

pH-Reglung gemäß Entwurf DIN 19643-1

Der pH des Beckenwassers sollte bisher elektrometrisch gemessen und geregelt werden. Der Entwurf der Norm lässt auch eine fotometrische Messung zu. Hierzu die folgenden Betrachtungen:

Dipl.-Ing. Ralf Degner, Am Sodenmatt 23, D-28259 Bremen

Einleitung

pH-Messung Allgemeine Begriffe, DIN 19260, 2005

pH

ein Maß für die saure oder basische Reaktion einer wässrigen Lösung

pH-Wert

dimensionslose Zahl, die den pH charakterisiert. Er ist der mit (-1) multiplizierte negative dekadische Logarithmus der Wasserstoffionenaktivität (a_{H^+}), geteilt durch die Einheit der Molalität m_0 .

Der pH-Wert ist als Maß einer Einzelionenaktivität prinzipiell nicht messbar. Deshalb werden pH(PS)Werte von Lösungen primärer Referenzmaterialien (PS Primary Standard) bestimmt, die ihm möglichst nahe kommen und auf ihn zurückgeführt werden können. Dies wird erreicht durch ein elektrochemisches Messverfahren, das auf der streng thermodynamischen Abhängigkeit des Potentials der Platin/Wasserstoff-Elektrode von der Wasserstoffionenaktivität beruht und Diffusionsspannungen durch die Verwendung von Zellen ohne Überführung ausschließt.

pH-Messung gemäß Entwurf DIN 19643-1

Gemäß Entwurf DIN 19643-1 erfolgt die Messung des pH-Wertes zur Regelung und zur Überwachung des Beckenwassers normgerecht mit einer Glaselektroden-Messkette. Alternativ ist nach dieser Norm auch eine Messung mit dem fotometrischen Verfahren, unter Einschränkungen zulässig.

Der pH-Wert ist ein verfahrensabhängiger Messwert. Der pH-Wert ist der Anzeigewert einer elektrometrischen Messung mit einer Glas-Elektroden-Messkette. Gemäß der Definition für den pH-Wert handelt es sich bei dem fotometrisch gemessenen Wert genau genommen nicht um einem pH-Wert.

Messunsicherheit

Die Messunsicherheit ist ein Bereich um den Anzeigewert der Messeinrichtung, innerhalb dessen der reale wirkliche pH-Wert, mit einer

definierten Wahrscheinlichkeit liegt (üblich 95% Wahrscheinlichkeit). Das heißt bei einem Anzeigewert von 7,1 und einer Messunsicherheit von $U \pm 0,2$ liegt der wirkliche pH-Wert (paH-Wert) mit einer Wahrscheinlichkeit von 95% ($k=1$) zwischen $pH = 6,9$ und $pH = 7,3$.

Ein Messwert dessen Messunsicherheit unbekannt ist, im gesamt möglichen pH-Bereich liegend, ist also völlig nutzlos.

Mess- und Regeleinrichtung

Die Messunsicherheit des Anzeigewertes bei der pH-Messung resultiert aus den Werten der Messunsicherheiten bei der messtechnische Rückführung auf das nationale Normal („Ur-Meter“ = Referenz-Pufferlösung der Physikalisch-technischen Bundesanstalt PTB).

Der von der Mess- und Regeleinrichtung angezeigte Messwert soll stets den voreingestellten Regelwert innerhalb einer festgelegten Toleranz entsprechen. Abweichungen des pH des Beckenwassers gleicht die Regeleinrichtung durch Dosierung von pH-Senker oder pH-Heber aus. Das Gleiche passiert z. B. bei einer verschmutzten oder verbrauchten pH-Messkette. Die Mess- und Regelanlage stellt den Anzeigewert durch Dosierung des pH-Einstellers (Säure/Base) auf dem voreingestellten Regelwert ein, der wirkliche pH des Beckenwassers kann hierbei erheblich vom Anzeigewert abweichen.

