

JUMO



Amperometrische Messung von freiem Chlor, Chlordioxid und Ozon



Dr. Jürgen Schleicher

Amperometrische Messung von freiem Chlor, Chlordioxid und Ozon

Dr. rer. nat. Dipl.-Chem. (Univ.) Jürgen Schleicher

Bemerkung

Diese Broschüre wurde nach bestem Wissen und Gewissen erstellt. Für mögliche Irrtümer übernehmen wir keine Gewähr. Maßgebend sind in jedem Fall die Betriebsanleitungen zu den entsprechenden Geräten.

Vorwort

Aus hygienischen Gründen muss das Trinkwasser oder sonstiges Wasser, mit dem Menschen direkt oder indirekt in Kontakt kommen, häufig mit Mitteln behandelt werden, welche enthaltene Mikroorganismen abtöten. Sehr oft werden für diesen Zweck Chlor, Chlorverbindungen oder Ozon als Desinfektionsmittel eingesetzt. In diesem sensiblen Bereich ist eine hohe Sicherheit für den Verbraucher unbedingt erforderlich, deswegen setzt man Anlagen ein, die vollautomatisch die Desinfektionsmittelkonzentration überwachen, regeln und dokumentieren.

Die beste Möglichkeit zur Überwachung der Desinfektionsmittelkonzentration sind amperometrische Sensoren. In diesem Kapitel sollen die elektrochemischen Grundlagen und die Anwendungstechnik solcher Sensoren in verständlicher Form für den interessierten Leser dargestellt werden.

Wir bemühen uns, die Informationen zur amperometrischen Messung von Chlor, Chlordioxid und Ozon in Wasser stets auf dem neuesten Stand zu halten. Im Zweifelsfall konsultieren Sie bitte die aktuellen gesetzlichen Vorschriften und betreffenden Normen. Unsere Leser sind zu einem regen Erfahrung- und Wissensaustausch aufgerufen. Gerne nehmen wir Ihre Anregungen und Diskussionsbeiträge auf.

Fulda, im April 2012

Dr. rer. nat. Dipl.-Chem. (Univ.) Jürgen Schleicher



JUMO GmbH & Co. KG

Moritz-Juchheim-Straße 1

36039 Fulda, Germany

Telefon: +49 661 6003-714

Telefax: +49 661 6003-605

E-Mail: analysenmesstechnik@jumo.net

Internet: www.jumo.net

Nachdruck mit Quellennachweis gestattet!

Teilenummer: 00394969

Buchnummer: FAS 619

Druckdatum: 2012-04

1	Einleitung	7
1.1	Grundlagen der mikrobiologischen Wasseraufbereitung	7
1.1.1	Vorschriften zur hygienischen Wasserqualität	7
1.1.2	Zugelassene Desinfektionsmittel für Trink- und Badewasser	8
1.1.3	Behandlung von Wasser mit Oxidationsmitteln	8
1.1.4	Kriterien für die hygienische Wasserqualität	9
2	Grundlagen	11
2.1	Chlorung von Wasser	11
2.1.1	Definitionen	13
2.2	Einsatz von Chlordioxid als Aufbereitungsmittel für Wasser	14
2.3	Einsatz von Ozon als Aufbereitungsmittel für Wasser	14
2.4	Vor- und Nachteile von Chlor, Chlordioxid und Ozon als Aufbereitungsmittel für Wasser	15
2.4.1	Chlor	15
2.4.2	Chlordioxid	15
2.4.3	Ozon	16
2.5	Analytische Bestimmungsmethoden	17
2.5.1	Bestimmung von Chlor nach DIN EN ISO 7393-2 (früher DIN 38408-G4)	17
2.5.2	Bestimmung von Chlordioxid nach DIN 38408-G5	17
2.5.3	Bestimmung von Ozon nach DIN 38408-G3	18
2.5.4	Kontinuierliche Messverfahren für Desinfektionsmittelkonzentrationen	18
2.6	Weitere Aufbereitungsmittel	19
2.7	Amperometrische Sensoren	20
2.7.1	Reaktionen an Metalloberflächen, Nernstsche Diffusionsschicht	23
2.7.2	Zwei-Elektroden-System	24
2.7.3	Drei-Elektroden-System	26
2.8	Chemische Vorgänge an der Messelektrode	27
2.8.1	Temperaturabhängigkeit	27
2.8.2	Kalibrierprozedur	27
3	Messtechnik	29
3.1	Aufbau der JUMO-Messzellen für freies Chlor, Chlordioxid und Ozon	29
3.1.1	Elektroden	30
3.1.2	Membrantypen	30
3.1.3	Elektrolyt	32
3.1.4	Anströmung	32
3.1.5	Temperaturkompensation	32

Inhalt

3.2	Spezielle Messzellen- und Membrantypen für besondere Anwendungen	33
3.2.1	Messzelle für freies Chlor mit reduzierter pH-Empfindlichkeit	33
3.2.2	Tensid- und chemikalienfeste Membranen zur Messung von Chlordioxid und Ozon	34
3.3	Wahl der Messstelle, Installation und elektrischer Anschluss des Sensors	35
4	Anwendungen	37
4.1	Anwendungen der amperometrischen Chlor-, Chlordioxid- und Ozonmessung	37
4.2	Unverträglichkeiten mit dem Messmedium	37
5	Qualitätssicherung	39
5.1	Fehler und Störungen bei der Messung mit amperometrischen Sensoren	39
6	Quellenangabe	41
6.1	Normen und Verordnungen aus dem Bereich der Wasseraufbereitung mit Chlor, Chlordioxid und Ozon	41
6.2	Literatur	42

Wasser ist unser wichtigstes Lebensmittel: Ohne ausreichende Wasseraufnahme kann ein Mensch nur kurze Zeit existieren. Viele unserer übrigen Lebens- und Nahrungsmittel enthalten zu einem großen Teil ebenfalls Wasser, werden mit Wasser versetzt oder kommen bei ihrer Zubereitung mit Wasser in Kontakt. Es ist daher eine existenzielle Frage für die Menschheit Wasser in ausreichender Menge sowie in guter chemischer und mikrobiologischer Qualität zur Verfügung zu haben.

Gewöhnlich wird unser Trinkwasser aus dem Grund- oder Oberflächenwasser gewonnen und gelangt über meist lokale Netzwerke zum Verbraucher. Je nach vorliegender Wasserqualität müssen noch verschiedene chemische, physikalische und mikrobiologische Aufarbeitungsschritte vorgeschaltet werden, bis eine Qualität erreicht ist, die dem Verbraucher über das Rohrleitungsnetz zur Verfügung gestellt werden kann.

Hier ist die hygienische Qualität des Wassers von besonderer Bedeutung: Während bei chemischen Verunreinigungen eine bestimmte Mindestkonzentration vorliegen muss, damit eine biologische Wirkung eintritt, können bereits wenige Krankheitserreger im Wasser ausreichen, um verschiedene schwere Krankheiten auszulösen. Bei günstigen Wachstumsbedingungen und einem ausreichenden Nährstoffangebot vermehren sich die Krankheitserreger sogar im Wasserleitungsnetz. In vielen Entwicklungsländern treten Epidemien auf, die durch Krankheitserreger im Wasser ausgelöst werden. Noch 1919 und 1926 kamen in Pforzheim und Hannover mehrere hundert Menschen bei Typhusepidemien um. Der hygienischen Aufbereitung des Trinkwassers ist einer der wesentlichen Fortschritte der öffentlichen Gesundheit des 20. Jahrhunderts zu verdanken.

Nicht nur das Wasser, welches direkt vom Menschen aufgenommen wird, sondern auch das Wasser, das in irgendeiner Weise in Kontakt mit Menschen kommt, muss über eine einwandfreie hygienische Qualität verfügen. Dies beinhaltet z. B. auch Badewasser in Schwimmbädern und Wasch- oder Spülwasser in Lebensmittel verarbeitenden Betrieben.

1.1 Grundlagen der mikrobiologischen Wasseraufbereitung

1.1.1 Vorschriften zur hygienischen Wasserqualität

Die hygienischen Anforderungen, die an Wasser zu stellen sind, werden in verschiedenen Gesetzen und Verordnungen festgelegt:

Trinkwasser

„Wasser für den menschlichen Gebrauch muss frei von Krankheitserregern, genusstauglich und rein sein. Dieses Erfordernis gilt als erfüllt, wenn bei der Wassergewinnung, der Wasseraufbereitung und der Verteilung, die allgemein anerkannten Regeln der Technik eingehalten werden und das Wasser für den menschlichen Gebrauch den Anforderungen der §§5 bis 7 entspricht.“
(Trinkwasserverordnung 2001 (TrinkwV 2001, 2. Abschnitt §4).

Badewasser

„Schwimm- oder Badebeckenwasser in öffentlichen Bädern oder Gewerbebetrieben muss so beschaffen sein, dass durch seinen Gebrauch eine Schädigung der menschlichen Gesundheit durch Krankheitserreger nicht zu besorgen ist. Schwimm- oder Badebecken, einschließlich ihrer Wasseraufbereitungsanlagen, unterliegen insoweit der Überwachung durch das Gesundheitsamt“ (§11 Bundes-Seuchengesetz, BSeuchG).

1 Einleitung

1.1.2 Zugelassene Desinfektionsmittel für Trink- und Badewasser

Zulässige Desinfektionsmittel für Trinkwasser

gemäß Trinkwasserverordnung 2001, 3. Abschnitt, §11 „Aufbereitungsstoffe und Desinfektionsverfahren“ sind:

- Chlor(gas) (Cl_2)
- Natriumhypochlorit (NaOCl), Calciumhypochlorit (Ca(OCl)_2), Magnesiumhypochlorit (Mg(OCl)_2) oder Chlorkalk (CaCl(OCl))
- Chlordioxid (ClO_2)
- Ozon (O_3)

Zulässige Desinfektionsmittel für Badewasser

gemäß DIN 19643-1 (Aufbereitung von Schwimm- und Badebeckenwasser) sind:

- Chlor(gas) (Cl_2)
- Natriumhypochlorit (NaOCl)
- Calciumhypochlorit (Ca(OCl)_2)

Grundsätzlich

Bei den zur Desinfektion von Wasser eingesetzten Desinfektionsmitteln handelt es sich ausschließlich um Oxidationsmittel.

1.1.3 Behandlung von Wasser mit Oxidationsmitteln

Desinfektion/Entkeimung

Die Behandlung von Wasser dient in erster Linie der Abtötung oder Verringerung enthaltener Mikroorganismen (Bakterien, Viren usw.). Diesen Vorgang kann man auch als Desinfektion oder Entkeimung bezeichnen. Die primäre Funktion der Inaktivierung pathogener Mikroorganismen (Krankheitserreger) wird ergänzt durch weitere qualitätsverbessernde Effekte des Oxidationsmittels:

- Oxidation von Fe(II+) und Mn(II+) zu Fe(III+) und Mn(IV+) , die sich als Eisenhydroxid bzw. Manganoxid niederschlagen und so entfernt werden können
- durch eine Restkonzentration an Desinfektionsmittel wird eine Verschlechterung der mikrobiologischen Qualität des Wassers auf dem Weg zum Verbraucher vermieden
- Beseitigung von unerwünschten Geruchs- und Geschmacksstoffen durch Oxidation
- Verbesserung der Effizienz bei Koagulation und Filtration (Entfernung von Fremdstoffen)
- Entfernung von Verfärbungen des Wassers, die z. B. durch Huminstoffe hervorgerufen sein können
- Verhinderung von Algenwachstum beispielsweise in Filtern und Sedimentationsbecken

Nebenprodukte

Bei der Behandlung des Wassers ist man bestrebt, dass sich möglichst wenige unerwünschte Nebenprodukte bei der Desinfektion, wie z. B. Trihalogenmethane, bilden. Dies kann in gewissem Maße durch die Bedingungen (Chlormenge, Temperatur, pH-Wert, ...) gesteuert werden, bei denen die Desinfektion erfolgt. Aber auch durch eine Vorbehandlung mit Ozon können z. B. bereits die Vorläufer von unerwünschten Nebenprodukten im Wasser, die mit Chlor reagieren würden, entfernt werden.

1.1.4 Kriterien für die hygienische Wasserqualität

Qualitätsindikatoren

Ein direkter Nachweis, dass im **Trinkwasser** keine Krankheitserreger (pathogene Keime) enthalten sind, kann routinemässig nicht erbracht werden. Man hat daher Grenz- bzw. Richtwerte für Indikatoren festgelegt, die auf ein mögliches Vorhandensein von Krankheitserregern hinweisen. Indikatorkeime sind z. B. Escherichia Coli (E.coli), coliforme Bakterien und Enterokokken. Diese dürfen in einer Probemenge von 100 ml Wasser nicht enthalten sein (Anl. 1, Teil I, TrinkwV 2001).

Darüber hinaus ist eine Obergrenze für die Summe aller enthaltenen Keime festgelegt: „In Trinkwasser soll die Koloniezahl den Grenzwert von 100 je ml bei einer Bebrütungstemperatur von 22 °C und bei einer Bebrütungstemperatur von 36 °C nicht überschreiten.“ (Anl. 3, TrinkwV 2001). Der Grenzwert von 100 Kolonien je ml bei einer Bebrütungstemperatur von 22 °C gilt für Wasserproben am Zapfhahn des Verbrauchers. Unmittelbar nach Abschluss der Aufbereitung dürfen in diesem Fall nicht mehr als 20 Kolonien je ml enthalten sein.

Die Koloniezahl ist ein Indikator für die Reinheit des Wassers. Also ein Parameter an dem sich eine Verbesserung (Erniedrigung) bzw. Verschlechterung (Erhöhung) der mikrobiologischen Qualität ablesen lässt.

Die mikrobiologischen Anforderungen für **Badebeckenwasser** können DIN 19643, Teil 1 entnommen werden. Bei den Koloniezahlen gelten die gleichen Grenzwerte wie bei Trinkwasser; die Keime Pseudomonas Aeruginosa, E.coli und Legionella pneumophila dürfen in einer 100-ml-Probe des Beckenwassers nicht nachweisbar sein.

