

**JUMO**

6 7 8 9 10 11 12 13

# Messung des pH-Wertes



Matthias Kremer



# Messung des pH-Wertes

*Matthias Kremer*

## 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**

Der pH-Wert ist die wohl häufigste Messgröße in der Analytik. Der pH-Wert hat eine herausragende Bedeutung in der Wasser- und Umweltanalytik, so wie in nahezu allen Bereichen der Industrie. Ob in einer Molkerei die Qualität eines Käses stimmt, das Wasser in einer Trinkwasserversorgung Korrosionsschäden verursacht oder die Fällung in einer Aufbereitungsanlage für Galvanikabwässer Schwermetallionen optimal fällt, hängt u. a. vom pH-Wert ab.

Die grundlegenden elektrochemischen Zusammenhänge und typische Anwendungen will dieses Buch in allgemein verständlicher Form darstellen. Außerdem werden Hinweise auf den Stand der Technik bei den Messumformern/Reglern und Sensoren für diese Messgröße gegeben.

Wir bemühen uns, diese Informationen zur pH-Messung stets auf dem neuesten Stand zu halten und rufen die Leserschaft dazu auf, rege an einem Erfahrungs- und Wissensaustausch mitzuarbeiten. Gerne nehmen wir Ihre Anregungen und Diskussionsbeiträge entgegen.

Fulda, im April 2012

Dipl.-Ing. (FH) Matthias Kremer



### **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](mailto:analysenmesstechnik@jumo.net)

Internet: [www.jumo.net](http://www.jumo.net)

Nachdruck mit Quellennachweis gestattet!

Teilenummer: 00403231

Buchnummer: FAS 622

Druckdatum: 2012-04

<b>1</b>	<b>Einleitung .....</b>	<b>7</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen .....</b>	<b>9</b>
<b>2.1</b>	<b>Allgemeines .....</b>	<b>9</b>
<b>2.2</b>	<b>Elektrochemische pH-Messung .....</b>	<b>11</b>
2.2.1	Aufbau der pH-Messkette .....	11
2.2.2	pH-Messkette .....	12
2.2.3	Die pH-Glaselektrode .....	14
2.2.4	Bezugselektrode .....	17
<b>3</b>	<b>Messtechnik .....</b>	<b>23</b>
<b>3.1</b>	<b>Aufbau einer Prozessmesseinrichtung .....</b>	<b>23</b>
3.1.1	Messkette .....	23
3.1.2	Abgeschirmte Messleitung .....	25
3.1.3	Messumformer/Regler .....	26
<b>3.2</b>	<b>Armaturen .....</b>	<b>28</b>
3.2.1	Eintaucharmaturen .....	28
3.2.2	Durchflussarmaturen .....	30
3.2.3	Wechselarmaturen .....	31
<b>3.3</b>	<b>Inbetriebnahme der Messeinrichtung .....</b>	<b>33</b>
3.3.1	Messort .....	33
3.3.2	Messbedingungen .....	33
3.3.3	Installation .....	34
3.3.4	Kalibrieren .....	35
3.3.5	Pufferlösungen .....	35
<b>3.4</b>	<b>Weitere Methoden zur pH-Messung .....</b>	<b>37</b>
3.4.1	Elektrochemische Methoden .....	37
3.4.2	Optische Methoden .....	40
<b>3.5</b>	<b>Digitale pH-/Redox-Sensoren .....</b>	<b>41</b>
<b>4</b>	<b>Anwendungen .....</b>	<b>43</b>
<b>4.1</b>	<b>Abwasserreinigungsanlagen .....</b>	<b>43</b>
4.1.1	Zulauf der Anlage .....	44
4.1.2	Faulturm .....	44
<b>4.2</b>	<b>Bäder .....</b>	<b>45</b>
<b>4.3</b>	<b>Galvanikbetriebe .....</b>	<b>47</b>
4.3.1	Galvanikbäder .....	47
4.3.2	Entgiftung .....	48



# Inhalt

---

4.4	Kraftwerke .....	50
4.5	Trinkwasserversorgungsanlagen .....	51
4.6	Trinkwassertalsperren .....	52
<b>5</b>	<b>Qualitätssicherung .....</b>	<b>53</b>
5.1	Wie genau ist der pH-Messwert? .....	53
5.2	Dokumentation .....	53
5.3	Wartung .....	55
5.3.1	Kritische Einflüsse auf die Bezugselektrode .....	58
5.3.2	Kritische Einflüsse auf die pH-Elektrode .....	59
5.4	Reinigen .....	60
5.5	Kalibrieren .....	60
5.6	Lagerung der Messkette .....	60
<b>6</b>	<b>Quellenangaben .....</b>	<b>61</b>
6.1	EU-Richtlinien .....	62

Die Erfolgsgeschichte von JUMO ist eng mit der Glastechnik verbunden.

Ihren Ursprung hat sie im Jahr 1907 mit Hermann Juchheim, dem Vater des Firmengründers der heutigen M. K. JUCHHEIM GmbH & Co KG, Moritz Juchheim. Bereits 1934 wurde in Ilmenau/Thüringen die Firma Gebrüder Juchheim gegründet, die sich mit der Herstellung von Glasthermometerbeschäftigte. Seit 1947 wurden dann Labor- und Industriethermometer am neuen Standort im hessischen Fulda unter dem Markennamen JUMO produziert.

Basierend auf diesen Erfahrungen im Umgang mit dem Werkstoff Glas begann man in den 1970er Jahren mit der Produktion von Glasteilen für elektrochemische Sensoren für pH-Wert, Redox-Potenzial, Leitfähigkeit und Temperatur. Aus diesen Anfängen ist die heutige Produktlinie JUMO Analysenmesstechnik hervorgegangen. Die Produktion von pH- und Redoxelektroden hat inzwischen den Erfolg der Glasthermometer überholt. JUMO ist heute einer der größten Produzenten von elektrochemischen Sensoren in Europa. Eine Vielzahl von Kunden beziehen ihre Elektroden aus dem Hause JUMO mit ihrem eigenen Firmenlogo – die Produktion solcher OEM-Versionen und von Sonderbauformen ist eine unserer Stärken.

Neben den pH- und Redox-Elektroden werden auch die benötigten Schutzarmaturen, elektronischen Messverstärker und Regler gefertigt. Messzellen für elektrolytische Leitfähigkeit, gelöst Sauerstoff, Chlor, Chlordioxid, Ozon und ein patentierter Wasserstoffperoxid-Sensor komplettieren inzwischen das Lieferprogramm.

Die Fertigung von elektrochemischen Sensoren wird heute in teil- und vollautomatisierten Arbeitsschritten vollzogen. Damit wird eine konstanthohe Qualität erreicht. Computergestützte Messplätze, z. B. bei der Endkontrolle, sichern zusätzlich die Einhaltung der qualitätsrelevanten Parameter. Jede einzelne JUMO-Elektrode ist deshalb vor dem Versand stückgeprüft. Erfahrene Mitarbeiter/innen in der Glasbläserei fertigen vom Einzelsensor bis zur Großserie verschiedenste Bauformen für nahezu alle denkbaren Anwendungsfälle.

Von Anfang an wichtig war die Erarbeitung des Know-Hows der Membrangläser. Deren „Rezepturen“ sind ein wesentlicher Bestandteil einer qualitativ hochwertigen pH-Elektrode. Heute kann JUMO pH-Membrangläser für die unterschiedlichsten Anwendungen aus eigener Forschung liefern. Aber auch die anderen Bestandteile einer pH- und Redoxelektrode und deren Gesamtaufbau müssen auf die entsprechende Applikation hin optimiert sein. Flüssige, hochviskose Bezugselektrolyte und Hochtemperatur-Gels bis 135 °C sorgen mit einem Patronenableitsystem für eine stabile Referenzspannung; diese ist bei potenziometrischen Messungen ein Garant für reproduzierbare Messwerte.

