Unsicherheit der in einem Bad gemessene Werte bleibt in der Regel unbekannt. Auf eine Validierung und Rückführung zu hoffen wäre unrealistisch. Grundsätzlich sind die Unsicherheiten vorhanden, unabhängig davon, ob diese bekannt sind oder nicht.

Dass die möglichen Abweichungen zu groß sind, ist offensichtlich. Im Folgenden sind ein paar einfache Möglichkeiten zur Reduzierung der Abweichungen aufgeführt.

1. Die Kontrollmessungen zu Betriebsbeginn stets direkt an der Mess- und Regeleinrichtung durchführen und die max zulässige Abweichung beim pH auf $\Delta\text{pH} = 0,07$ mindern.
2. Mehrfachmessungen durchführen. Eine Doppelmessung reduziert den Anteil der

zufälligen Abweichung um 30% und eine Dreifachmessung um 42%.

Alternativ reduziert das Führen einer Regelkarte den Einfluss zufälliger Abweichungen deutlich. Ideal ist eine zweispurige Karte mit Gedächtnis. Eine Spur für die zufällige Abweichung und die zweite Spur für die systematische Abweichung.

Literatur

[\\$BAH] DIN V EN V 13005, Leitfaden zur Angabe der Unsicherheit beim Messen, 1995

[\\$BAY] Aufbereitung von Schwimm- und Badebeckenwasser Teil 1: Allgemeine Anforderungen

[\\$BAZ] Analysenmesstechnik in flüssigen Medien, Firmenschrift Jumo GmbH & Co. KG, 2009

[\\$CAA] Chlormessung Schwimmbeckenwasser, www.APPL-SYSTEM.de, Publikation 002/12, 2012

[\\$CAB] Entwurf Validierungsdokument DIN 38404-5:2006