1 Einleitung

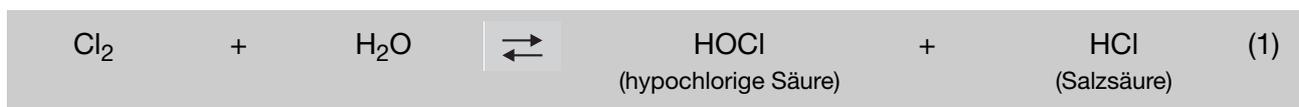
2.1 Chlorung von Wasser

Standard

Die Chlorung ist das am häufigsten eingesetzte Desinfektionsverfahren für Wasser. Es gibt verschiedene Methoden dem Wasser Chlor oder entsprechende Verbindungen zuzusetzen (Kapitel 1.1.2 „Zugelassene Desinfektionsmittel für Trink- und Badewasser“). In der Praxis geht man meistens so vor, dass man zunächst eine Lösung von Chlorgas bzw. Hypochloriten in Wasser herstellt und diese dann dem aufzubereitenden Wasser in der erforderlichen Menge zudosiert. Entsprechende Ausgangslösungen können auch vor Ort durch die Elektrolyse von wässrigen Natriumchloridlösungen hergestellt werden, das hierbei entstehende Chlorgas löst sich dann sofort im Wasser.

Chlorgas

Die keimtötende Wirkung von Chlorgas (Cl_2) beruht hauptsächlich auf der sich in Wasser bildenden unterchlorigen oder hypochlorigen Säure (HOCl):



Bei der Reaktion von Cl_2 mit Wasser (H_2O) bilden sich hypochlorige Säure (HOCl) und Salzsäure (HCl). Die Salzsäure verursacht als starke Säure eine pH-Wert Absenkung, wenn keine Pufferwirkung im Wasser vorhanden ist. Aus diesem Grund muss der pH-Wert ggf. mit Lauge auf den gewünschten Wert eingestellt werden. Bei der obigen Reaktion handelt es sich um eine Gleichgewichtsreaktion. Die Lage des Gleichgewichts ist von pH-Wert und Temperatur abhängig.

Hypochlorige Säure

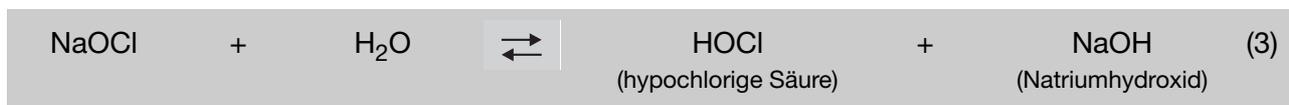
HOCl ist eine schwache Säure ($\text{p}K_s = 7,5$). Bei höheren pH-Werten dissoziiert HOCl zunehmend unter Bildung von Hypochlorit-Ionen ClO^- :



Die Hypochlorit-Ionen besitzen ebenfalls eine desinfizierende Wirkung, jedoch in weitaus geringerem Ausmaß als HOCl. Daher haben Wasser mit zunehmendem pH-Wert einen zunehmenden Chlorbedarf bzw. erfordern eine längere Einwirkzeit oder höhere Einwirkungstemperaturen.

Hypochlorite

Eine andere Möglichkeit zur Desinfektion von Wasser bietet der Einsatz von Hypochloriten, z.B. Natriumhypochlorit (NaOCl).



Das bei der Reaktion entstehende Natriumhydroxid verursacht als starke Base bei schwach gepuffertem Wasser eine pH-Erhöhung, die ggf. durch Zugabe einer Säure auf den richtigen pH-Wert korrigiert werden muss.

Bitte beachten Sie beim Einsatz von Hypochlorit-Lösungen, dass diese instabil sind und sich zersetzen können. Die Zersetzung wird begünstigt durch Temperaturerhöhung, Licht, Lagerzeit und die Anwesenheit von Metallionen. Durch die Zersetzung bildet sich neben anderen Reaktionsprodukten auch Chlorat, was als Inhaltsstoff von Trink- und Badewasser nicht erwünscht ist.

2 Grundlagen

Temperatur- und pH-Wert-Abhängigkeit

Die Lage des Gleichgewichts zwischen in Wasser gelöstem Chlorgas ($\text{Cl}_2(\text{aq.})$), hypochloriger Säure (HOCl) und Hypochlorit (OCl^-) ist neben der Temperatur in erster Linie vom pH-Wert abhängig.



Das Mengenverhältnis

von HOCl und OCl^- wird anhand der folgenden Abbildung erläutert:

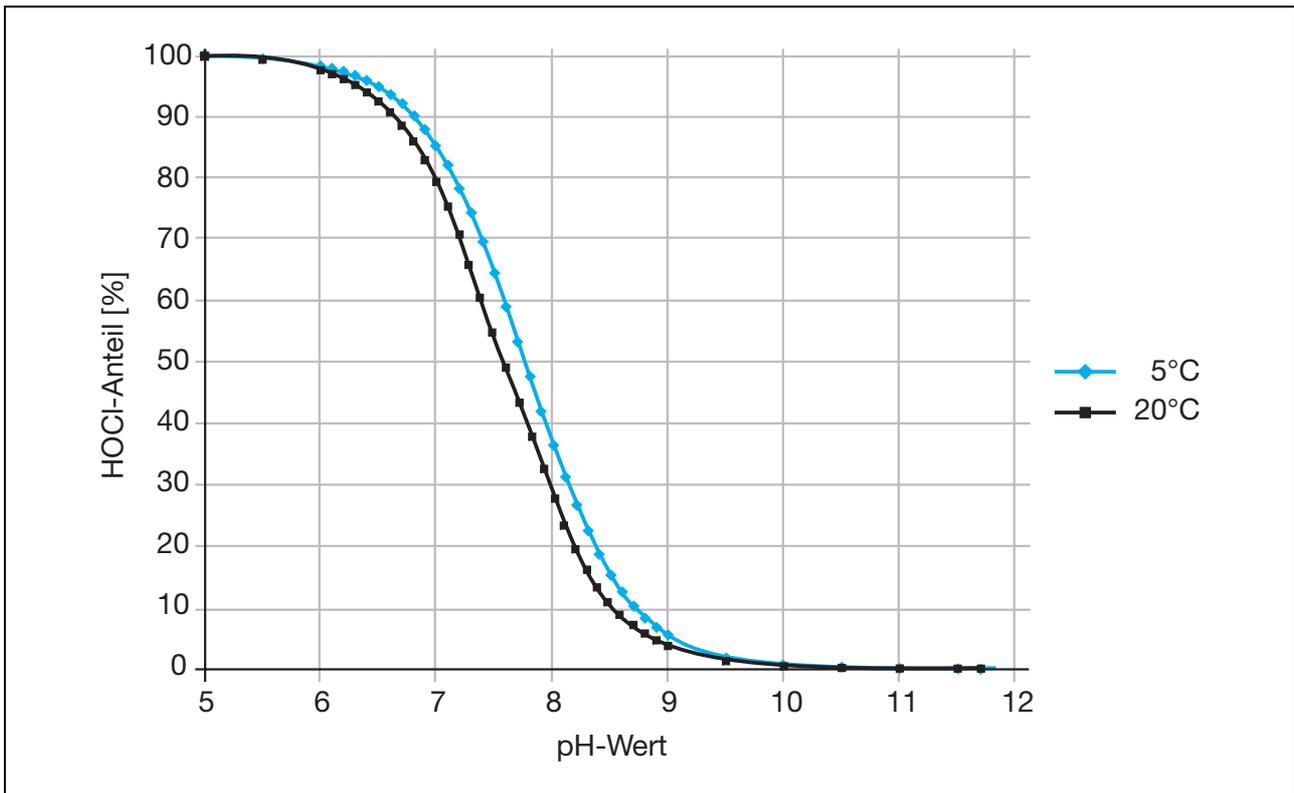


Abbildung 1: Existenzbereiche von hypochloriger Säure und Hypochlorit in Abhängigkeit vom pH-Wert für 5°C und 20°C

Dargestellt ist der prozentuale Anteil von HOCl , der Anteil von OCl^- ergibt sich aus: $100 - [\text{HOCl}]$

Für die einzelnen pH-Bereiche gilt gemäß Abbildung 1:

pH-Bereich	vorherrschende Komponente	Beispiel
3 – 6	HOCl	Bei 20 °C $\text{HOCl} > 95 \%$
6 – 9	Gemische von HOCl und OCl^-	Bei pH 7 und 20 °C $\approx 80 \%$ HOCl , $\approx 20 \%$ OCl^-
		Bei pH 8 und 20 °C $\approx 28 \%$ HOCl , $\approx 72 \%$ OCl^-
> 9	OCl^-	Bei pH 9 und 20 °C $\text{HOCl} < 5 \%$

Im niedrigeren pH-Bereich unter 3 liegt neben HOCl zunehmend auch noch undissoziiertes physikalisch im Wasser gelöstes Cl_2 -Gas vor.

Temperaturabhängigkeit

Je niedriger die Temperatur ist, desto höher ist bei vorgegebenem pH-Wert der Anteil an HOCl. Bei der Desinfektion von Wasser muss der pH-Wert eingeregelt und dann eingehalten werden. Bei zu hohen pH-Werten nimmt die Keimtötungsgeschwindigkeit stark ab, bei zu niedrigen pH-Werten besteht Korrosionsgefahr.

Anmerkung

Prinzipielle pH-Grenzwerte für Trinkwasser:

- EG-Richtlinie über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (98/83/EG vom 3. November 1998): 6,5 bis 9,5
- WHO-Guideline Value: < 8,0
- Anlage 3 TrinkwV 2001: $\geq 6,5$ und $\leq 9,5$
Zusatzbemerkungen: „Das Wasser sollte nicht korrosiv wirken. Die berechnete Calcitlösekapazität am Ausgang des Wasserwerks darf 5 mg/l CaCO_3 nicht überschreiten; diese Forderung gilt als erfüllt, wenn der pH-Wert am Wasserwerkausgang $\geq 7,7$ ist. Bei der Mischung von Wasser aus zwei oder mehr Wasserwerken darf die Calcitlösekapazität im Verteilungsnetzwerk den Wert von 10 mg/l nicht überschreiten.“ (TrinkwV 2001, Anl. 3, Lfd-Nr. 18)

Die pH-Grenzwerte für Badebeckenwasser sind in DIN 19643 (Aufbereitung von Schwimm- und Badebeckenwasser) festgelegt. Für Badebeckenwasser gilt im Allgemeinen pH 6,5 - 7,6 (Süßwasser) bzw. pH 6,5 - 7,8 (Meerwasser) – Sonderfälle, siehe Norm.

In der Praxis

Im Interesse einer effektiven Desinfektion wird man bei Zusatz von Cl_2 oder NaOCl eher einen pH-Wert in dem unteren pH-Sollbereich einstellen. Andererseits ist zu beachten, dass im sauren Bereich eine verstärkte Korrosion an Metall, Beton usw. auftritt. In der Praxis wird man deshalb als Kompromiss einen pH-Wert einstellen, der etwa im Bereich von 7,2 und 7,4 liegt.

2.1.1 Definitionen

Kennzahlen

Nach DIN EN ISO 7393-2 (früher DIN 38408-G4) unterscheidet man folgende Kennzahlen für die Chlorkonzentration in Wasser:

- Freies Chlor: Cl_2 (aq.), HOCl, OCl^- (je nach vorliegendem pH-Wert).
- Gebundenes Chlor: Chloramine (NH_2Cl , NHCl_2 , NCl_3 und organische Chloramine, z. B. CH_3NHCl).
- Gesamtchlor: Summe des freien und des gebundenen Chlors.

Dosierung

Die Chlorkonzentration in Wasser, das mit Chlor oder Hypochloriten versetzt wurde, gibt man als freies Chlor in mg/l Cl_2 an.

Trinkwasser

Je nach Qualität des Rohwassers dürfen in Trinkwasser bis zu 1,2 mg/l Cl_2 zugesetzt werden. Nach Abschluss der Aufbereitung darf die Konzentration an freiem Chlor 0,3 mg/l nicht überschreiten. Gemäß Trinkwasser-Verordnung muss Trinkwasser bei der Desinfektion mit Chlor nach der Aufbereitung eine Restkonzentration von 0,1 mg/l Cl_2 aufweisen. In besonderen Fällen erlaubt die Trinkwasser-Verordnung einen Zusatz von bis zu 6 mg/l Cl_2 (TrinkwV 2001. 3. Abschn. § 11).

Badebeckenwasser

Hier gelten nach DIN 19643-Teil 1 (Aufbereitung von Schwimm- und Badebeckenwasser) folgende Grenzwerte für freies Chlor: Allgemein 0,3 - 0,6 mg/l Cl_2 und in Warmsprudelbecken 0,7 - 1,0 mg/l Cl_2 .

2 Grundlagen

Bitte beachten Sie weitere Einschränkungen in DIN 19643!

Für gebundenes Chlor und Trihalogenmethane berechnet als Chloroform werden in DIN 19643, Teil 1 obere Grenzwerte von 0,2 mg/l und 0,02 mg/l angegeben.

Bitte beachten Sie auch hier weitere Einschränkungen und Sonderfälle in DIN 19643!

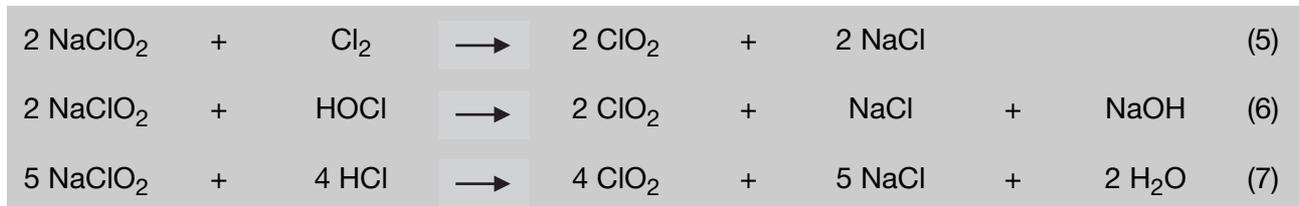
2.2 Einsatz von Chlordioxid als Aufbereitungsmittel für Wasser

Wirkung

Chlordioxid (ClO_2) löst sich als Gas in Wasser. Eine Hydrolyse wie bei Chlor läuft nicht ab. Die Desinfektionswirkung von Chlordioxid beruht auf einer Oxidationsreaktion der unerwünschten Wasserinhaltsstoffe, bei welcher Chlordioxid zu Chlorit (ClO_2^-) reduziert wird.

Vorsicht!

Chlordioxid kann wegen seiner Explosivität nicht in komprimierter Form oder in höherkonzentrierten Lösungen gelagert werden. Man stellt ClO_2 deswegen am Ort der Verwendung aus Natriumchlorit (NaClO_2) und Chlor (Cl_2) oder Natriumhypochlorit (NaClO) bzw. aus Natriumchlorit und Salzsäure (HCl) her:



In Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen bei der Herstellung von ClO_2 ist als unerwünschte Nebenreaktion die Bildung von Chlorat (ClO_3^-) möglich.