JUMO pH- und Redoxelektroden finden heute in nahezu allen Bereichen ihren Einsatz: Trink- und Schwimmbadwasser, kommunale und industrielle Abwässer, Neutralisationsanlagen, Endkontrollen, chemische Industrie, Prozess- und Spülwässer, Lebensmitteltechnik, Labormessungen, Biotechnik und Aquaristik.

# 1 Einleitung

---

1

## 2.1 Allgemeines

„pH“ ist vom lateinischen **p**ondus **h**ydrogenii (Gewicht des Wasserstoffs) oder auch vom lateinischen **p**otentia **h**ydrogenii (Wirksamkeit des Wasserstoffs) hergeleitet.

### Wasserstoffionen

Beim pH-Wert geht es also um Wasserstoff oder genauer Wasserstoffionen. Seit 1924 ist nachgewiesen, dass Wasserstoffionen in wässrigen Lösungen nicht existieren. Die für den pH-Wert verantwortlichen Spezies sind Oxoniumionen ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) bzw. Hydroniumionen ( $\text{H}_9\text{O}_4^+$ ). Der Begriff „Wasserstoffionen“ ist jedoch derart verbreitet, dass es üblich ist, ihn anstelle der Begriffe „Oxoniumionen“ oder „Hydroniumionen“ zu verwenden. Im Wasser und in wässrigen Lösungen entstehen Wasserstoffionen bei der Dissoziation von Säure- oder Wassermolekülen.

Reines Wasser dissoziiert (zerfällt) in Wasserstoffionen ( $\text{H}^+$ ) und Hydroxidionen ( $\text{OH}^-$ ).



Bei Raumtemperatur entsteht die verschwindend kleine Menge von  $10^{-7}$  mol/l Wasserstoffionen, das entspricht 0,0000001 g in einem Liter Wasser.

Eine Säure enthält weit größere Mengen an Wasserstoffionen. Das Chlorwasserstoffmolekül dissoziiert in Salzsäure zu hundert Prozent in Wasserstoffionen und Chloridionen ( $\text{Cl}^-$ ).



Salzsäure (HCl) mit einer Konzentration  $c_{(\text{HCl})} = 1$  mol/l enthält 1 g/l Wasserstoffionen, also 10 Millionen mal mehr als das reine Wasser.

Auch das Lösen von Alkalien beeinflusst die Menge der Wasserstoffionen in der wässrigen Lösung. Natriumhydroxid ist in Natronlauge (NaOH) ebenfalls zu nahezu 100 % in Natrium- ( $\text{Na}^+$ ) und Hydroxidionen ( $\text{OH}^-$ ) zerfallen.



Je mehr Hydroxidionen vorhanden sind, desto kleiner ist der Anteil an dissoziierten Wassermolekülen. Natronlauge mit einer Konzentration  $c_{(\text{NaOH})} = 1$  mol/l enthält 0,0000000000000001 g/l Wasserstoffionen, also 10 Millionen mal weniger als das reine Wasser. Dafür ist die Hydroxidionenkonzentration 10 Millionen mal größer.

Je mehr Wasserstoff- oder Hydroxidionen eine Lösung enthält, desto aggressiver reagiert sie.

### pH-Wert

Die Zahlen für die Wasserstoffionen-Konzentration sind sehr unpraktikabel und unübersichtlich. Sören Peter Lauritz Sørensen, ein dänischer Chemiker, vereinfachte dies, indem er 1909 den Begriff „pH“ einführte. Er verwendete einfach den negativen dekadischen Logarithmus der Wasserstoffionenkonzentrationen.

Wasserstoffionenkonzentration	Exponentialdarstellung	pH-Wert
0, 000 000 000 001 mol/l	$10^{-12}$ mol/l	12
0, 000 000 1 mol/l	$10^{-7}$ mol/l	7
1 mol/l	$10^0$ mol/l	0

**Tabelle 1: pH-Skala mit Konzentrationsangaben**

## 2 Grundlagen

### pH-Skala

Die pH-Werte wässriger Lösungen lassen sich in eine pH-Skala einreihen. Diese Skala reicht von den stark sauren bis zu den stark basischen Lösungen.

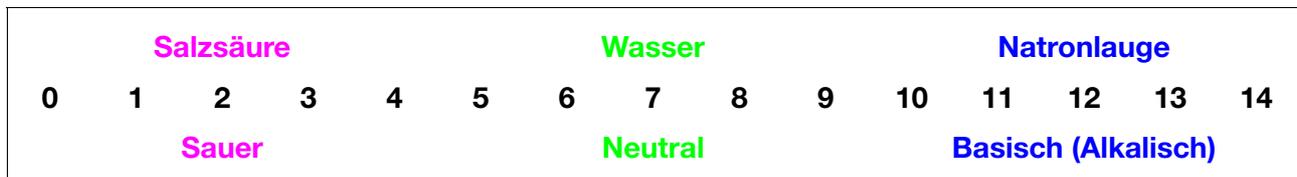


Abbildung 1: pH-Skala mit stark sauren bis zu stark basischen Lösungen

### Sauer

Sauer sind Lösungen mit einem pH-Wert kleiner als 7, sie enthalten mehr Wasserstoffionen als Hydroxidionen.

### Neutral

Neutral sind Lösungen mit einem pH-Wert von 7, sie enthalten gleiche Mengen Wasserstoff- und Hydroxidionen (der genaue Neutralpunkt hängt von der Temperatur ab).

### Basisch

Basisch sind Lösungen mit einem pH-Wert größer als 7, sie enthalten weniger Wasserstoffionen als Hydroxidionen.

### Aktivität

Die Wirkung der Wasserstoffionen hängt jedoch nicht von ihrer Konzentration ab, sondern von ihrer Aktivität. Lösungen mit gleichen Wasserstoffionen-Konzentrationen können unterschiedlich aggressiv sein. Der Grund ist die gegenseitige Beeinflussung aller in der Lösung enthaltenen Ionen. Sulfationen in einer Schwefelsäure beeinflussen Wasserstoffionen anders, als z. B. Nitrationen in einer Salpetersäure.

Eine Chloridkonzentration  $c_{(\text{Cl}^-)} = 100 \text{ g/l}$  beeinflusst die Wasserstoffionen stärker als eine Chloridkonzentration von  $c_{(\text{Cl}^-)} = 1 \text{ g/l}$ . Die heute gültige Definition des pH bezieht sich daher auf die Aktivität der Wasserstoffionen und nicht mehr auf deren Konzentration.

### Definition

„pH ist definiert als der mit (-1) multiplizierte dekadische Logarithmus der molalen Wasserstoffionenaktivität  $a^{\text{H}}$ , geteilt durch die Einheit der Molalität  $m^0 = 1 \text{ mol kg}^{-1}$ “.