Um diesen Effekt zu verhindern, sollen tägliche Vergleichsmessungen eine zuverlässige Regelung des pH des Beckenwassers sichern. Der Vergleich erfolgt mit einem nach dem elektrometrischen Verfahren arbeitenden pH-Meter mit einer pH-Glaselektrodenmesskette. Die Messunsicherheit des Anzeigewertes ergibt sich wiederum aus einer Rückführung auf das nationale Normal.

Rückführungskette

Anzeigewert der Mess- und Regelanlage (Anwender) → Messwert des Vergleichs-pH-Meters (Anwender) → Referenzwert der Referenz-

lösung „Pufferlösung“ (Hersteller) → ... → Nationales Normal (PTB). Die Messunsicherheit nimmt bei jedem Vergleich zu.

Diese Rückführung ist bei abweichenden Messverfahren (wie das fotometrische Verfahren) nicht möglich. Bereits beim Kalibrieren des fotometrischen Verfahrens bleibt der Einfluss der Zusammensetzung der Lösung auf den Anzeigewert unbekannt. Ebenso ist der Einfluss der Zusammensetzung des Beckenwassers auf den Messwert unbekannt.

Kalibrieren der Mess- und Regeleinrichtung

Eine Möglichkeit besteht in einem entsprechend häufigem (täglich) Kalibrieren der Mess- und Regeleinrichtung. In diesem Fall erfolgt die Rückführung direkt über die Mess- und Regeleinrichtung. Die Mess- und Regeleinrichtung ist dann das rückgeführte Referenzverfahren und der Wert der fotometrischen Messung ein unverbindlicher Orientierungswert für das Beckenwasser.

Probleme bei der elektrometrischen Vergleichsmessung

Die häufig geäußerten Probleme der elektrometrischen pH-Messung beruhen leider auf eine Anzahl von Faktoren, z. B. die Einstelldauer des Messwertes, Anströmungseffekte oder unzureichende Fachkenntnisse der Anwender. Ursachen sind nicht selten die Verwendung ungeeigneter pH-Messketten, fehlerhafter Umsetzung der Kalibrierung, der Justierung und/oder unzureichender Wartung der Messeinrichtung.

Eigene Erfahrungen zeigten, dass häufig preiswerte pH-Messketten bereits nach wenigen Mo-

naten ein zu langsames Einstellverhalten aufwiesen, insbesondere bei Messgeräten/Anwendern die zu schnell (zu früh) einen Messwert als stabil bewerten oder zu seltene Kalibrierungen. Fehlerhaften Gebrauchsanweisungen und/oder unerfahrene Anwender, die das Kalibrieren mit dem Justieren verwechseln. Geräte/Anwender die zu tolerante Kriterien für die zulässigen Kalibrierdaten (Steilheit und Nullpunkt) aufweisen und so Ursache einer mangelhaften Wartung der Messeinrichtung sind. Fehlende Dokumentation und Beachtung der Kalibrierdaten der Messeinrichtungen um nur die wesentlichen Fehlerquellen zu nennen.

Fazit

Die fotometrische Messung des pH ist vielleicht unkomplizierter als eine elektrometrische Messung, dies ist jedoch ein Zeichen von Wunschenken ein anspruchsvolles Verfahren durch ein Verfahren zu ersetzen, das praktisch Jeder anwenden kann. Das Erfüllen von Wünschen war schon immer beliebiger als die Konfrontation mit der Realität. Der pH ist allerdings eine zu wichtige Messgröße für die Qualität des Beckenwassers als das den Ergebnissen eines Orientierungsverfahrens beruhen sollte.

Quellen

pH-Messung Allgemeine Begriffe, DIN 19260, 2005

Aufbereitung von Schwimm- und Badebeckenwasser – Teil 1: Allgemeine Anforderungen; Entwurf DIN 19643-1, 2022

Guide to the use of repeatability, reproducibility and trueness estimates in measurement uncertainty estimation, ISO/IEC 6959:2019