Dosierung

Chlordioxid darf dem Trinkwasser bis zu einer Konzentration von 0,4 mg/l zugesetzt werden. Nach Abschluss der Aufbereitung muss die Konzentration von Chlordioxid zwischen 0,05 und 0,2 mg/l (TrinkwV 2001. 3. Abschn. §11) liegen.

5

2.3 Einsatz von Ozon als Aufbereitungsmittel für Wasser

Wirkung

Ozon ist eines der stärksten verfügbaren Oxidationsmittel, welches sehr schnell mit Verunreinigungen im Wasser reagiert und diese dadurch unschädlich macht. Ozon kann sich im Wasser in einem komplexen Mechanismus zu freien Hydroxyl-Radikalen zersetzen. Freie Hydroxyl-Radikale gehören zu den stärksten in Wasser vorkommenden Oxidationsmitteln. Die Oxidation von Wasserinhaltsstoffen kann entweder indirekt über die sehr reaktiven Hydroxyl-Radikale oder direkt über Ozon erfolgen. Welcher Oxidationsmechanismus bevorzugt abläuft, hängt von den herrschenden Bedingungen (höherer pH, Anwesenheit von UV-Strahlung → begünstigen Hydroxyl-Radikale) ab. Trotzdem ist das Oxidationsvermögen des Ozons in der Wasseraufbereitung nur wenig vom pH-Wert abhängig.

Ozon kann neben seiner eigentlichen Aufgabe der Desinfektion auch eingesetzt werden zur

- Oxidation anorganischer Inhaltsstoffe einschließlich Fe (II+), Mn (II+) und Sulfiden
- Oxidation von organischen Verschmutzungen einschließlich farb-, geruchs- und geschmacksverändernden Stoffen sowie phenolischen Verschmutzungen und Pestiziden

- bei Ozonbehandlung im Vorfeld einer Chlorung: Reduktion des erforderlichen Chlorbedarfs und Verminderung von Inhaltsstoffen, die mit Chlor störende Nebenprodukte bilden würden

Erzeugung

Ozon wird direkt am Ort der Verwendung durch elektrische Entladung oder auf elektrolytischem Wege hergestellt. Zur Erzeugung des Ozons wird je nach Verfahren Luft oder Sauerstoff verwendet.

Dosierung

Bei Ozon erlaubt die Trinkwasser-Verordnung einen Zusatz von max. 10 mg/l Ozon. Der obere Grenzwert nach der Aufbereitung beträgt 0,05 mg/l (TrinkwV 2001. 3. Abschn. §11).

Wegen seiner hohen Reaktivität wird das Ozon meistens schnell aufgezehrt, bei langen Rohrleitungswegen kann es daher erforderlich sein, das Wasser auf dem Weg zum Verbraucher vor Wiederverkeimung z. B. durch Zugabe von Chlor zu schützen.

2.4 Vor- und Nachteile von Chlor, Chlordioxid und Ozon als Aufbereitungsmittel für Wasser

2.4.1 Chlor

Vorteile

- erprobtes, sicheres und wirtschaftliches Desinfektionsmittel
- inaktiviert ein breites Spektrum im Wasser vorkommender Krankheitserreger
- Restkonzentration im Wasser kann leicht gemessen und geregelt werden
- Mn (II+), Fe(II+) und Hydrogensulfide werden oxidiert

Nachteile:

- pH-abhängige Desinfektionswirkung
- Bildung unerwünschter Nebenprodukte möglich, z. B. Trihalogenmethan-Bildung aus Fulvin- und Huminsäuren (→ gesundheitsschädlich, cancerogen?)
- Chloramin-Bildung bei Anwesenheit von Ammoniak oder Aminen (Schwimmbad → unangenehmer Geruch, Reizung von Augen und Schleimhäuten, gesundheitsschädlich)
- Chlorphenolbildung, sofern Wasser phenolhaltig (→ Beeinträchtigung von Geruch und Geschmack)
- hohes Gefährdungspotential bei unkontrolliertem Austritt von Chlorgas

2.4.2 Chlordioxid

Vorteile

- Desinfektionswirkung weniger stark vom pH-Wert abhängig als bei Chlor
- ClO_2 besitzt stärkere Desinfektions(Oxidations-)wirkung als Chlor
- unangenehme Geruchs- und Geschmacksstoffe (z. B. aus Phenolen, Algen...) im Wasser werden oxidiert (Umwandlung in geruchs- und geschmacksneutrale Stoffe)
- Mn (II+) und Fe(II+) werden oxidiert, auch in komplexierter Form
- ClO_2 ist in Wasser sehr stabil. Nach abgeschlossener Zehrung kann ein Überschuss längere Zeit aufrecht erhalten werden (Vermeidung von Wiederverkeimung bei langen Leitungswegen)

2 Grundlagen

- mit Ammoniak bildet ClO_2 keine Chloramine
- Trihalogenmethane werden nicht gebildet, da die Ausgangsverbindungen oxidiert werden; die Bildung anderer organischer Halogenverbindungen kann durch die exakte Kontrolle der Reaktionsbedingungen vermieden werden
- mit Phenolen werden keine übelriechenden Chlorphenole gebildet
- Geruchs- und Geschmacksgrenze ist höher als bei Chlor

Nachteile

- erheblich teurer als Chlorung
- Chlorit und Chlorat können als unerwünschte Nebenprodukte bei der Herstellung von ClO_2 gebildet werden
- Zersetzung von ClO_2 durch Sonnenlicht
- hohes Gefährdungspotential bei unkontrolliertem Austritt von Chlordioxid

2.4.3 Ozon

Vorteile

(Kapitel 2.3 „Einsatz von Ozon als Aufbereitungsmittel für Wasser“)

- starkes Desinfektionsmittel (stärker als Cl_2 und ClO_2), daher nur kurze Einwirkzeit erforderlich.
- die biozide Wirkung ist pH-unabhängig
- wirkt durch Oxidation organischer Stoffe (z. B. Huminstoffe) verbessernd auf Geruch, Geschmack und Farbe des Wassers
- bei der Zersetzung von Ozon bildet sich nur gelöster Sauerstoff („rückstandsfrei“)
- Ozon bildet keine halogenhaltigen Nebenprodukte
(Ausnahme: wenn Br^- -Ionen im Wasser vorhanden sind
→ Bildung von Bromat-Ionen, Bromoform, bromierte Essigsäure usw.)

Nachteile

- relativ hohe Kosten (Anlage, Energie...).
- bei Verwendung von Luft zur Herstellung von O_3 ist die Bildung von Stickoxiden als unerwünschten Nebenprodukten möglich (→ Bildung organischer Nitroverbindungen)
- Bildung von unerwünschten Nebenprodukten im Wasser möglich: Aldehyde, Ketone, Carbon-säuren, Bromat und bromierte organische Verbindungen in Anwesenheit von Bromid-Ionen
- wegen seiner hohen Reaktivität baut sich das Ozon relativ schnell ab; gegen eine eventuelle Wiederverkeimung des Wassers oder eine Biofilmbildung im Verteilersystem muss daher ein sekundäres Desinfektionsmittel eingesetzt werden
- Ozon ist korrosiv und hoch-toxisch (Gefahr bei unkontrolliertem Entweichen)

2.5 Analytische Bestimmungsmethoden

2.5.1 Bestimmung von Chlor nach DIN EN ISO 7393-2 (früher DIN 38408-G4)

Die photometrische Bestimmung

von Chlor mit der DPD-Methode (DPD = N,N-Diethyl-p-phenylendiamin) basiert auf folgender Reaktionsgleichung:

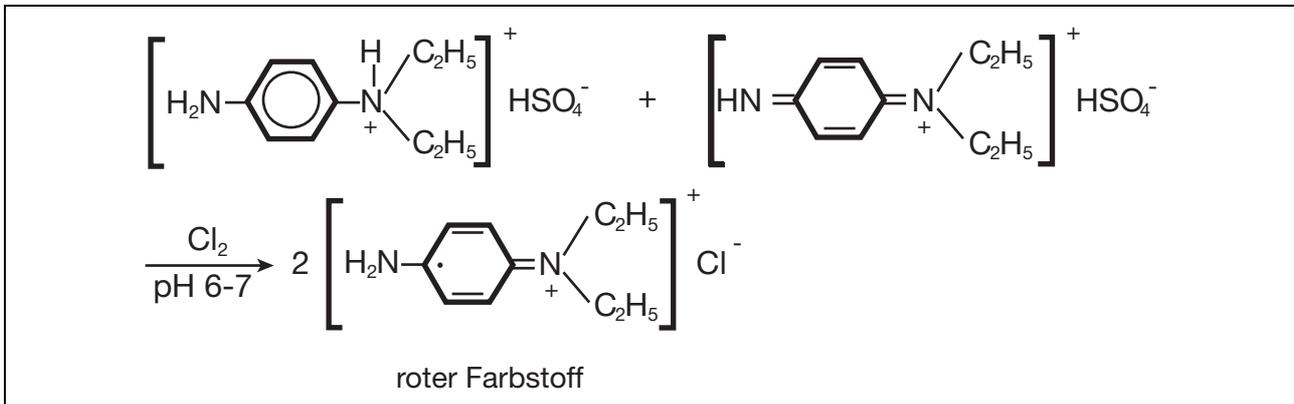


Abbildung 2: Reaktionsgleichung für die Umsetzung von DPD mit Chlor
(aus L.A. Hütter, *Wasser und Wasseruntersuchung*, 6. Auflage, Verlag Salle Sauerländer, Frankfurt/M, 1994)

Methode

Als Messgröße dient die Absorption im Maximum des UV/VIS-Spektrums des roten Farbstoffs, der durch die Reaktion von DPD mit Cl_2 gebildet wird. Die Absorption ist proportional zur vorhandenen Farbstoffkonzentration bzw. zur vorliegenden Konzentration an freiem Chlor.

In Abwesenheit von Iodid-Ionen wird lediglich das freie Chlor erfasst. Gibt man anschließend Kaliumiodid zu, setzen die in der Probe vorhandenen Chlorsubstitutionsprodukte eine stöchiometrische Menge Iod frei, welches entsprechend der obigen Gleichung anstelle von Cl_2 mit DPD reagiert. Als Ergebnis erhält man die Gesamtchlorkonzentration. Die Differenz von Gesamtchlor und freiem Chlor ergibt das gebundene Chlor.

Neben der DPD-Methode gibt es noch zwei weitere Verfahren zur Chlorbestimmung: ein titrimetrisches Verfahren mit DPD als Indikator (DIN EN ISO 7393-1) und ein iodometrisches Verfahren (DIN EN ISO 7393-3).

2.5.2 Bestimmung von Chlordioxid nach DIN 38408-G5

Titration

Dieses Verfahren basiert auf der Oxidation von DPD durch ClO_2 . Der gebildete Farbstoff wird durch die Titration mit Ammoniumeisen(II)sulfat-Lösung entfärbt. Aus dem Verbrauch der Lösung berechnet sich die Konzentration des Chlordioxids.

Alternativ

hierzu ist auch eine photometrische Bestimmung von ClO_2 mit DPD möglich. Wie beim Chlor berechnet sich die Konzentration des ClO_2 aus der Absorption mit einem chlordioxidspezifischen Faktor.

2 Grundlagen

2.5.3 Bestimmung von Ozon nach DIN 38408-G3

Drei Methoden

In dieser Norm werden drei Methoden zur Bestimmung von Ozon aufgeführt: Eine iodometrische Titration und zwei photometrische Bestimmungen mittels DPD oder Indigotrisulfonat. Hiervon wird wahrscheinlich die DPD-Methode am häufigsten im Bereich der Betriebskontrolle eingesetzt. Ozon reagiert wie Chlor und Chlordioxid mit DPD ebenfalls zu einem roten Farbstoff. Die Ozonkonzentration wird aus der gemessenen Absorption mittels eines ozonspezifischen Faktors berechnet.

2.5.4 Kontinuierliche Messverfahren für Desinfektionsmittelkonzentrationen

Kontinuierliche Messung

Bei den vorher vorgestellten Bestimmungsmethoden handelt es sich nicht um kontinuierliche (online) Messverfahren, sondern es werden zu bestimmten Zeitpunkten Proben entnommen und Einzelmessungen durchgeführt.

Die DIN 19643 gibt für die Aufbereitung von Schwimm- und Badebeckenwasser eine kontinuierliche Messung, Regelung und Aufzeichnung von freiem Chlor und pH-Wert vor (Ausnahme: Kaltwassertauchbecken $< 2 \text{ m}^3$).

Für die Regelung der Desinfektionsmittelkonzentration ist es von Vorteil, wenn dauernd ein elektrisches Signal zur Verfügung steht, das der Desinfektionsmittelkonzentration proportional ist. Dieses Signal kann dann als Eingangssignal für die Steuerung einer Dosieranlage für das Desinfektionsmittel verwendet werden, d. h. die Konzentration kann vollautomatisch geregelt werden.

2.6 Weitere Aufbereitungsmittel

Die im Kapitel 1.1.2 „Zugelassene Desinfektionsmittel für Trink- und Badewasser“ aufgeführten Desinfektionsmittel für Trink- und Badewasser (Cl_2 , NaOCl , Ca(OCl)_2 , Mg(OCl)_2 , CaCl(OCl) , ClO_2 , O_3) sind in folgenden offiziellen Dokumenten als Aufbereitungsstoffe aufgeführt:

- „Liste der Aufbereitungsstoffe und Desinfektionsverfahren gemäß §11 Trinkwasserverordnung 2001, 15. Änderung, Stand Juni 2011“ (in jeweils aktuellster Form verfügbar auf der Internetseite des Umweltbundesamtes: www.uba.de)
- DIN 19643 „Aufbereitung von Schwimm- und Badebeckenwasser“

Darüber hinaus gibt es noch eine Reihe anderer Mittel, welche auch zur Desinfektion von Wasser eingesetzt werden können. Der Einsatz dieser Mittel findet dabei offenbar hauptsächlich in privaten Schwimmbädern statt oder beschränkt sich auf andere Anwendungen.

Als Chlorabspalter werden beispielsweise in diesem Zusammenhang verschiedene organische Verbindungen eingesetzt: Dazu gehören Chloramin- oder Cyanursäure-Derivate.

Stellvertretend seien erwähnt:

- Dichlorisocyanursäure
- Trichlorisocyanursäure

Wenn Sie beim Einsatz eines organischen Chlorabspalters die Verwendung einer Chlormesszelle planen, setzen Sie sich bitte zunächst mit JUMO in Verbindung, ob der Einsatz eines amperometrischen Sensors möglich ist.