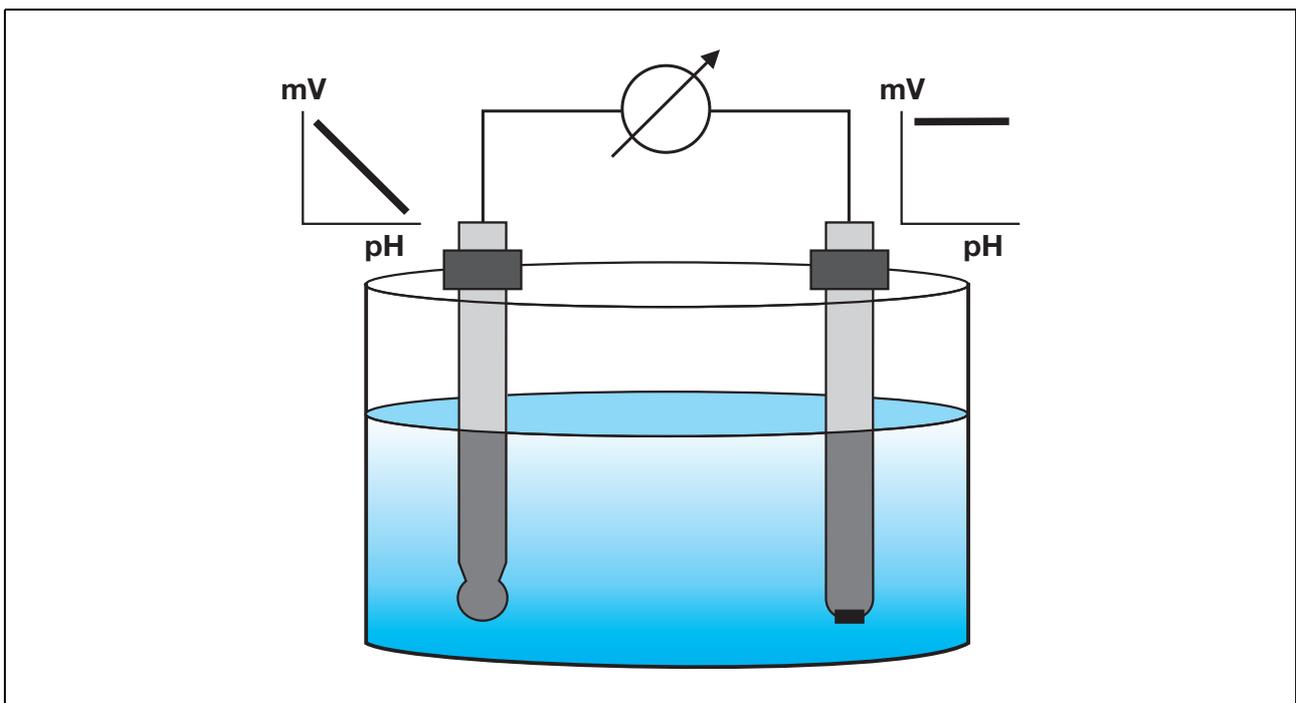
Diese Definition gilt für Wasserstoffionenaktivitäten von  $10^0$  bis  $10^{-14} \text{ mol/l}$  also für einen Bereich von  $\text{pH} = 0$  bis  $\text{pH} = 14$ .

## 2.2 Elektrochemische pH-Messung

Es gibt die verschiedensten Möglichkeiten den pH-Wert zu messen: colorimetrisch, photometrisch oder elektrochemisch (Kapitel 3.4 „*Weitere Methoden zur pH-Messung*“). Verschiedene Messverfahren können zu unterschiedlichen Messergebnissen führen, die im Prinzip alle richtig sind. Damit aus dieser Tatsache keine Verwirrung entsteht, ist in der nationalen und internationalen Normung festgelegt, dass der pH-Wert elektrochemisch mit einer Glaselektroden-Messkette gemessen wird. Grundlage aller genormten Verfahren zur pH-Messung ist daher das elektrochemische Messprinzip. Eine weltweit gültige Festlegung für den pH-Wert gibt es erst seit 1999 (IUPAC, Provisional Recommendations). Dies war möglich, nachdem England die eigene pH-Skala zu Gunsten der in allen anderen Ländern verwendeten Bates-Guggenheim-Konvention aufgab. Irland und viele asiatische Länder verwendeten bis dahin die englische pH-Skala.

### 2.2.1 Aufbau der pH-Messkette

Der Sensor für die Messung ist die pH-Messkette. Sie besteht aus zwei elektrochemischen Halbelementen, es sind die Mess- und die Bezugs- oder Referenzelektrode. An der Messelektrode bilden Wasserstoffionen ein vom pH-Wert der Messlösung abhängiges Potenzial. Das Potenzial der Bezugs- oder Referenzelektrode bleibt vom pH-Wert unabhängig und ist konstant. Die Differenz zwischen den beiden Potenzialen bestimmt das elektrische Signal des Sensors, es ist die Messkettenspannung.



**Abbildung 2: Aufbau des pH-Messkreises**

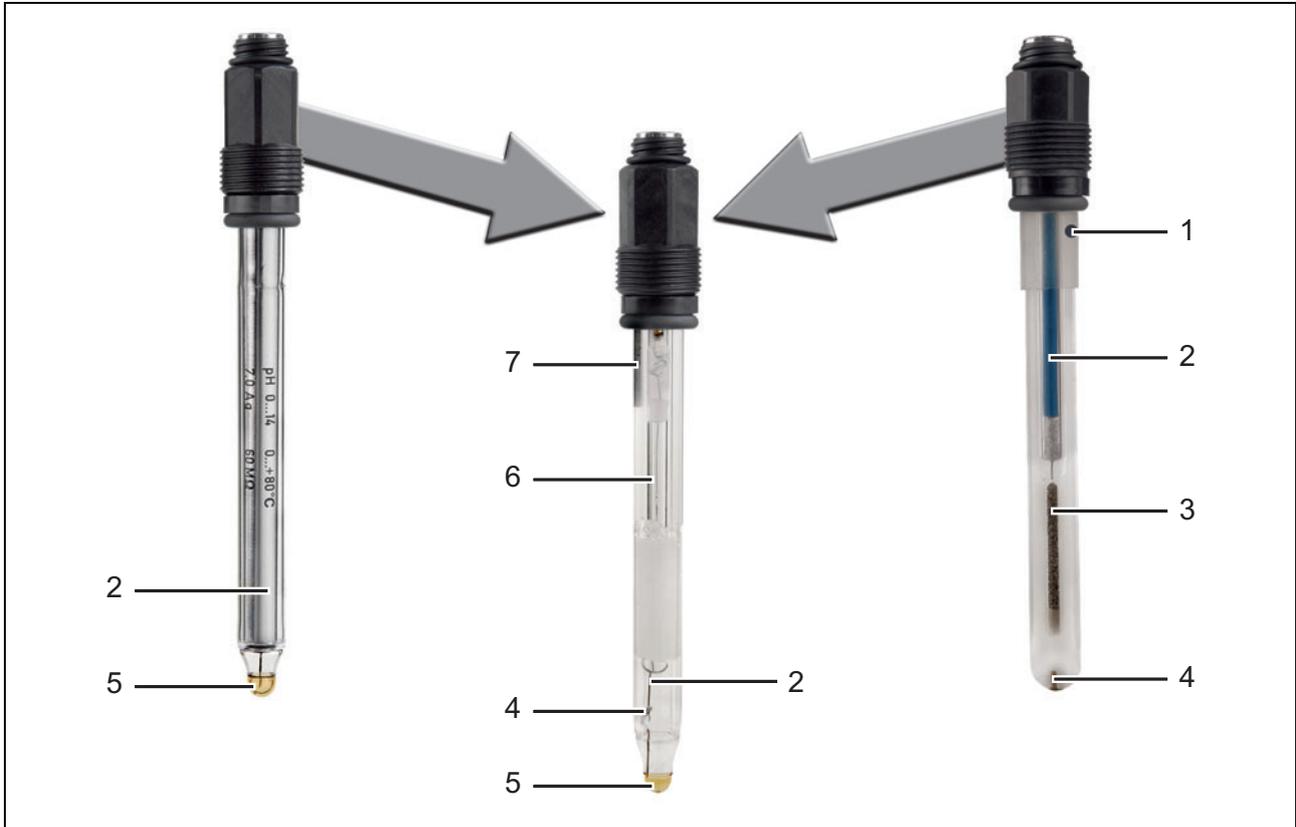
Die pH-Messung erfolgt dabei

- mit einer Glaselektrode (Messelektrode) mit pH-sensitivem Membranglas und
- einer Bezugs- oder Referenzelektrode (Referenzelektrode) mit möglichst pH- und temperaturunabhängigem Potenzial oder
- mit einer Einstabmesskette (bauliche Vereinigung von Glas- und Bezugs- oder Referenzelektrode)