Als Alternative zu Chlor und seinen Verbindungen können auch das Halogen Brom oder dessen Verbindungen zur Wasserdessinfektion eingesetzt werden. Brom oder Bromverbindungen befinden sich allerdings ebenfalls in keiner der oben angeführten Auflistungen über Mittel zur Wasseraufbereitung, daher ist auch der Einsatz dieser Mittel weitgehend auf den Bereich privater Schwimmbekken oder anderer Sonderanwendungen begrenzt.

Im Prinzip ist auch bei Brom oder dessen Verbindungen ein Einsatz von amperometrischen Sensoren denkbar. Allerdings müssen die Sensoren hierfür speziell angepasst sein.

2 Grundlagen

2.7 Amperometrische Sensoren

Eine Möglichkeit zur kontinuierlichen Bestimmung von freiem Chlor, Chlordioxid und Ozon bietet die elektrochemische Bestimmung mittels amperometrischer Sensoren.

Messprinzip

Der zu bestimmende Analyt (z. B. Chlor) reagiert an der Arbeitselektrode (Kathode). Man misst einen zur Analytkonzentration in der Lösung proportionalen Strom.

Ausführung

Amperometrische Sensoren lassen sich nach folgenden Kriterien einteilen (siehe Abbildung 3):

- Zwei-Elektroden-Systeme
- Drei-Elektroden-Systeme mit potenziostatischer Schaltung

Die Sensoren gibt es sowohl in offener als auch in membranbedeckter Ausführung.

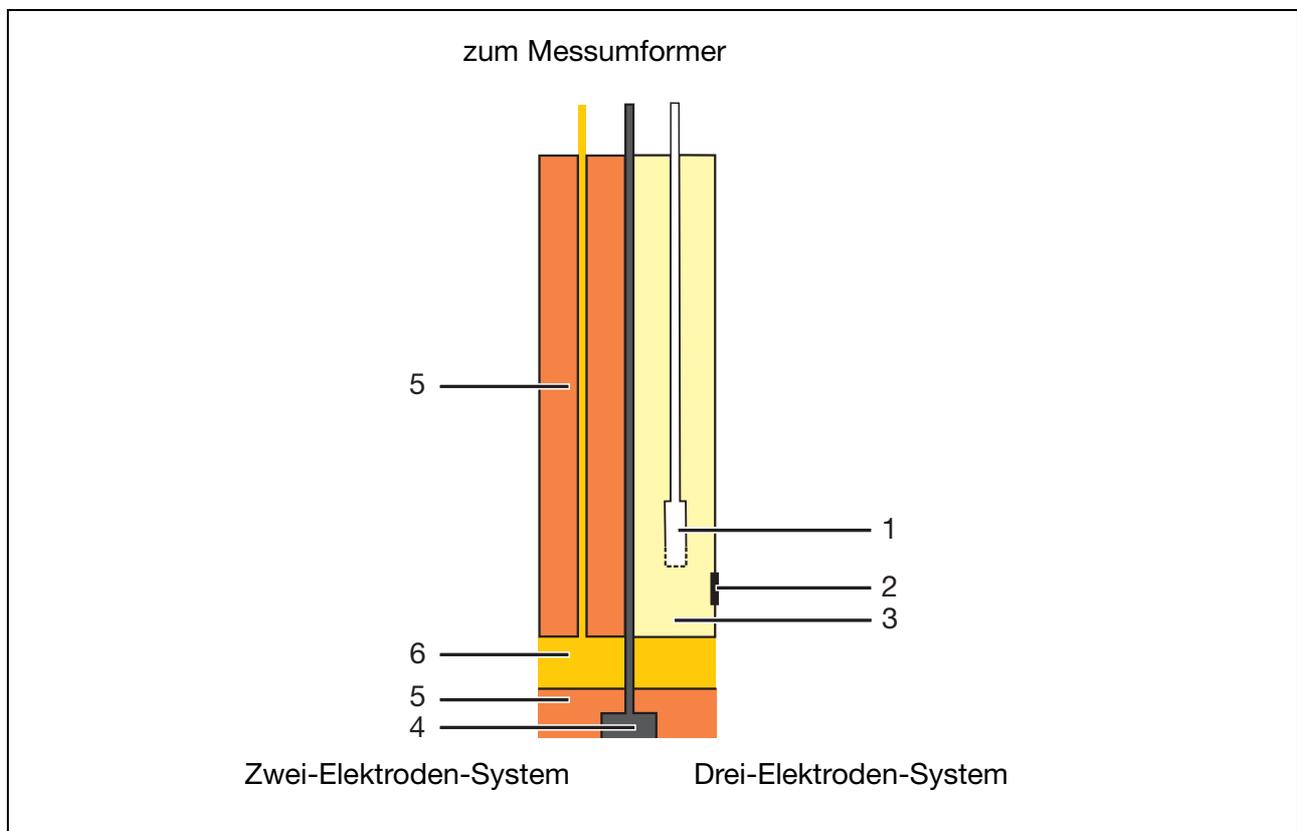


Abbildung 3: Schematische Darstellung amperometrischer Sensoren in Zwei- und Drei-Elektroden-Bauweise

- | | | | |
|---|----------------------|---|---------------------------------|
| 1 | Bezugselektrode (BE) | 2 | Diaphragma |
| 3 | Elektrolyt | 4 | Mess- und Arbeitselektrode (ME) |
| 5 | Isolation | 6 | Gegenelektrode (GE) |

Bei direktem Elektrodenkontakt

durch das zu untersuchende Wasser ist eine Inaktivierung der Elektrode durch Ablagerung von Schmutz oder durch elektrochemische Nebenreaktionen möglich. In diesem Fall ist eine kontinuierliche Reinigung der Elektroden durch Quarzsand bzw. durch Glas- oder Teflonkugeln erforderlich. Das anströmende Messwasser sorgt hier in einer speziellen Durchflussarmatur für die Verwirbelung der zur Reinigung vorgesehenen o. g. Partikel. Durch den ständigen Kontakt der Partikel mit den Elektrodenoberflächen werden diese frei von Verunreinigungen gehalten.

Zu einer offenen Messzelle gehört immer auch ein darauf abgestimmtes Reinigungssystem. Beim Betrieb einer offenen Messzelle ohne Reinigungseinrichtung nimmt der Strom, den die Messzelle liefert, durch Belagbildung auf der Elektrodenoberfläche schnell ab.

JUMO liefert sowohl Messumformer als auch Sensoren für die Messung von Desinfektionsmitteln. Ein Beispiel für eine offene Messzelle mit 12 mm Glasschaft und PG 13,5-Gewinde zeigt die folgende Abbildung:



Abbildung 4: Offene Messzelle mit 12 mm Glasschaft und PG 13,5-Gewinde

Bei dieser Messzelle handelt es sich um ein Drei-Elektroden-System. An der Stirnfläche des Glasschaftes befinden sich die Arbeits- und die Gegenelektrode. Die Silber-/Silberchlorid-Bezugselektrode steht über das poröse Diaphragma mit der Messlösung in Kontakt. Der Bezugselektrolyt ist für eine möglichst lange Standzeit mit einem Kaliumchlorid-Vorrat versehen. JUMO hat beim Patentamt Schutzrechte für diese Messzellenbauweise angemeldet.

Geschützte Elektroden

Eine Möglichkeit störende Verunreinigungen von den Elektroden fernzuhalten, ist der Abschluss der Messzelle durch eine Membran (Abbildung 5). Der elektrolytgefüllte Elektrodenraum ist somit vor direktem Kontakt mit dem Messwasser geschützt. Verunreinigungen können nicht mehr auf den Elektrodenoberflächen abgelagert werden, während der zu bestimmende Analyt ungehindert durch die Membran hindurchtreten kann. Die Diffusion des Analyten durch die Membran sorgt dafür, dass sich die Konzentrationen zu beiden Seiten der Membran angleichen.

2 Grundlagen

Die Messzellenauswahl ist druckabhängig

Membran bedeckte Messzellen können nur bis zu einem Druck von etwa 1 bar eingesetzt werden; dabei dürfen **keine** Druckschwankungen auftreten.

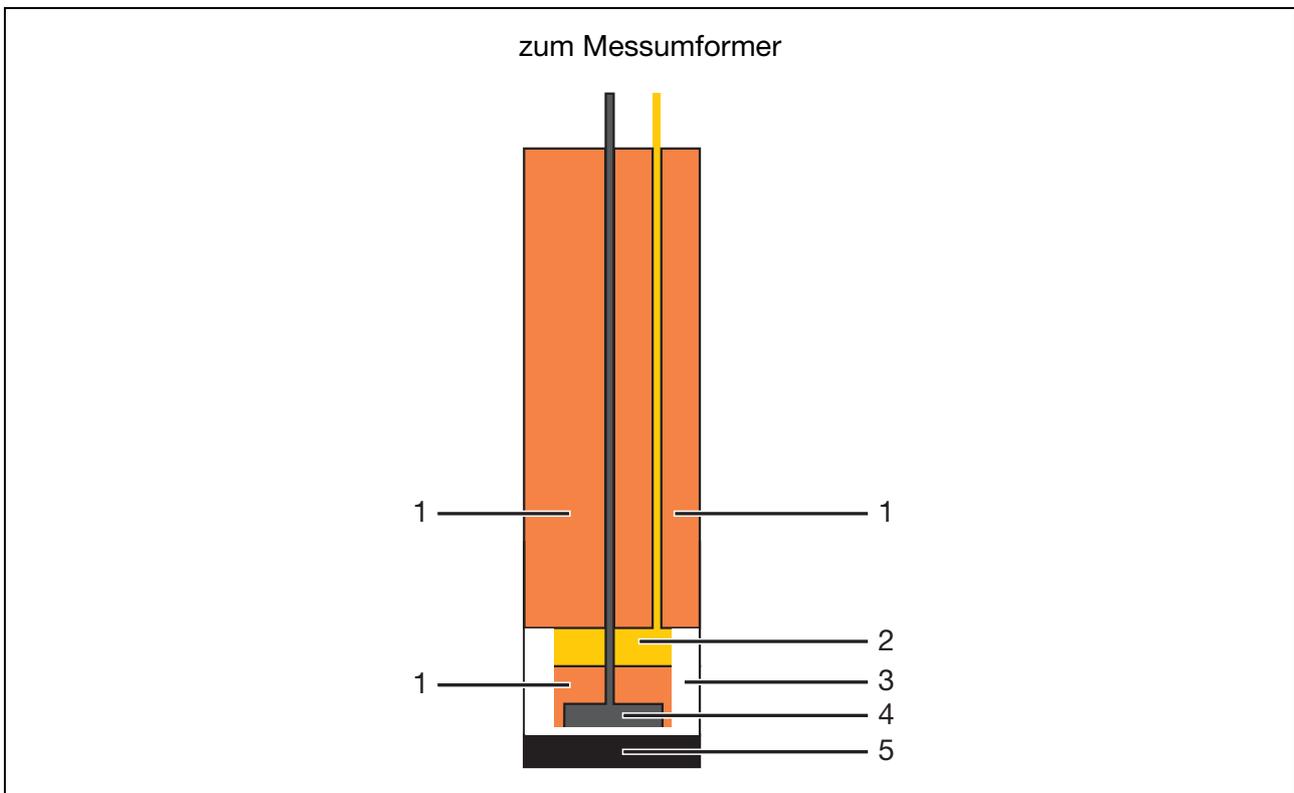


Abbildung 5: Schematische Darstellung eines Membran bedeckten amperometrischen Sensors in Zwei-Elektroden-Bauweise

1	Isolation	2	Gegenelektrode (GE)
3	Elektrolyt	4	Messelektrode mit Elektrolytschicht
5	Membran		

Vorteile Membran bedeckter Zellen

- keine Verschmutzung der Elektroden
- definierte Elektrolytzusammensetzung im Probenraum
- geringe Durchflussabhängigkeit des Messsignals
- geringe Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Messwassers

Hinweis

Durch die definierte Zusammensetzung des Elektrolyten bei einer Membran bedeckten Messzelle ist der Zellenstrom in Abwesenheit des Analyten gleich Null. Hierdurch wird eine aufwändige Kalibrierprozedur vermieden. Es muss nur die Steilheit ermittelt werden.

2.7.1 Reaktionen an Metalloberflächen, Nernstsche Diffusionsschicht

Um die Funktionsweise amperometrischer Messzellen zu verstehen, muss man sich die Transportphänomene betrachten, die den Transport der reagierenden Teilchen an die Elektrodenoberfläche bewerkstelligen. Betrachten wir hierzu die Strömungsprofile an der Oberfläche einer Elektrode (Abbildung 6):

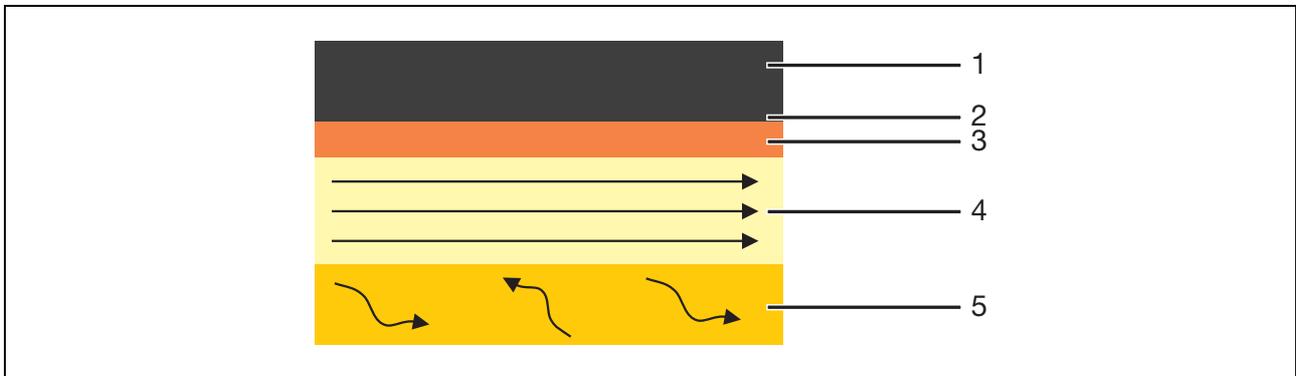


Abbildung 6: Strömungsprofile an einer Elektrodenoberfläche

- | | | | |
|---|---|---|----------------------------|
| 1 | Elektrode (Kathode) | 2 | Elektrodenoberfläche |
| 3 | Nernst'sche Diffusionsschicht
(Dicke 10^{-2} - 10^{-3} cm) | 4 | Bereich laminarer Strömung |
| 5 | Bereich turbulenter Strömung | | |

In den Bereichen mit laminarer und turbulenter Strömung erfolgt der Teilchentransport durch Konvektion. Die Konvektion wird z. B. durch Rühren oder Schütteln hervorgerufen. Im Bereich der Nernstschen Diffusionsschicht erfolgt der Teilchentransport ausschließlich durch Diffusion. Rühren hat auf die Vorgänge im Bereich der Nernstschen Diffusionsschicht keinen Einfluss. Der Teilchentransport wird hier durch steigende Temperatur bzw. sinkende Viskosität des Messmediums beschleunigt.