# 2 Grundlagen

## 2.2.2 pH-Messkette

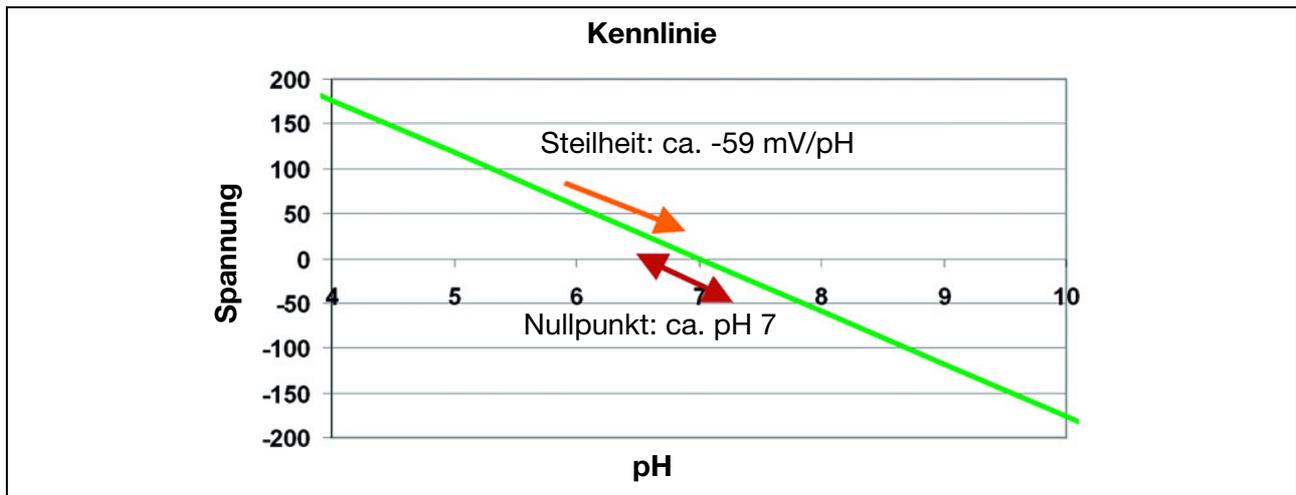
Die bauliche Vereinigung dieser beiden Halbzellen zu einer „pH-Messkette“ (oder auch „pH-Einstabmesskette“) erfolgte erstmals in den 1950er Jahren. Ein Ziel war es, einen in der täglichen Praxis einfacher verwendbaren Sensor zu erhalten (nur ein Sensorgehäuse, nur ein Anschlusskabel). Auch die Verkleinerung der Probenvolumen bei Labormessungen war nun möglich.



**Abbildung 3: pH-Glaselektrode, links;  
pH-Einstabmesskette (Glas- und Referenzelektrode), mitte;  
Referenzelektrode (Bezugselektrode), rechts**

- |   |                       |   |                    |
|---|-----------------------|---|--------------------|
| 1 | Einfüllöffnung        | 2 | Innenelektrolyt    |
| 3 | Ag/AgCl-Ableitsystem  | 4 | Diaphragma         |
| 5 | Glasmembran           | 6 | Referentelektrolyt |
| 7 | Referenz-Ableitsystem |   |                    |

### Kennlinie der pH-Messkette



**Abbildung 4: Kennlinie einer pH-Messkette**

Den Zusammenhang zwischen pH-Wert und Spannung beschreibt die Nernst-Gleichung:

$$\Delta E = E_0 - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{a_2}{a_1} \quad (4)$$

- $\Delta E$ : Messkettenspannung
- $E_0$ : Standardspannung des Referenzsystems
- $R$ : Allgemeine Gaskonstante (=  $8.314 \text{ J k}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ )
- $T$ : Absolute Temperatur [K]
- $n$ : Ladungszahl des Wasserstoffions:  $n = 1$
- $F$ : Faradaykonstante (=  $96485 \text{ C mol}^{-1}$ )
- $a_1$ : Aktivität der Wasserstoffionen in der Messlösung
- $a_2$ : Aktivität der Wasserstoffionen im Innenpuffer (konstant)

Der Ausdruck  $\frac{R \cdot T \cdot 2,303}{F}$  wird in der Praxis als Nernstspannung ( $k$ ) bezeichnet und stellt die theoretische Steilheit einer pH-Messkette dar.

Bei einer Temperatur vom  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  entspricht das einer Spannungsänderung von  $0,059 \text{ V}$  bzw.  $59 \text{ mV}$  pro Zehnerlogarithmus (pH-Einheit).

Eingesetzt in die Nernst'sche Gleichung ergibt sich nach Zusammenfassung folgende Gleichung:

$$\Delta E = k' \cdot (\text{pH} - \text{pH}_0) \quad (5)$$

- pH: pH der Messlösung
- $\text{pH}_0$ : pH-Koordinate des Kettennullpunktes
- $k'$ : tatsächliche (bei der Kalibrierung ermittelte) Steilheit

Der Kettennullpunkt entspricht dem pH-Wert, bei dem die Messkettenspannung  $E = 0 \text{ mV}$  beträgt.

Mess- und Bezugelektroden gibt es in verschiedenen Bauformen.

## 2 Grundlagen

### 2.2.3 Die pH-Glaselektrode

Die Glaselektrode ist der leistungsfähigste Sensor für die pH-Messung. Ihr Arbeitsbereich deckt praktisch den gesamten pH-Bereich ab. Lediglich für stark alkalische Lösungen sind spezielle Membrangläser notwendig. Die Glaselektrode ist von guter Beständigkeit, pH-Messketten können mehrere Jahre halten und sind in den meisten Messmedien verwendbar. Moderne Bauformen sind derart robust, dass auch die häufig gefürchtete Zerbrechlichkeit von Glas für die meisten Anwendungsfälle kein Problem darstellt.

#### Wie entsteht das Potenzial an der Glaselektrode?

Das pH-empfindliche Element ist die Glas-Membran, meist eine Kuppe am unteren Ende der pH-Messkette. Die Membran besteht aus einem speziellen Silicatglas. An der Oberfläche einer messbereiten Glasmembran sind Wasserstoffionen gebunden.

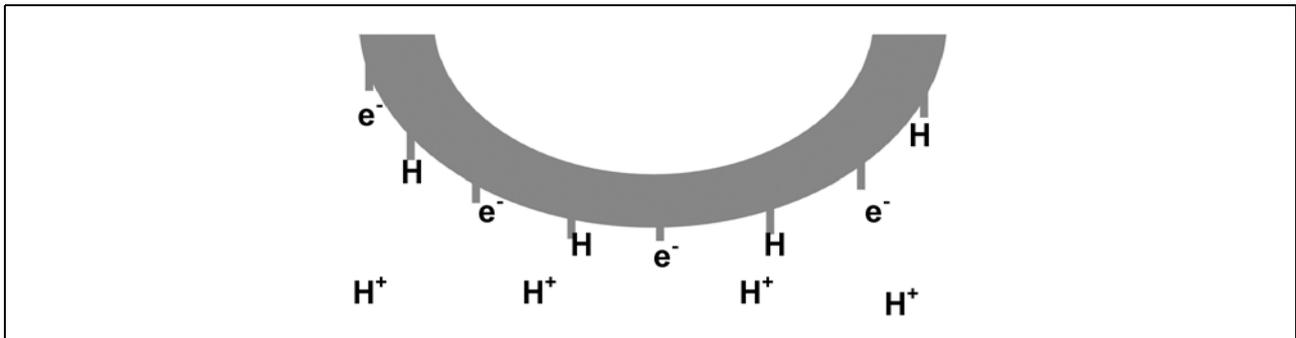


Abbildung 5: Potenzialbildung

Die Oberfläche der Membran ist elektrisch negativ geladen. Wasserstoffionen tragen eine positive elektrische Ladung. Die gebundenen Wasserstoffionen und das Silicat gleichen ihre elektrischen Ladung gegenseitig aus. Während der Messung tauscht die Membran Wasserstoffionen mit der Messlösung aus, bis ein Gleichgewicht zwischen beiden Medien eingestellt ist. Die Anzahl der an der Membran gebundenen Wasserstoffionen hängt von der Aktivität der Wasserstoffionen in der Messlösung ab. Bei einem niedrigen pH-Wert ist die Aktivität der Wasserstoffionen sehr hoch und viele Wasserstoffionen bedeuten viele gebundene Ionen an der Membran. Das negative Potenzial des Silicates ist weitestgehend ausgeglichen. Bei einem hohen pH-Wert ist die Aktivität der Wasserstoffionen sehr gering. Wenig Wasserstoffionen bedeuten wenig gebundene Ionen an der Membran. Die Membran ist sehr negativ geladen.