Die Dicke der Nernstschen Diffusionsschicht (ca. 10^{-2} bis 10^{-3} cm) ist von der Rührgeschwindigkeit und der Viskosität der Lösung abhängig.

2 Grundlagen

2.7.2 Zwei-Elektroden-System

Prinzip

Ein Zwei-Elektroden-System besteht aus Messelektrode (ME) und Gegenelektrode (GE). Zwischen ME und GE wird eine bestimmte Spannung (Polarisationsspannung) angelegt. Bei dieser Spannung reagiert idealerweise nur der zu bestimmende Analyt (also das zu bestimmende Desinfektionsmittel). Die folgende Abbildung 7 zeigt vier verschiedene Bereiche:

- I Keine Reaktion des Analyten an der Arbeitselektrode, da die angelegte Spannung zu niedrig ist.
- II Die Reduktion des Analyten an der Kathode setzt ein, die angelegte Spannung ist jedoch noch nicht groß genug, um in den Bereich des Diffusionsgrenzstromes zu gelangen, d.h. nicht alle Analytmoleküle an der Elektrodenoberfläche werden sofort reduziert. Das zu Y gehörende Potential (Abbildung 7 und Abbildung 8) nennt man auch das „Halbstufenpotenzial“ des Analyten. Dieses Potential besitzt einen für den Analyten charakteristischen Wert.
- III Messbereich: Der gesamte Analyt an der Elektrodenoberfläche wird sofort reduziert. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird allein durch die Diffusion der Analytmoleküle durch die Nernstsche Diffusionsschicht an die Kathodenoberfläche bestimmt.
- IV Unerwünschte Reaktionen von Oxidationsmitteln, die schwerer zu reduzieren sind als der Analyt, treten auf.

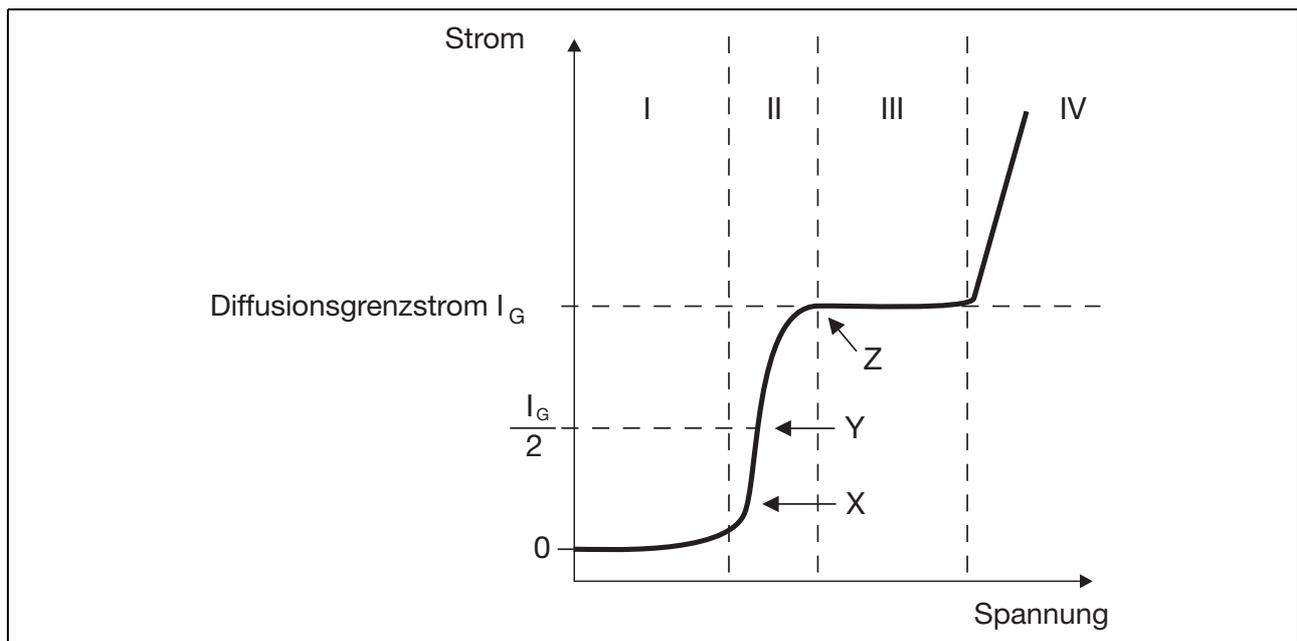


Abbildung 7: Schematische Darstellung des Stromflusses in Abhängigkeit von der angelegten Spannung in einer amperometrischen Messzelle

Konzentrationsprofile

Wenn man sich die Konzentrationsprofile eines Analyten A an der Grenzschicht Elektrode/Lösung in Abhängigkeit von der Entfernung zur Elektrodenoberfläche betrachtet, ergibt sich in einer gerührten Lösung folgendes Bild (Abbildung 8):

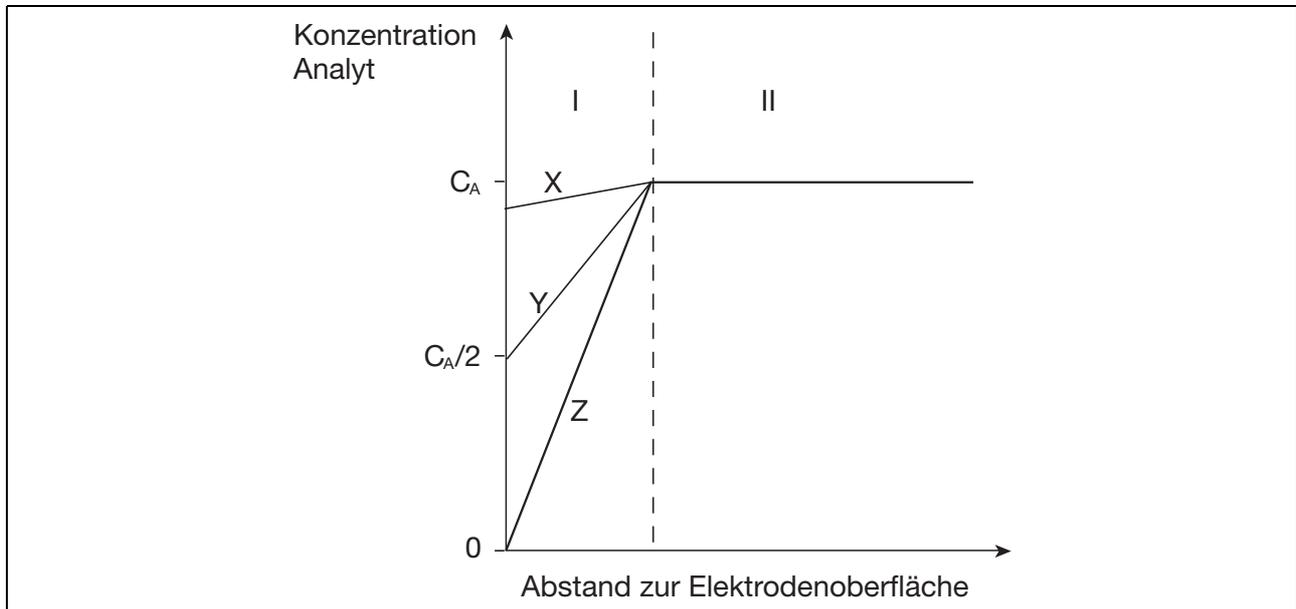


Abbildung 8: Konzentrationsprofile des Analyten A an der Grenzfläche Elektrode/Lösung (gerührte Lösung)

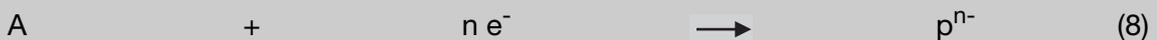
I Nernst'sche Diffusionsschicht
(ruhende Lösung)

II Gerührte Lösung
(mit laminaren und turbulenten Bereichen)

Die Kurvenäste X, Y und Z in Abbildung 8 entsprechen den Punkten X, Y und Z in Abbildung 7.

Nach dem Anlegen einer Spannung

wird Analyt A an der Elektrodenoberfläche verbraucht und reagiert gemäß folgender Reaktionsgleichung zum Produkt P:



Die Höhe der angelegten Spannung

beeinflusst die Zahl der Analytmoleküle, die an der Elektrodenoberfläche reagieren. Bei Spannungen im Bereich III (Abbildung 7, Spannung $\geq Z$) reagiert jedes Molekül A sofort, wenn es die Kathodenoberfläche erreicht hat. Die Konzentration von A direkt an der Kathodenoberfläche ist daher gleich Null. Es entsteht ein Konzentrations-Gradient des Analyten A in einer dünnen Grenzschicht (Nernstsche Diffusionsschicht) zwischen der Mess- oder Arbeitselektrode (ME) und dem Elektrolyten. Durch diese Grenzschicht müssen die beteiligten Spezies hindurchtreten. Der Transportvorgang des Analyten durch die Nernstsche Diffusionsschicht an die Kathodenoberfläche ist der langsamste und damit der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Gesamtreaktion. Die Geschwindigkeit der Kathodenreaktion wird somit durch die Nachlieferung des Oxidationsmittels an die Kathodenoberfläche bestimmt (Konzentrations-polarisation). Hierdurch wird der Stromfluss zwischen Anode und Kathode limitiert (Diffusionsgrenzstrom).

2 Grundlagen

Messprinzip

Der im Bereich III (Abbildung 7) fließende Strom (Diffusionsgrenzstrom) ist proportional zur Konzentration des Analyten im Messmedium. Messgröße ist der Spannungsabfall, den der Strom über einen Widerstand hervorruft. Über die Größe des Widerstands kann die Größe des Ausgangssignals variiert werden. Das Ausgangssignal wird hochohmig mit einem Volt- bzw. pH-Meter gemessen. Nach dem Anlegen der Polarisationsspannung (Bereich III, Abbildung 7) muss die Zeit abgewartet werden, bis sich das Gleichgewicht zwischen Elektrode und umgebender Lösung bzgl. der Nachlieferung des Analyten an die Kathode eingestellt hat. Diese sogenannte Polarisationszeit kann einige Minuten oder gar Stunden betragen, wenn der Sensor erstmalig in das Medium eingebracht wird.

2.7.3 Drei-Elektroden-System

Potenzialkonstanz

Beim Drei-Elektroden-System erhöht sich die Selektivität durch die bessere Potenzialkonstanz: Das System besteht aus der Mess- oder Arbeitselektrode (ME), der Gegenelektrode (GE) und einer Bezugselektrode (BE). Über eine potenziostatische Schaltung wird das Potenzial zwischen ME und BE auf dem für die Durchtrittsreaktion erforderlichen Wert gehalten. Die BE bleibt stromlos. Der Strom fließt über die GE. Auch im Falle der Drei-Elektroden-Messzelle ist der Diffusionsgrenzstrom proportional zur Konzentration des Analyten.

Sofern es sich um ein Messmedium bekannter Zusammensetzung handelt, d. h. es wird gezielt nur ein Analyt zugesetzt, kann auch ein Zwei-Elektroden-System zur Messung des Analyten eingesetzt werden.

2.8 Chemische Vorgänge an der Messelektrode

Die Messelektrode (auch als Arbeitselektrode bezeichnet) besteht aus einem Edelmetall wie Platin oder Gold und ist als Kathode geschaltet, d.h. hier wird der Analyt als Oxidationsmittel reduziert. Schematisch, beispielhaft für Chlor:



Die Gegenelektrode besteht häufig aus Silber. An der GE als Anode findet eine Oxidation als Gegenreaktion statt, z.B.:



Messfehler

Ein Zwei-Elektroden-System hat den Nachteil, dass sich das Potenzial zwischen ME und GE ändern kann. Dies gilt insbesondere bei einem offenen System, weil sich hier infolge schwankender Messwasserzusammensetzung die Gegebenheiten an den Elektroden ändern können. Wenn sich das Potenzial ändert, können auch andere im zu untersuchenden Wasser enthaltene Oxidationsmittel mit einer Polarisationsspannung in einem ähnlichen Bereich reagieren und das Ergebnis verfälschen.

2.8.1 Temperaturabhängigkeit

Der Diffusionsvorgang ist temperaturabhängig. Der Diffusionsgrenzstrom nimmt mit steigender Temperatur zu. Die Temperaturabhängigkeit bei Zwei- und Drei-Elektroden-Messzellen lässt sich durch den Einbau eines Temperatursensors berücksichtigen. Bei JUMO-Sensoren werden messzellenspezifische Temperatureffekte durch entsprechende NTC-Widerstände berücksichtigt.

2.8.2 Kalibrierprozedur

Nullpunkt

Die Kalibrierprozedur umfasst normalerweise den Abgleich von Nullpunkt und Steilheit. Im Falle Membran bedeckter Sensoren enthält der Elektrodenraum aber einen definierten Elektrolyten, bei dem der Sensor kein Nullsignal zeigt. Somit ist in diesem Falle kein Nullpunktabgleich mit analyt-freiem Wasser erforderlich. Die Kalibrierung vereinfacht sich dadurch erheblich, weil der Analyt nicht über einen parallelgeschalteten Aktivkohlefilter oder eine ähnliche Einrichtung aus dem Messmedium entfernt werden muss.

Steilheit

Zum Abgleich der Steilheit wird eine mit einer Referenzmethode (z. B. DPD-Methode) ermittelte Analytkonzentration verwendet. Die Steilheit wird so angepasst, dass dem unkalibrierten Stromsignal der amperometrischen Messzelle die mit der Referenzmethode ermittelte Analytkonzentration zugeordnet wird. Die Probe zur Ermittlung des Referenzwertes sollte möglichst nahe der Sensoreinbaustelle entnommen werden.

Testsysteme

Entsprechende Testsysteme zur Ermittlung der Konzentration von freiem Chlor, Chlordioxid oder Ozon können im Handel bezogen werden. Testsysteme auf photometrischer Basis führen unter anderem die Firmen VWR International (früher Merck), Marcherey-Nagel usw.

2 Grundlagen

3.1 Aufbau der JUMO-Messzellen für freies Chlor, Chlordioxid und Ozon

JUMO-Messzellen

Bei den JUMO-Messzellen handelt es sich um Membran bedeckte amperometrische Zwei- oder Drei-Elektrodenmesssysteme (Abbildung 9). Die im Schaft der Messzellen integrierte Elektronik liefert ein unkalibriertes Signal von 4 ... 20 mA, das beispielsweise durch das Anzeige- und Regelgerät JUMO AQUIS 500 AS (JUMO-Typenblatt 202568) und den Messumformer/Regler JUMO dTRANS AS 02 (JUMO-Typenblatt 202553) weiterverarbeitet werden kann. Das Gerät übernimmt zwei Funktionen: Es stellt die notwendige Versorgungsspannung zur Verfügung und erlaubt die einfache Kalibrierung des Messsystems. Die Messzellen können aber auch an andere Anzeiger, Regler, Schreiber oder SPS-Systeme angeschlossen werden, sofern diese Spannungsversorgung und Kalibrierung erlauben. Für freies Chlor, Chlordioxid und Ozon sind jeweils verschiedene Messbereiche erhältlich, siehe JUMO-Typenblatt 202630.



Abbildung 9: Anzeige- und Regelgerät JUMO AQUIS 500 AS mit JUMO-Chlormesszelle

3 Messtechnik

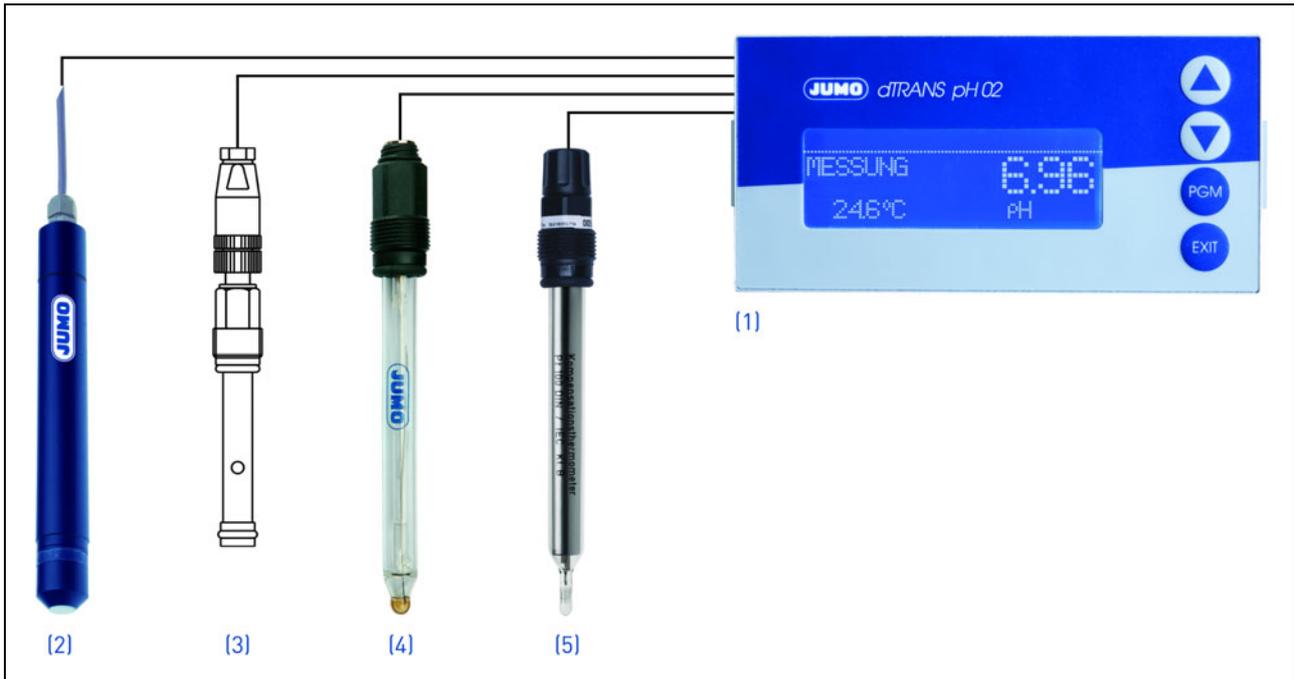


Abbildung 10: Messumformer/Regler JUMO dTRANS pH 02

- | | | | |
|---|--|---|---|
| 1 | JUMO dTRANS pH 02,
Typ 202551 | 2 | JUMO-Messzelle für freies Chlor,
Typ 202630 |
| 3 | JUMO-Strömungswächter,
Typ 202630 | 4 | JUMO pH-Einstabmesskette,
Typ 201005 oder Typ 201020 |
| 5 | JUMO-Kompensationsthermometer,
Typ 201085 | | |

3.1.1 Elektroden

Aufbau der Zwei-Elektrodenmesszelle

Die Arbeitselektrode (Kathode) besteht aus Gold (Au). Die Anode, welche die Funktion einer kombinierten Bezugs- und Gegenelektrode wahrnimmt, besteht aus Silber (Ag) und ist mit einem Überzug aus Silberchlorid (AgCl) versehen.

Aufbau der Drei-Elektroden-Messzelle

Zwei-Elektrodenmesszellen arbeiten nach dem potenziostatischen Prinzip. Bezugs- und Gegenelektrode sind getrennt. Das Potenzial der Bezugselektrode ist infolge ihrer Hochohmigkeit besonders konstant. Der Strom fließt über die Gegenelektrode. Auch hier besteht die Arbeitselektrode aus Gold und die Bezugselektrode aus Ag/AgCl. Die Gegenelektrode besteht aus Edelstahl.

3.1.2 Membrantypen

Die Selektivität der Messzellen kann durch die Auswahl des Membrantyps gesteuert werden:

Hydrophobe, mikroporöse Membran

Infolge ihrer hydrophoben Eigenschaften kann die Membran nicht durch Wasser (oder allgemein durch polare Stoffe) benetzt werden. Ebenso werden ionische Stoffe durch die Membran zurückgehalten. Bei Chlormesszellen führt dies beispielsweise dazu, dass Hypochlorit-Anionen nicht durch die Membran in den Elektrolytraum vordringen können. OCl^- wird deshalb nicht durch die

Messzelle erfasst. Die Barrierewirkung der Membran gilt sowohl für Stoffe im Messwasser als auch im Elektrolytraum.

Wenn die Membran mit Tensiden aus Wasch-, Reinigungs- oder Desinfektionsmitteln in Kontakt kommt, gehen die hydrophoben Eigenschaften der Membran verloren und die Membran wird durchlässig. Deswegen muss der Kontakt mit diesen Stoffen unbedingt vermieden werden. Ebenso muss die Verunreinigung der Membran durch Schmutz oder Chemikalien vermieden werden.

Messzellen mit hydrophober, mikroporöser Membran können nur in Trink- oder Schwimmbadwasser-Qualität eingesetzt werden. Hydrophobe Membranen werden bei Messzellen für freies Chlor, Chlordioxid und Ozon eingesetzt.

Im Falle von Chlordioxid und Ozon kann auch eine chemikalien- und tensidunempfindliche Membran eingesetzt werden. Diese Option gibt es für Chlor nicht, da dieser Membrantyp für Chlor undurchlässig ist.

Chemikalien- und tensidunempfindliche Membran

Dieser Membrantyp besitzt keine Poren. Der Analyt (ClO_2 , O_3) tritt mittels eines „physikalischen Lösungsprozesses“ durch die Membran hindurch. Der Vorteil dieses Membrantyps ist die Unempfindlichkeit gegenüber vielen Chemikalien und gegenüber Tensiden.

Sofern sich Verunreinigungen auf der Membran abgesetzt haben, können diese vorsichtig mit einer Bürste entfernt werden.

Hydrophile, mikroporöse Membran

Durch diesen Membrantyp können sowohl polare als auch ionische Stoffe hindurchtreten. Das hat den Vorteil, dass hier auch das Hypochlorit-Ion gemeinsam mit einem Gegen-Ion durch die Membran treten kann.

Sowohl Ionen aus dem Messwasser als auch aus dem Elektrolyt können die Membran passieren. Der Ionenfluss vom Messwasser in den Elektrolyt ist gewünscht. Der Austritt von Ionen aus dem Elektrolyt in das Messwasser ist nicht wünschenswert, da dadurch der Elektrolyt mit der Zeit seine Funktion nicht mehr wahrnehmen kann. Es gibt verschiedene Möglichkeiten den Austausch und damit den Verdünnungsprozess des Elektrolyten zu verlangsamen:

- Erhöhung der Viskosität des Elektrolyten
- Reduktion der Durchtrittsfläche

Durch diese Maßnahmen wird natürlich auch die Ansprechgeschwindigkeit der Messzelle etwas verlangsamt. Letztlich muss also ein Kompromiss zwischen Standzeit und Ansprechgeschwindigkeit gefunden werden.

Messzellen mit hydrophiler Membran können ebenfalls nur in Trink- oder Schwimmbadwasser-Qualität eingesetzt werden.

Tensidhaltiges Messmedium kann zu einem beschleunigten Austausch von Elektrolyt/Messmedium führen. Ob eine Messzelle mit hydrophiler Membran in tensidhaltigem Wasser betrieben werden kann, muss im Einzelfall geprüft werden, da angesichts der Verschiedenartigkeit eingesetzter Tenside und Tensidkonzentrationen keine allgemeinen Aussagen zur Standzeit gemacht werden können. Die hydrophile Membrane wird in der Messzelle für freies Chlor mit reduzierter pH-Abhängigkeit eingesetzt.

3 Messtechnik

3.1.3 Elektrolyt

Der Elektrolytraum der Elektrode (und auch deren Membrankappe) sind mit Elektrolyt gefüllt. Im Elektrolyt bildet die Bezugselektrode (beim Drei-Elektroden-System) bzw. die kombinierte Bezugs- und Gegenelektrode (beim Zwei-Elektroden-System) ein konstantes Potential aus.

Als Elektrolyt wird meist eine wässrige Alkalihalogenid-haltige Lösung verwendet. Die Elektrolytlösung kann auch zusätzliche Komponenten enthalten, welche für die Messfunktion entscheidend sind. Dies sind z. B. Puffersubstanzen im Falle der Messzelle für freies Chlor mit reduzierter pH-Abhängigkeit.

3.1.4 Anströmung

Damit ein Signal erhalten wird, ist eine Mindestanströmgeschwindigkeit von 15 cm/s erforderlich. Das entspricht etwa einer Durchflussmenge von 30 l/h, wenn die Messzelle in eine JUMO-Armatur eingebaut ist. Oberhalb dieser Mindestanströmgeschwindigkeit besteht nur eine geringe Durchflussabhängigkeit des Messsignals.

3.1.5 Temperaturkompensation

Das Messsignal amperometrischer Messzellen ist temperaturabhängig. Bei höherer Temperatur wird die Membran durchlässiger für den Analyten und der Diffusionsgrenzstrom steigt an. Diesen messzellenspezifischen Effekt gleicht eine automatische Temperaturkompensation mit einem integrierten NTC-Widerstand aus.

3.2 Spezielle Messzellen- und Membrantypen für besondere Anwendungen

3.2.1 Messzelle für freies Chlor mit reduzierter pH-Empfindlichkeit

Freies Chlor liegt im Wasser als HOCl und OCl⁻ vor. Das Verhältnis dieser beiden unterschiedlichen Chlorspezies ändert sich in Abhängigkeit des pH-Wertes des Wassers. Dieses Verhalten wird durch die Dissoziationskurve beschrieben. Herkömmliche Messzellen für freies Chlor (mit hydrophober mikroporöser Membran) sprechen nur auf HOCl an. Der OCl⁻-Anteil der Messlösung wird nicht berücksichtigt. Wenn sich nach der Kalibrierung der Messzelle der pH-Wert der Messlösung ändert, entsteht dadurch ein Messfehler. Bei der Bestimmung von freiem Chlor mit herkömmlichen Messzellen muss der pH-Wert nach der Kalibrierung der Messzelle konstant gehalten werden ($\Delta\text{pH} \leq 0.05$). In Abbildung 11 werden die Zusammenhänge schematisch anhand einer Grafik erklärt.

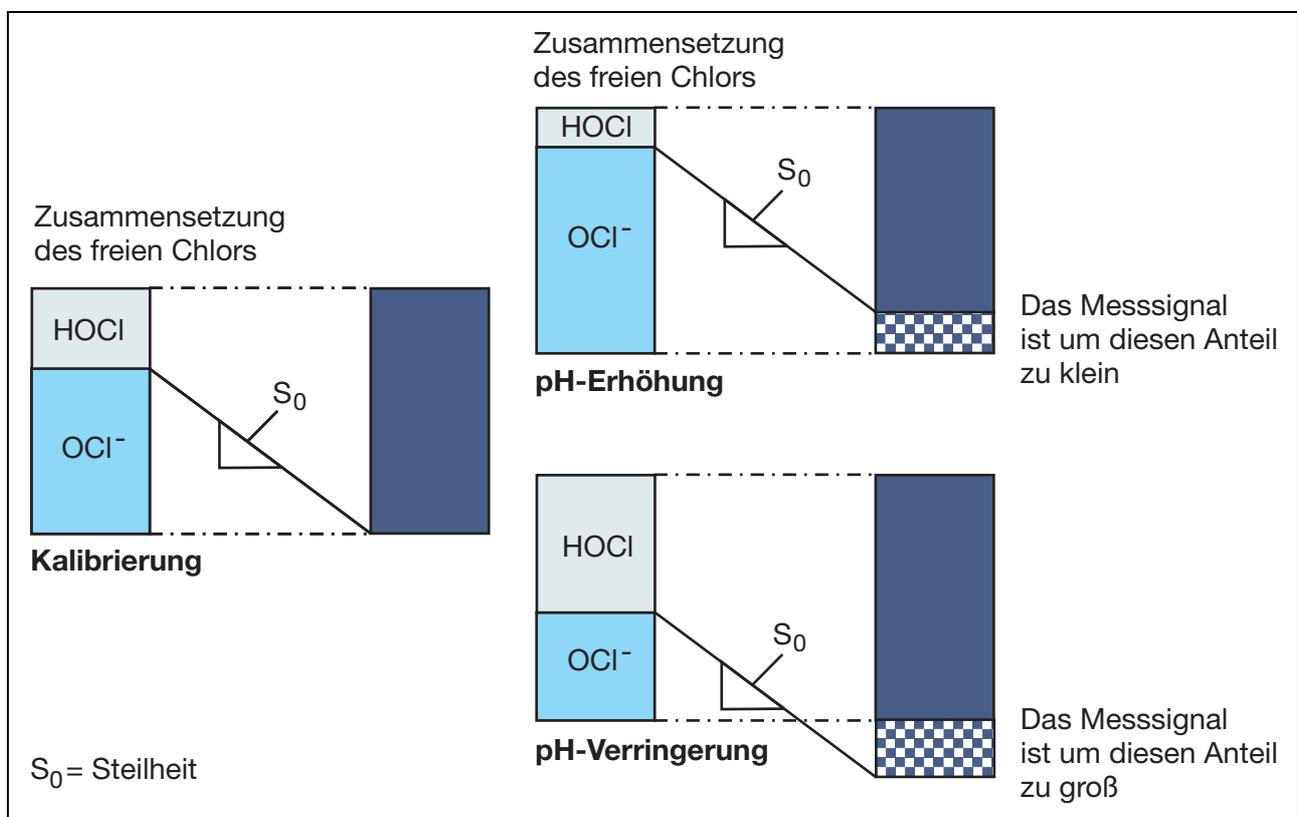


Abbildung 11: Schematischer Einfluss von pH-Wertänderungen auf das Ausgangssignal einer herkömmlichen Messzelle

- wird der pH-Wert der Messlösung verringert, dann vergrößert sich der HOCl-Anteil und der OCl⁻-Anteil verkleinert sich → das Messsignal vergrößert sich um den Messfehler
- wird der pH-Wert der Messlösung erhöht, dann verkleinert sich der HOCl-Anteil und der OCl⁻-Anteil vergrößert sich → das Messsignal verkleinert sich um den Messfehler

Messzelle mit reduzierter pH-Abhängigkeit

Wenn eine pH-Regelung zu aufwändig oder nicht möglich ist, bietet sich der Einsatz der JUMO-Messzelle für freies Chlor mit reduzierter pH-Abhängigkeit an. Die hydrophile Membran dieser amperometrischen Messzelle lässt sowohl hypochlorige Säure als auch Hypochlorit vom Messwasser durch die Membran in den Elektrodenraum gelangen.