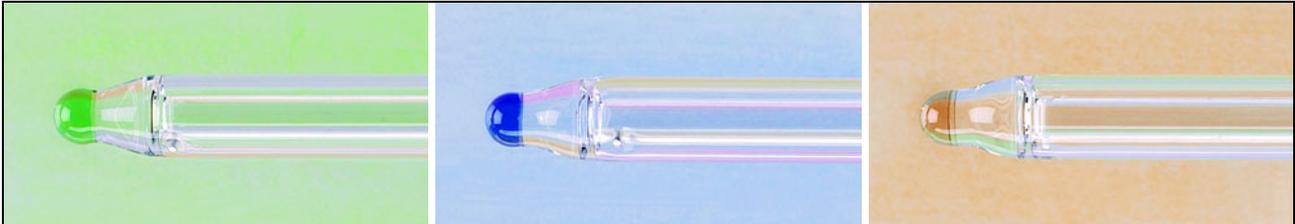
#### Hochohmigkeit

Glas ist ein schlechter elektrischer Leiter, d. h. der Widerstand ist sehr hoch. Die elektrische Ladung auf dem Membranglas ist sehr gering. Für die Messung bedeutet dies, dass sowohl das pH-Meter bzw. der pH-Messumformer/-Regler und alle elektrischen Verbindungen einen sehr hohen Eingangs- bzw. Isolations-Widerstand ( $R \geq 10^{12} \Omega$ ) aufweisen müssen. Jeder Kurzschluss (z. B. Feuchtigkeit, falsche Leitung) verursacht Messfehler und kann die Messkette schädigen. Der Abstand zwischen der Messkette und dem Messumformer sollte so gering wie möglich sein. Im einfachsten Fall genügt ein einfacher Zweidraht-Messumformer nahe der Messstelle. Sind größere Leitungsstrecken zwischen Messelektrode und Messverstärker nicht zu vermeiden kann ein Impedanzwandler zur Stabilisierung des Signals eingesetzt werden. Meist sind diese batteriebetrieben und senken den Innenwiderstand der pH-Elektrode soweit, dass die Übertragung des pH-Signals (pH-Spannungspotenzial) störungsfrei möglich ist.

### Membranglas und -formen

Der pH-sensitive Teil der Einstabmesskette besteht aus speziellen Glasmischungen, deren Rezepturen das Know-How der Hersteller darstellen.

Für verschiedene Anwendungsgebiete gibt es auch verschiedene Glassorten, leider gibt es weder Normen noch einheitliche Bezeichnungen. Da Membranglas egal welcher Sorte im Prinzip „durchsichtig“ ist färben die Hersteller die Gläser mit unbedenklichen Zusätzen zur besseren Unterscheidung ein.



**Abbildung 6: Membranglasformen**

JUMO bietet z.B. folgende Glassorten:

U-Glas	Universell einsetzbare Glasmischung für allgemein wässrige Medien
UW-Glas	Besonders niederohmiges Membranglas für Handmessgeräte, Schwimmbadanwendungen und Flachmembranen
HA-/HT-Glas	Hochalkali-/Hochtemperaturglas, für Anwendungen über pH 12 oder bei höheren Mediumstemperaturen (> 90 °C)
C-Glas	besonders Fluoridbeständigeres Glas (Medien mit Flusssäureanteilen bis 1000 mg/l)
TT-Glas	Tieftemperatur-Glas für spezielle Messungen bei -30 ... +30 °C
CM-Glas	Membranglasmischung besonders geeignet für Einstichelektroden
DS-Glas	Glassorte für Elektroden, die (dampf-)sterilisiert werden müssen

Untersuchungen haben ergeben, dass die meisten heute verwendeten Glassorten sehr gute Linearitäten aufweisen und es hier kaum Qualitätsunterschiede bei den Herstellern gibt. Der Innenwiderstand solcher Glasmembranen bzw. der Einstabmessketten liegt zwischen 20 und 1000 MOhm - je nach Glassorte und Membranglasform. Man kann sagen, dass hochohmigere Gläser auch chemisch/thermisch resistenter und deshalb oftmals bei Hochtemperaturelektroden zu finden sind. Die Hochohmigkeit kann dann aber auch Probleme bei der Messwertstabilität mit sich bringen, wenn Messverstärker oder Verkabelung gealtert sind. Standardelektroden für Trinkwasseranwendungen liegen meist im Bereich um bzw. unter 100 MOhm (bei 20 °C). Der Innenwiderstand aller pH-Elektroden steigt während der Lebensdauer ständig an. Extreme pH-Werte und Temperaturen können diesen Prozess beschleunigen.

## 2 Grundlagen

---



**Abbildung 7: Membranformen**

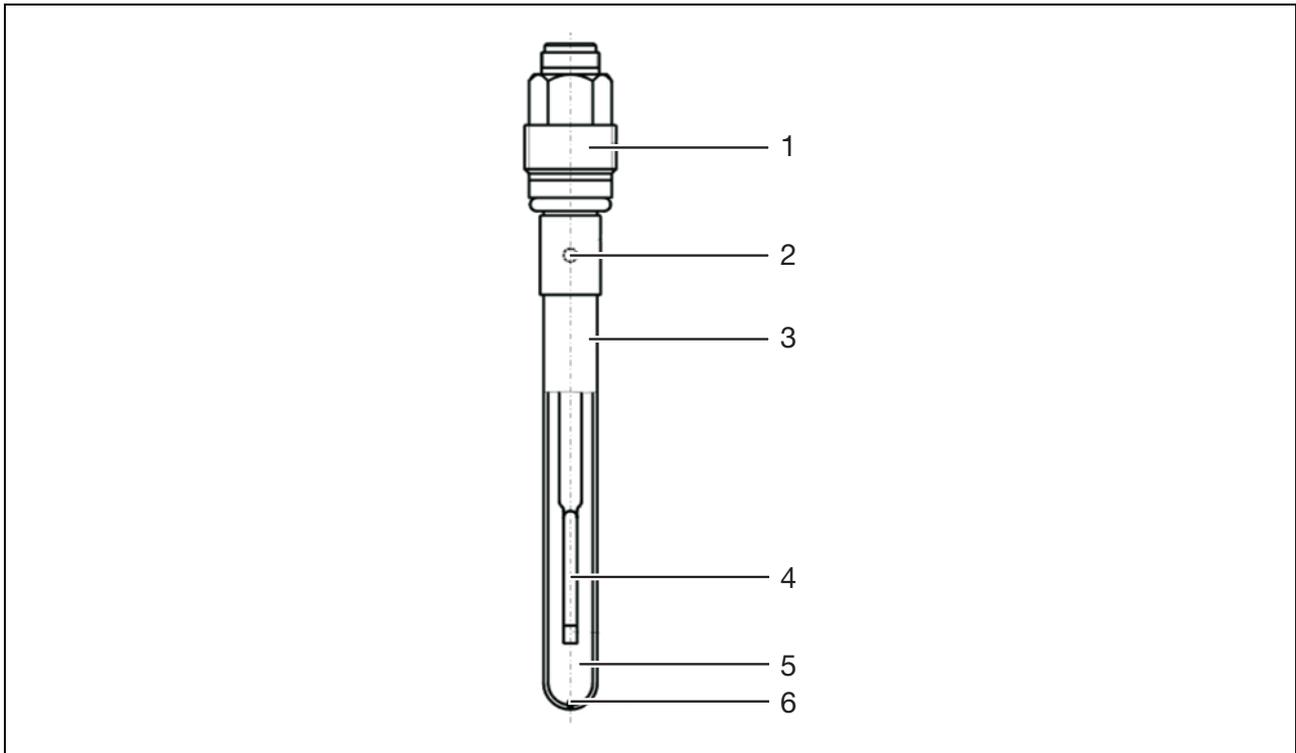
Die optimale Form der Membran richtet sich nach der Anwendung. Für wässrige Lösungen eignen sich eine Zylinder- oder (Halb-)Kugelform. Diese Membranen sind robust und gut zu reinigen. Für Messungen im Einstich, z. B. in Obst und Fleisch, sind spitze Nadelmembranen besser geeignet. Für Messungen auf Oberflächen sorgt eine Flachmembran für den guten Kontakt mit dem Messgut, z. B. Haut oder Papier. Die Kegelmembran ist eine optimale Form für viele Anwendungen im Prozess. Sie ist robust und hat in fließenden Messlösungen eine gute Selbstreinigungswirkung. Je nach Bauform der Membran ergeben sich unterschiedliche Innenwiderstände der Elektrode. In der Regel sind kleine Membranformen auch sehr hochohmig und bedürfen einer besonders sorgfältigen elektrischen Anschaltung an Messverstärker.