3 Messtechnik

Hier stellt ein gepufferter Elektrolyt ein bestimmtes Verhältnis von HOCl und OCl⁻ ein. Da der eigentliche Messvorgang im Elektrolytraum der Messzelle abläuft, ist das Messsignal im Bereich von pH 5 bis 7 unverfälscht. Im Bereich von pH 7 bis 10,5 beträgt der Empfindlichkeitsverlust (Messfehler) lediglich 10 % je pH-Stufe.

Zum Vergleich

Die JUMO-Messzelle für freies Chlor mit reduzierter pH-Abhängigkeit liefert bei pH 10 noch ca. 70 % des Original-Signals von pH 7. Die Messzelle ist im Bereich von pH 4 bis 12 einsetzbar.

Eine herkömmliche Messzelle für freies Chlor liefert bei pH 9 nur noch ca. 5 % des Original-Signals von pH 7. Eine Messung ist schon ab pH 8 praktisch nicht mehr möglich.

Aufbau der Messzelle

Die JUMO-Messzelle für freies Chlor mit reduzierter pH-Abhängigkeit ist ein potenziostatischer Drei-Elektrodensensor mit mikroporöser, hydrophiler Membran und Spezialelektrolyt. Die Arbeitselektrode besteht aus Gold, die hochohmige Bezugs- und Gegenelektrode aus Silber/Silberhalogenid und die stromdurchflossene Gegenelektrode aus Edelstahl.

Einsatzbedingungen

Die Messzelle kann in Wasser mit Trink- oder Schwimmbadwasser-Qualität eingesetzt werden. Tensidverträglichkeit muss im Einzelfall geprüft werden (vergleiche Kapitel 3.1.2 „Membrantypen“).

Geeignete Chlorungsmittel sind z. B. anorganische Chlorverbindungen wie Chlorgas (Cl₂), NaOCl, Ca(OCl)₂, CaCl(OCl). Messgröße ist das freie Chlor. Gebundenes Chlor (Chloramine) wird nicht erfasst.

Die erforderliche Membrananströmung beträgt wie auch bei den übrigen Messzellen 15 cm/s. Wenn die Messzelle in eine JUMO-Durchflussarmatur eingebaut ist, entspricht das einer Durchflussmenge von 30 l/min.

Nullabgleich/Temperaturkompensation

Ein Nullabgleich ist nicht erforderlich, da die Messzelle nullstromfrei arbeitet.

Eine Temperaturkompensation ist in der Messzelle integriert.

3.2.2 Tensid- und chemikalienfeste Membranen zur Messung von Chlordioxid und Ozon

Messzellen mit einer hydrophoben, mikroporösen Membran werden durch Tenside geschädigt (Kapitel 3.1.2 „Membrantypen“). Durch die Wirkung der Tenside verliert eine solche Membran ihre hydrophoben Eigenschaften. Messwasser kann in den Elektrolyten eintreten und Elektrolyt durch die Membran austreten. Die Funktion der Messzelle ist gestört.

Wenn das Messwasser mit Tensiden oder anderen Chemikalien belastet ist, bietet sich der Einsatz der JUMO Messzelle mit tensid- und chemikalienfester Membran an. Auf Anfrage sind Messzellen mit dieser Membran für die Messung von Chlordioxid und Ozon lieferbar (nicht für freies Chlor).

Die Membran dieser besonderen Messzelle besitzt keine Poren. Der Analyt wandert durch einen „physikalischen Lösungsprozess“ durch die Membran. Die Funktion gleicht einer herkömmlichen Zwei-Elektrodenmesszelle.

Der Einsatztemperaturbereich erweitert sich durch die besondere Membran auf 0 ... 55 °C.

3.3 Wahl der Messstelle, Installation und elektrischer Anschluss des Sensors

Die Armatur

Zum Einbau der JUMO-Sensoren wird eine spezielle Durchflussarmatur (Abbildung 12) empfohlen, die in Bezug auf die Sensoranströmung optimiert ist.



Abbildung 12: Durchflussarmatur für JUMO-Sensoren

Anströmung

Zur einwandfreien Funktion des Sensors ist eine Mindestanströmungsgeschwindigkeit von 15 cm/s einzuhalten; das entspricht einer Mindestdurchflussmenge von 30 l/h in der JUMO-Durchflussarmatur. Die Mindestanströmungsgeschwindigkeit kann mit einem Strömungswächter (1) überwacht werden. Eine passende Armatur (2) für den Strömungswächter ist lieferbar (siehe Abbildung 13).

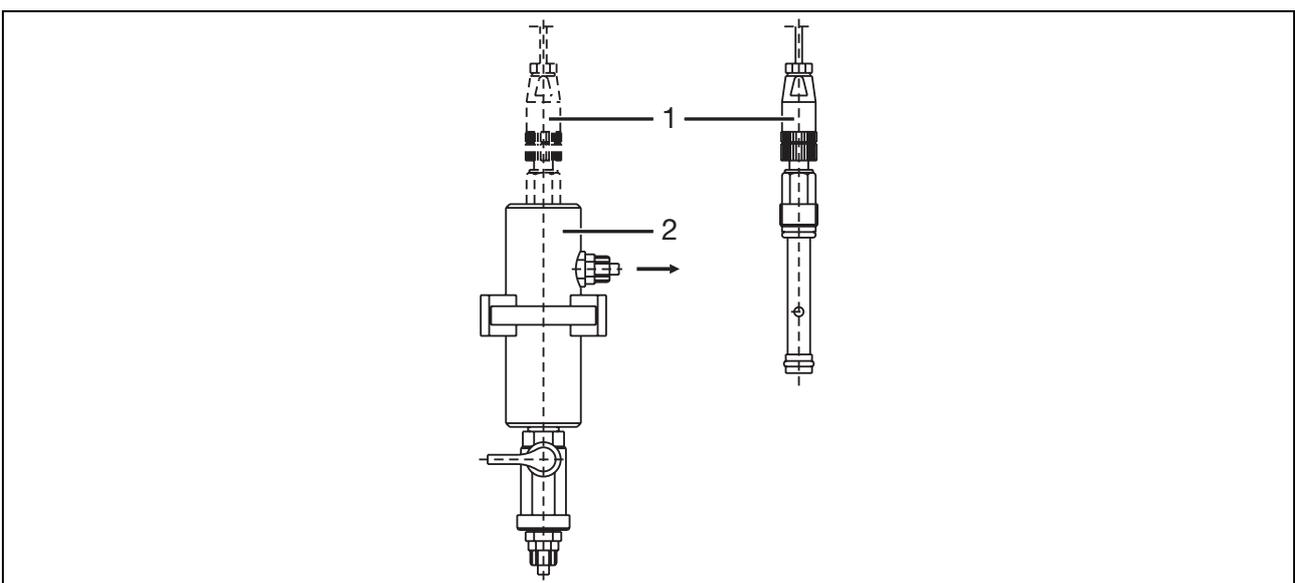


Abbildung 13: Strömungsüberwachung mit Strömungswächter

3 Messtechnik

Schutzschaltung

Der optionale Strömungswächter schaltet das Anzeige- und Regelgerät JUMO dTRANS Az 01, der Messumformer/Regler JUMO dTRANS AS 02 und das Anzeige- und Regelgerät JUMO AQUIS 500 AS bei Unterschreitung der Mindestanströmgeschwindigkeit in Stellung „Hold“, damit wird eine Überdosierung des Desinfektionsmittels vermieden.

Die JUMO-Messzellen können unter konstantem Druck (bis ca. 1 bar) betrieben werden. Dadurch wird eine einfache Messwasser-Rückführung ermöglicht.

Über den Zweileiteranschluss 4 ... 20 mA wird die Messzelle sowohl mit Spannung (DC 24 V) versorgt als auch das unkalibrierte Messsignal an das Auswertegerät übermittelt. Die Messzellen können an beliebige Anzeiger, Regler, Schreiber oder SPS-Systeme angeschlossen werden, sofern diese die vorgenannten Funktionen übernehmen.

4.1 Anwendungen der amperometrischen Chlor-, Chlordioxid- und Ozonmessung

Voraussetzungen

Die Anwendung eines herkömmlichen Membran bedeckten amperometrischen Sensors setzt eine bestimmte Wasserqualität voraus. Es muss sich um Trinkwasser, Schwimmbadwasser oder trinkwasserähnliche Qualität handeln. Bei stärkerer Verunreinigung des Wassers kann der Sensor durch die Verschmutzung der Membran in seiner Funktion beeinträchtigt werden. In folgenden Bereichen kann ein Membran bedeckter Sensor verwendet werden:

- Trinkwasser
- Schwimmbadwasser
- Prozess-, Betriebs-, Produktionswasser sowie
- Kreislaufsysteme, wie z. B. Kühlkreisläufe (sofern es sich um trinkwasserähnliche Qualität oder Schwimmbadwasser handelt)

Ausnahme

Eine Ausnahme bilden Messzellen mit Chemikalien- und tensidunempfindlicher Membran, Kapitel 3.2.2 „*Tensid- und chemikalienfeste Membranen zur Messung von Chlordioxid und Ozon*“. Diese Messzellen können auch in tensid- und chemikalienbelastete Wasserqualitäten (schlechter als Trink- oder Schwimmbadwasser) eingesetzt werden (auf Anfrage für Chlordioxid und Ozon erhältlich, nicht für Chlor).

4.2 Unverträglichkeiten mit dem Messmedium

Herkömmliche Membran bedeckte Messzellen¹ vertragen keine:

- **Tenside** (oberflächenaktive Stoffe, Waschmittel...): Wenn die hydrophobe Membran einer Messzelle in Kontakt mit Tensiden kommt, führen diese dazu, dass die Membran anschließend durch Wasser benetzt werden kann. Somit kann das Wasser durch Hohlräume in der porösen Polymermembran hindurchtreten, dadurch wird der Elektrolyt innerhalb der Messzelle verdünnt und das Messsignal beginnt zu driften. Außerdem führt der Verlust der hydrophoben Eigenschaften dazu, dass die Membran jetzt auch für ionische Komponenten beiderseits der Membran durchlässig ist.
Bei der Messzelle für freies Chlor mit reduzierter pH-Abhängigkeit (Typ 202630/41, mit hydrophiler Membran) muss fallweise geprüft werden, ob die Standzeit der Messzelle durch das Tensid eingeschränkt wird
- **Hydrophoben Stoffe** (z. B. mineralische Öle...): Hydrophobe Stoffe können in die poröse Membran eindringen und durch das Ausfüllen der Porenstruktur den Analyttransport durch die Membran erschweren oder unmöglich machen

In beiden Fällen wird der Sensor in seiner Funktion gestört.

Reinigung der Messzelle oder Austausch von Membrane und Messzellenelektrolyt können diese Störungen beheben. Vor einem erneuten Einsatz der Messzelle müssen die störenden Substanzen aus dem Messwasser entfernt oder das Wasser komplett ausgetauscht werden.

¹ Eine Ausnahme bilden Messzellen mit Chemikalien- und tensidunempfindlicher Membran, Kapitel 3.2.2 „*Tensid- und chemikalienfeste Membranen zur Messung von Chlordioxid und Ozon*“.

4 Anwendungen

5.1 Fehler und Störungen bei der Messung mit amperometrischen Sensoren

Fehler	Ursache	Abhilfe	Vorbeugende Maßnahmen
(1) Zu geringer Sensorwert.	Kalibrierung falsch.	Kalibrierung mit DPD-Methode wiederholen.	Evtl. Sensor häufiger kalibrieren.
	pH-Wert bei Messung höher als bei Kalibrierung (nur bei Chlor).	pH-Wert bei Messung und Kalibrierung konstanthalten, $\Delta\text{pH} \leq 0,05$.	pH-Regelung verbessern. Ggf. Sensor mit reduzierter pH-Abhängigkeit einsetzen.
(2) Zu geringer Sensorwert; Sensor läßt sich nicht auf DPD-Wert abgleichen.	Belag an der Spitze des Elektrodenfingers.	Elektrodenfingerspitze mit beiliegendem Spezialpapier abschmiegeln, neuen Elektrolyt einfüllen (Unbedingt Gebrauchsanleitung beachten!).	Wartungsintervalle verkürzen.
	Sensoranströmung zu gering.	Erhöhung und Verbesserung der Sensoranströmung.	
(3) Wie (2), oder auch Abnahme des Sensorwerts bzw. gleichbleibender Sensorwert bei Zunahme des DPD-Werts.	Membranzerstörung: Elektrolyt tritt aus / Messwasser tritt ein.	Elektrodenfingerspitze mit beiliegendem Spezialpapier abschmiegeln. Neuen Elektrolyt einfüllen. Membrankappe erneuern (Unbedingt Gebrauchsanleitung beachten!). Sollte die Messzelle auch dann nicht funktionieren, ist u. U. der Belag an der Anode/ Bezugelektrode beschädigt. In diesem Fall muss die Messzelle an den Hersteller gesendet werden.	Membranbeschädigung vermeiden. Sensor bei aufgeschraubter Membrankappe nicht aufstoßen. Anströmung von groben Teilen oder Glassplittern vermeiden.
	Einwirkung von Tensiden aus Wasch- und Reinigungsmitteln auf die Membran. Die hydrophoben Eigenschaften der Membran gehen verloren; der Durchtritt von Wasser oder Ionen ist möglich. Ausnahme: Messzelle mit chemikalien- und tensidunempfindlicher Membran (nicht für Chlor).	wie (3), zusätzlich Wasserwechsel vor erneutem Einsatz des Chlorsensors erforderlich (Beseitigung aller Tensidspuren).	Tensideinwirkung auf Membran vermeiden, nach Reinigung der Anlage Reinigungsmittel und andere Desinfektionsmittel vollständig wegsülen.
(4) Sensorwert zu hoch gegenüber DPD.	Kalibrierung falsch.	Kalibrierung mit DPD-Methode wiederholen.	Ggf. Sensor häufiger kalibrieren.
	pH-Wert ist bei der Messung niedriger als bei der Kalibrierung (nur bei Chlor).	pH-Wert bei der Messung und Kalibrierung konstant halten ($\Delta\text{pH} \leq 0,05$).	pH-Regelung verbessern. Ggf. Sensor mit reduzierter pH-Abhängigkeit einsetzen.