### 2.2.4 Bezugselektrode

Die Bezugselektrode ergänzt die pH-Elektroden zur Messkette. Ihre Bauform und ihr Zustand beeinflusst wesentlich die Zuverlässigkeit der Messwerte und den erforderlichen Wartungsaufwand.

Am weitesten verbreitet ist die Silber/Silberchloridelektrode (Ag/AgCl). Diese Bezugselektrode hat sich für die meisten Anwendungen gut bewährt und durchgesetzt. Nicht oder nicht mehr so häufig sind z. B. Kalomel-, Kupfer/Kupferiodid- und Thalamid-Bezugselektroden.

#### Wie funktioniert eine Silber/Silberchlorid-Bezugselektrode?



**Abbildung 8: Referenzelektrode**

- |   |                             |   |                        |
|---|-----------------------------|---|------------------------|
| 1 | Anschlusskopf               | 2 | Einfüllöffnung         |
| 3 | Glas- oder Kunststoffkörper | 4 | Ableitsystem (Patrone) |
| 5 | Elektrolyt                  | 6 | Diaphragma             |

## 2 Grundlagen

### Ableitsystem oder Patrone

Das Ableitsystem ist im einfachsten Fall ein mit Silberchlorid beschichteter Silberdraht. Er hat zwei Funktionen: er verbindet den Elektrolyten mit dem Anschlusskabel und er ist der stabile elektrische Bezugspunkt für die Spannungsmessung. Der Ableitdraht funktioniert wie eine ionenselektive Chloridelektrode. Sein Potenzial hängt von der Chloridkonzentration des Bezugelektrolyten ab. Als Elektrolyt dient eine konzentrierte Kaliumchlorid (KCl)-Lösung ( $c_{\text{(KCl)}} = 3 \text{ mol/l}$ ). Da die Chloridkonzentration des Elektrolyten nahezu konstant bleibt, ist auch das Potenzial der Bezugelektrode stabil.

Hochwertigere Industrie- und Prozess-Messketten enthalten anstelle des beschichteten Silberdrahtes eine mit Silberchlorid gefüllte Patrone (Abbildung 9).

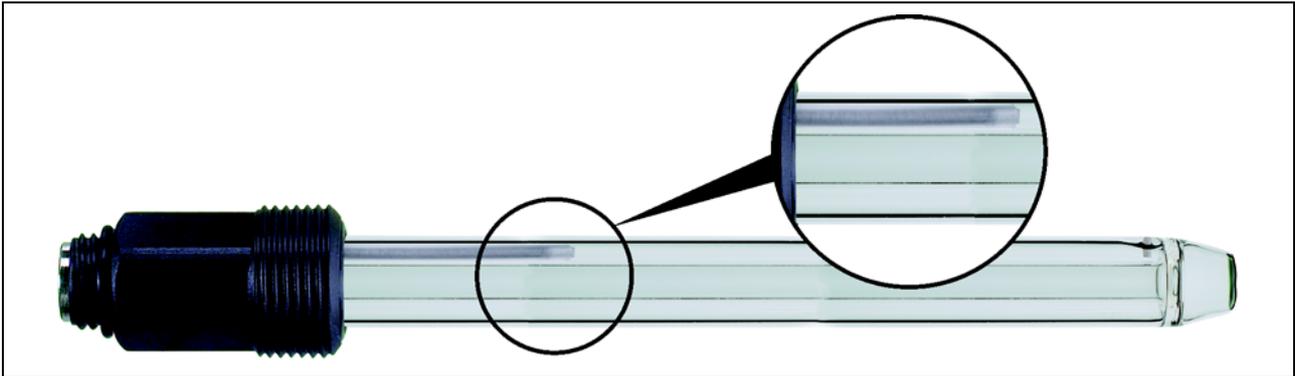


Abbildung 9: Patronenableitsystem

In der Patrone sättigt sich der Elektrolyt mit dem Silberchlorid. Der restliche Elektrolyt innerhalb der Referenzelektrode bleibt nahezu frei von Silberionen. Bei Referenzelektroden mit diesem Patronenableitsystem gibt es keine Probleme durch schwerlösliche Silberverbindungen, wie das bekannte „schwarze Diaphragma“, durch Silbersulfid. Bei geringer Leitfähigkeit erübrigt das System die früher übliche spezielle Kaliumchloridlösung ( $c_{\text{(KCl)}} = 1 \text{ mol/l}$ ).

### Elektrolytfüllung der Bezugelektrode

Die Füllung der Referenzelektrode ist je nach Messkettentyp und Anwendung entweder

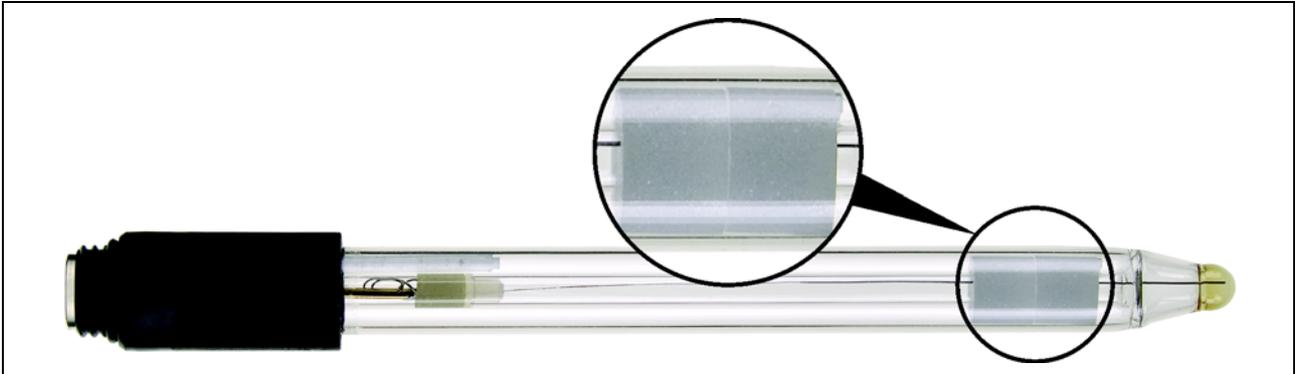
- eine flüssige Elektrolytlösung (Konsistenz „wie Wasser“)
- eine hochviskose KCl-Gel (Konsistenz „wie Honig“) oder
- ein stark verfestigtes KCl-Polymerisat (feste Matrix)

Der klassische Elektrolyt ist eine Kaliumchloridlösung  $c_{\text{(KCl)}} = 3 \text{ mol/l}$ . Im Labor liefern Messketten mit einer flüssigen Elektrolytlösung in der Regel die besten Ergebnisse. Diese Elektrolytform stellt den sichersten Kontakt zur Messlösung her. Anwendung auch bei Schliffelektroden.