5 Qualitätssicherung

Fehler	Ursache	Abhilfe	Vorbeugende Maßnahmen
(5) Sensorwert zu hoch gegenüber DPD. Sensor lässt sich nicht auf DPD-Wert abgleichen.	Neben Analyt noch weiteres Oxidationsmittel enthalten, z. B. Cl ₂ , ClO ₂ , O ₃ , H ₂ O ₂ , Chlor auf Cyanursäurebasis...	Zusatz dieser Stoffe unterlassen, Wasserwechsel.	Reinigungs- und Desinfektionsmittel nach Einsatz vollständig entfernen. Nur ein Desinfektionsmittel verwenden, z. B. NaOCl, Ca(OCl) ₂ , CaCl(OCl), ClO ₂ , O ₃ , Cl ₂ (auch elektrolytisch erzeugt).
(6) DPD- und Sensorwert stimmen überein, Trend Redoxmessung stimmt, aber Sollwert wird nicht eingehalten.	Reglerparameter falsch	Reglerparameter optimieren	
	Pro Zeiteinheit zu dosierte Desinfektionsmittelmenge ist zu hoch, Konzentrationsüberschreitung bevor Messwasser die Messzelle erreicht. Anlagendurchströmung ist zu langsam.	Zugabemenge pro Zeiteinheit vermindern, Desinfektionsmittelkonzentration in Zugabelösung vermindern. Durchmischung verbessern.	Bauliche Maßnahmen treffen zur Verbesserung der Durchmischung.
(7) Sensorwert und DPD-Wert stimmen nicht überein. Sensorwerte schwanken: zuviel / zuwenig. Trend der Redoxmessung stimmt mit dem Sensorwert überein.	Falsche Reglerparameter für Säuredosierung (chlorspezifisch).	Reglerparameter optimieren.	
	Pro Zeiteinheit zu dosierte Säuremenge ist zu hoch. Übersäuerung tritt auf, bevor das Messwasser die pH-Elektrode erreicht hat (chlorspezifisch).	Säurezugabemenge pro Zeiteinheit vermindern. Säurekonzentration in Zugabelösung vermindern.	
	Zu langsame Anlagendurchströmung.	Durchmischung verbessern.	Bauliche Maßnahmen zur Verbesserung der Durchmischung ergreifen.
(8) Ungewöhnlich träges Ansprechverhalten des Sensors.	Membran teilweise blockiert durch Verschmutzungen wie Kalk oder Öl. Desinfektionsmittelzutritt zum Sensor ist behindert.	Membran- und Elektrolytwechsel, Reinigung des Elektrodenfingers (unbedingt Gebrauchsanweisung beachten!).	Maßnahmen zur Verbesserung der Wasserqualität treffen.
(9) Schwanken der Messwert	Stromausfall.		
	Analyt hat sich im Elektrolyt angereichert.	Warten, bis der Analyt an der Kathode umgesetzt wurde. Wenn das zu lange dauert: Elektrolyt wechseln.	
(10) Keine Kalibrierung möglich	Falschen Elektrolyt eingefüllt.	Elektrolyt tauschen. Vorher mit Wasser reinigen und trocknen.	Elektrolyt verwechslungssicher lagern.
(11) Messwert-schwankungen (z. B. beim Ziehen einer Wasserprobe aus einer Messwasserleitung)	Druckschwankungen bewegen die Membran auf und ab.	Für konstante Druckverhältnisse sorgen.	Messung im „freien Auslauf“ unter Atmosphärendruck.

6.1 Normen und Verordnungen aus dem Bereich der Wasseraufbereitung mit Chlor, Chlordioxid und Ozon

- DIN 19627
Ozonerzeugungsanlagen zur Wasseraufbereitung
- DIN 19643-1
Aufbereitung von Schwimm- und Badebeckenwasser – Teil 1: Allgemeine Anforderungen
- DIN 19643-2
Aufbereitung von Schwimm- und Badebeckenwasser – Teil 2:
Verfahrenskombination: Adsorption, Flockung, Filtration, Chlorung
- DIN 19643-3
Aufbereitung von Schwimm- und Badebeckenwasser – Teil 3:
Verfahrenskombination: Flockung, Filtration, Ozonung, Sorptionsfiltration
- DIN 19643-4
Aufbereitung von Schwimm- und Badebeckenwasser – Teil 4:
Verfahrenskombination: Flockung, Ozonung, Mehrschichtfiltration, Chlorung
- DIN 19643-5
Aufbereitung von Schwimm- und Badebeckenwasser – Teil 5:
Verfahrenskombination: Flockung, Filtration, Adsorption an Aktivkohle, Chlorung
- DIN 38408-3
Bestimmung von Ozon
- DIN 38408-5
Bestimmung von Chlordioxid
- DIN EN 937
Produkte zur Aufbereitung von Wasser für den menschlichen Gebrauch – Chlor
- DIN EN 1278
Produkte zur Aufbereitung von Wasser für den menschlichen Gebrauch – Ozon
- DIN EN 12671
Produkte zur Aufbereitung von Wasser für den menschlichen Gebrauch - Chlordioxid
- DIN EN ISO 7393-1
Wasserbeschaffenheit – Bestimmung von freiem Chlor und Gesamtchlor – Teil 1:
Titrimetrisches Verfahren mit N,N-Diethyl-1,4-Phenylendiamin
- DIN EN ISO 7393-2
Wasserbeschaffenheit – Bestimmung von freiem Chlor und Gesamtchlor – Teil 2:
Colorimetrisches Verfahren mit N,N-Diethyl-1,4-Phenylendiamin für Routinekontrollen
- DIN EN ISO 7393-3
Wasserbeschaffenheit – Bestimmung von freiem Chlor und Gesamtchlor – Teil 3:
Iodometrisches Verfahren zur Bestimmung von Gesamtchlor
- ISO 7393-1
Wasserbeschaffenheit – Bestimmung von freiem Chlor und Gesamtchlor – Teil 1:
Titrimetrisches Titrationsverfahren mit N,N-Diethyl-1,4-Phenylendiamin
- ISO 7393-2
Wasserbeschaffenheit – Bestimmung von freiem Chlor und Gesamtchlor – Teil 2:
Colorimetrisches Verfahren mit N,N-Diethyl-1,4-Phenylendiamin für Routinekontrollen
- ISO 7393-3
Wasserbeschaffenheit – Bestimmung von freiem Chlor und Gesamtchlor – Teil 3:
Iodometrisches Titrationsverfahren zur Bestimmung des Gesamtchlors

6 Quellenangabe

- TrinkwV 2011
Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch, Trinkwasserverordnung - TrinkwV 2001 (Novellierung der TrinkwV vom 21. Mai 2001, nationale Umsetzung von 98/83/EG)
- Bundesgesundheitsblatt 45 (2002) 10, 827-845,
„Liste der Aufbereitungsstoffe und Desinfektionsverfahren“ gemäß §11 TrinkwV 2001.
- 76/160/EWG
Richtlinie des Rates vom ... über die Qualität der Badegewässer und deren Bewirtschaftung ...
- 79/869/EWG
Richtlinie des Rates vom ... über die Meßmethoden sowie über die Häufigkeit der Probennahmen und der Analysen des Oberflächenwassers für die Trinkwassergewinnung in den Mitgliedstaaten
- 80/778/EWG
Richtlinie des Rates vom ... über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch
- 98/83/EG
Richtlinie des Rates über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch vom ...
- 2000/60/EG
Richtlinie des Europäischen Parlaments und des Rates vom ... zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik

6.2 Literatur

- L.A. Hütter, Wasser und Wasseruntersuchung, 6. Auflage, Verlag Salle Sauerländer, Frankfurt/M, 1994.
- A.F. Hollemann, E. Wiberg, Lehrbuch der anorganischen Chemie, 81.-90. Auflage, Verlag de Gruyter, Berlin, 1976.
- D.A. Skoog, J.J. Leary, Instrumentelle Analytik, Deutsche Übersetzung der 4. Auflage, Springer Verlag, Berlin 1996.
- K. Hancke, Wasseraufbereitung: Chemie und chemische Verfahrenstechnik, 5. Aufl., Springer-Verlag, Berlin, 2000.
- K. H. Wallhäußer, Praxis der Sterilisation, Desinfektion, Konservierung, Keimidentifizierung, Betriebshygiene, 5. Aufl., Thieme-Verlag, Stuttgart, 1995.
- Office of Water, United States Environmental Protection Agency (EPA)
Guidance Manual: Alternative Disinfectants and Oxidants, April 1999.

Hinweis

Informationen zur Arbeitssicherheit und allgemeine Angaben über Chlor, Chlordioxid, Ozon, Natrionbleichlauge usw. finden sich in der GESTIS-Stoffdatenbank des Berufsgenossenschaftlichen Instituts für Arbeitssicherheit. Die Informationen können im Internet unter folgender Adresse abgerufen werden: <http://www.hvbg.de/>

Fachliteratur von JUMO – Lehrreiches für Einsteiger und Praktiker

Nicht nur bei der Herstellung von JUMO-Produkten, auch beim späteren Einsatz ist Know-How gefragt. Deshalb bieten wir unseren Anwendern von uns erstellte Publikationen zu Themen der Mess- und Regelungstechnik an.

Die Publikationen sollen Einsteigern und Praktikern die unterschiedlichsten Anwendungsgebiete schrittweise näher bringen. Hierbei werden überwiegend allgemeine Themenbereiche, zum Teil aber auch JUMO-spezifische Anwendungen, erläutert.

Zusätzlich zur JUMO-Fachliteratur, bieten wir Ihnen neben unseren Software-Downloads die Möglichkeit der direkten Online-Bestellung von Prospekten und CD-ROM-Katalogen.



**Elektrische Temperaturmessung
mit Thermoelementen
und Widerstandsthermometern**
Matthias Nau

FAS 146
Teile-Nr.: 00074750
ISBN: 978-3-935742-06-1
kostenfrei



**Regelungstechnik
Grundlagen für den Praktiker**
Manfred Schleicher

FAS 525
Teile-Nr.: 00314836
ISBN: 978-3-935742-00-9
kostenfrei



**Explosionsschutz in Europa
Elektrische Betriebsmittel
Grundlagen, Richtlinien, Normen**
Jürgen Kuhlmei

FAS 547
Teile-Nr.: 00324966
ISBN: 978-3-935742-08-5
kostenfrei



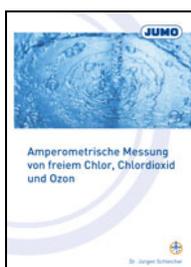
Reinstwassermessung
Reinhard Manns

FAS 614
Teile-Nr.: 00369643
kostenfrei



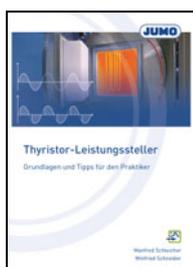
Messung der Redoxspannung
Ulrich Braun

FAS 615
Teile-Nr.: 00373848
kostenfrei



**Amperometrische Messung
von freiem Chlor, Chlordioxid
und Ozon**
Dr. Jürgen Schleicher

FAS 619
Teile-Nr.: 00394969
kostenfrei



**Thyristor-Leistungssteller
Grundlagen und Tipps für den Praktiker**
Manfred Schleicher, Winfried Schneider

FAS 620
Teile-Nr.: 00398728
ISBN: 978-3-935742-04-7
kostenfrei



Messung des pH-Wertes
Matthias Kremer

FAS 622
Teile-Nr.: 00403231
kostenfrei

Fachliteratur von JUMO – Lehrreiches für Einsteiger und Praktiker



Leitfähigkeitsmessung, Konzentration, TDS *Reinhard Manns*

FAS 624
Teile-Nr.: 00411335
kostenfrei



Messunsicherheit einer Temperaturmesskette mit Beispielrechnungen *Gerd Scheller, Stefan Krummeck*

FAS 625
Teile-Nr.: 00413510
ISBN: 978-3-935742-12-2
kostenfrei



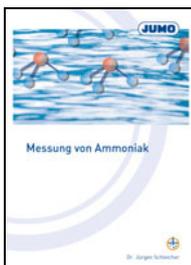
Messung von Wasserstoffperoxid/ Peressigsäure *Dr. Jürgen Schleicher*

FAS 628
Teile-Nr.: 00420695
kostenfrei



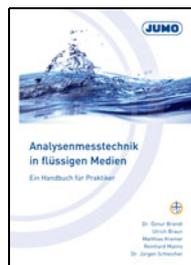
Funktionale Sicherheit SIL *Dr. Thomas Reus Matthias Garbsch*

FAS 630
Teile-Nr.: 00463374
kostenfrei



Messung von Ammoniak *Dr. Jürgen Schleicher*

FAS 631
Teile-Nr.: 00481786
kostenfrei



Analysemesstechnik in flüssigen Medien Ein Handbuch für Praktiker *Dr. Öznur Brandt, Ulrich Braun, Matthias Kremer, Reinhard Manns, Dr. Jürgen Schleicher*

FAS 637
Teile-Nr.: 00526103
ISBN: 978-3-935742-16-0
kostenfrei

Besuchen Sie unsere Website auf www.jumo.net und überzeugen Sie sich von der umfangreichen Produktpalette für die verschiedensten Einsatzgebiete. Dort finden Sie weitere Informationen und die richtigen Ansprechpartner für Ihre Wünsche, Fragen, Anregungen und Bestellungen.



More than **sensors + automation**

www.jumo.net