Für die kontinuierliche Messung reiner Wässer wie Trink-, Schwimmbecken- oder Grundwasser, ist die Standzeit einer flüssigen Kaliumchlorid-Lösung zu gering. Der Elektrolytverlust führt selbst bei einem Keramik-Diaphragma zu unangenehm kurzen Wartungsintervallen von nur wenigen Wochen. Auch können solche Elektroden nur mit bestimmten Druckarmaturen unter Mediumsdruck betrieben werden.

In diesem Fall hat es sich bewährt, die Elektrolytlösung etwas einzudicken und mit einer Salzvorgabe zu versehen (hochviskose Lösung). Die Referenzelektrode ist praktisch „randvoll“ mit Kaliumchlorid gefüllt. Dieser Vorrat ist spätestens bei der Inbetriebnahme der Messkette in kristalliner Form (Salzringe oder Salzschüttung) innerhalb der Referenzelektrode sichtbar. Dieser Vorrat ist eine der Grundlagen für das außergewöhnlich stabile Messverhalten und lange Standzeit dieser Messketten.

Das Festelektrolyt-Gel besitzt eine feste Matrix. Es zeichnet sich durch seine hohe Druckbeständigkeit aus, womit diese Messketten die einzig praktikable Lösung für die Messung in Druckleitung und -behältern sind. Insbesondere bei wechselnden Drücken und Temperaturen in einer Applikation verhindert das feste Gel ein Eindringen von Messmedium durch Pumpeffekte.

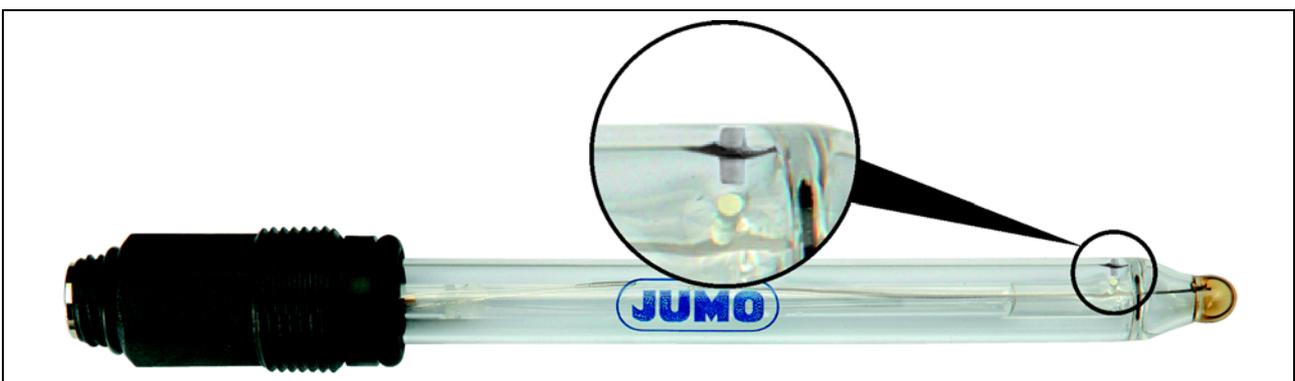


**Abbildung 10: Salzringe als zusätzliches Salzdepot erhöhen die Standzeit der pH-Einstabmessketten**

### Diaphragma

Die elektrische Verbindung zur Messlösung kann z. B. ein für den Elektrolyten durchlässiges Diaphragma herstellen. Elektrolytionen gelangen über das Diaphragma in die Messlösung und sorgen damit für den Ladungstransport. Je durchlässiger ein Diaphragma ist, desto zuverlässiger funktioniert der Ladungstransport und um so stabiler ist das Potenzial der Bezugselektrode. Der erhöhte Elektrolytverbrauch vermindert allerdings auch die Standzeit des Elektrolyten. Je durchlässiger ein Diaphragma ist, um so eher können auch Chemikalien und Stoffe in die Bezugselektrode selbst eindringen und dort chemische Reaktionen auslösen. Dies kann zum Ausfall der Elektrode führen. Die richtige Auswahl des Diaphragmas für die jeweilige Applikation ist deshalb sehr wichtig, um die Standzeit des Sensors zu maximieren.

Wie die Membran ist auch das optimale Diaphragma von der jeweiligen Anwendung abhängig. Hersteller von pH-Elektroden bieten deshalb meist eine größere Auswahl an verschiedenen Diaphragmen an. Rein elektrisch gesehen stellt das Diaphragma einen nicht gewollten ohmschen Widerstand dar, der entsprechend die Messeigenschaften von realen pH- oder Redox-Elektroden verschlechtert.



**Abbildung 11: pH-Messkette Keramik- oder Zirkon-Dioxid-Diaphragma**

## 2 Grundlagen

1

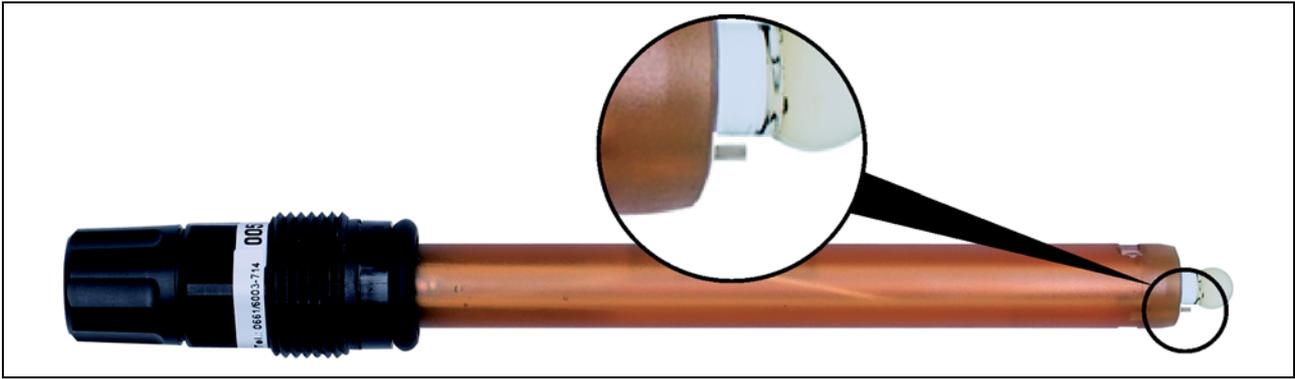


Abbildung 12: Glasfaser-Diaphragma

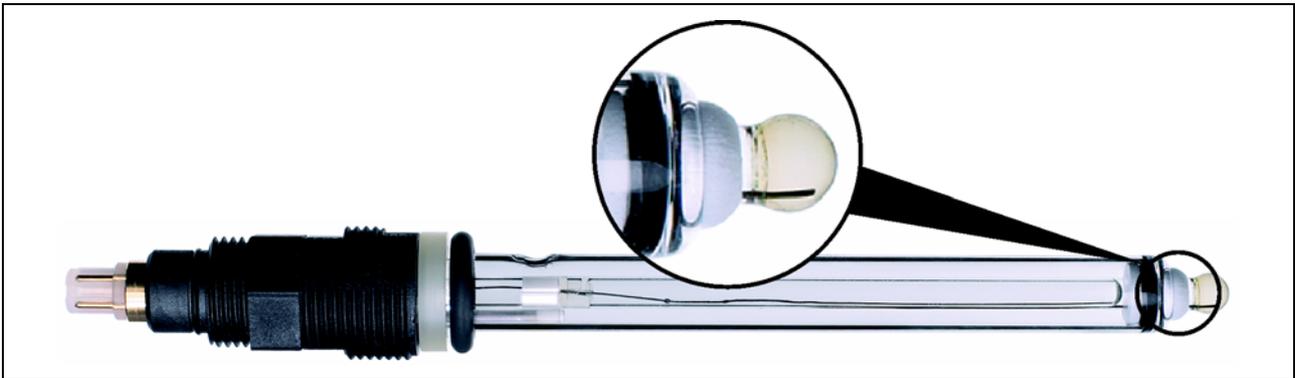


Abbildung 13: Ringförmiges PTFE-(Teflon®)-Diaphragma

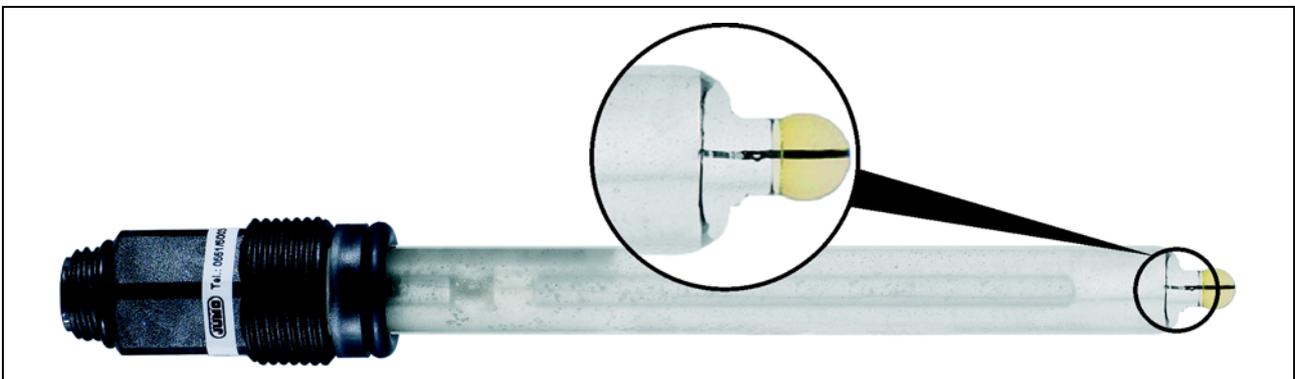


Abbildung 14: Loch-/Ringspalt-Diaphragma (Abb. Ringspalt)

Standard bei hochwertigen Industrie-Elektroden für allgemein wässrige Medien ist heute ein punktförmiges Diaphragma aus Zirkondioxid (Abbildung 11). Dieses hat optimale Diffusionseigenschaften, d. h., der Salzaustausch zwischen Messlösung und Elektrolyt ist sehr linear und gleichmäßig; insbesondere bei Gel-Elektroden oder Elektroden mit hochviskoser KCl-Lösung ist dies von Bedeutung. Bei preiswerten Elektroden kommt oftmals eine einfachere Keramikqualität zum Einsatz.

Je nach Anwendung können bis zu drei Diaphragmen eingeschmolzen werden. Die Erhöhung der Anzahl der Diaphragmen erlaubt den Einsatz der Elektroden auch bei niedrigen Leitwerten, z. B. im Reinwasserbereich bis ca.  $50 \mu\text{S}/\text{cm}$ . Ausserdem weisen Elektroden mit mehreren Punktdiaphragmen eine geringere Anströmeempfindlichkeit auf.

Für Messungen in Reinstwasser (elektrolytische Leitfähigkeit  $< 10 \mu\text{S}/\text{cm}$ ) empfehlen sich ausschließlich Elektroden mit Schliff-Diaphragma.

Auf der Kapillarwirkung beruht das Funktionsprinzip des Glasfaser-Diaphragmas (Abbildung 12). Ein Bündel aus Glasfasern wird in eine Gummisicke eingesteckt - bei JUMO ist dies Standard bei Elektroden mit Kunststoffschacht. Diese werden häufig in Trink- und Schwimmbadwasser eingesetzt.

Das PTFE-Ring-Diaphragma (Teflon<sup>®</sup>) (Abbildung 13) kommt in Elektroden zum Einsatz, die in sehr stark verschmutzten Medien eingesetzt werden. Durch die „selbstreinigende“ Wirkung des Teflonmaterials und die große ringförmige Fläche eignet sich die Elektrode insbesondere auch bei fett- und ölhaltigen Medien. Klassischer Einsatz zum Beispiel in Kläranlagenzuläufen.

Das Loch-/Ringspalt-Diaphragma (Abbildung 14) ist eigentlich kein Diaphragma, sondern ein offener Übergang zwischen Festelektrolyt und Messmedium. Dieser Übergang kann punktförmig (Loch) oder ringförmig (Ringspalt) sein. Eine Verblockung des „Diaphragmas“ (Loch oder Ringspalt) kann hier so gut wie ausgeschlossen werden, da der verwendete JUMO-Festelektrolyt im Medium etwas aufquillt und dadurch ein Selbstreinigungseffekt erreicht wird. Einsatz meist in stark verschmutzten Medien, Pasten, Farben, pigmentierten Medien.

Nachteil ist bei herkömmlicher Herstellung ein starkes Aussalzen, da dem physikalischen Effekt der Osmose kein Hindernis im Weg steht: die Elektrolytlösung mit der höhermolaren Salzlösung neigt dazu, Salz an das meist salzärmere Messmedium abzugeben und damit einen Ausgleich des osmotischen Druckunterschiedes herzustellen.



**Abbildung 15: Schliff-Diaphragma**

Das Schliff-Diaphragma ist ein klassisches Diaphragma aus dem Laborbereich, findet sich aber auch in besonderen Anwendungen der pH- oder Redox-Online-Messtechnik wieder. Ist die elektrolytische Leitfähigkeit des Messmediums sehr gering, z. B. in Reinstwasseranwendungen, wird eine pH-Elektrode mit flüssigem KCl-Elektrolyten eingesetzt. Diese wird über einen Schlauch aus einem separaten KCl-Gefäß ständig mit Elektrolyt versorgt. Das flüssige KCl diffundiert zwischen der Schliffhülse und dem Elektrodenschacht in möglichst definierter Menge durch.

Eine weitere Diaphragma-Bauform ist z. B. das Platin-Diaphragma (ein Bündel von feinen Platindrähten wird zu einem Zopf gewickelt und in den Glasschaft der Bezugselektrode eingeschmolzen).

## 2 Grundlagen

---

Auch Diaphragmen aus Holz und anderen Materialien sind hergestellt worden. Alle diese Ausführungen sollten für bestimmte Anwendungen ein Optimum an Funktionssicherheit bieten. Erfolgreich durchgesetzt haben sich aber nur die in Abbildung 8 bis Abbildung 12 dargestellten Versionen.

Die Grundlage der pH-Messtechnik bildet bis heute die Glaselektrode. Sie ist die Methode der nationalen und internationalen Normen und Referenzverfahren. Alle weiteren Methoden dienen dazu, Anwendungen abzudecken, in denen die Messung mit einer Glaselektrode nicht möglich bzw. nachteilig ist (z. B. kurze Standzeit oder hoher Wartungsaufwand).

Die pH-Messung erfolgt je nach Anwendung im Labor mit einem Handgerät vor Ort oder in einer kontinuierlichen Messung im Prozess.

Für alle Anwendungen, bei denen ein vollständiges Bild über das pH-Verhalten des Wassers notwendig ist, gibt es keine Alternative zur Online-Messung, dies trifft selbstverständlich besonders auf Regeleinrichtungen zu.

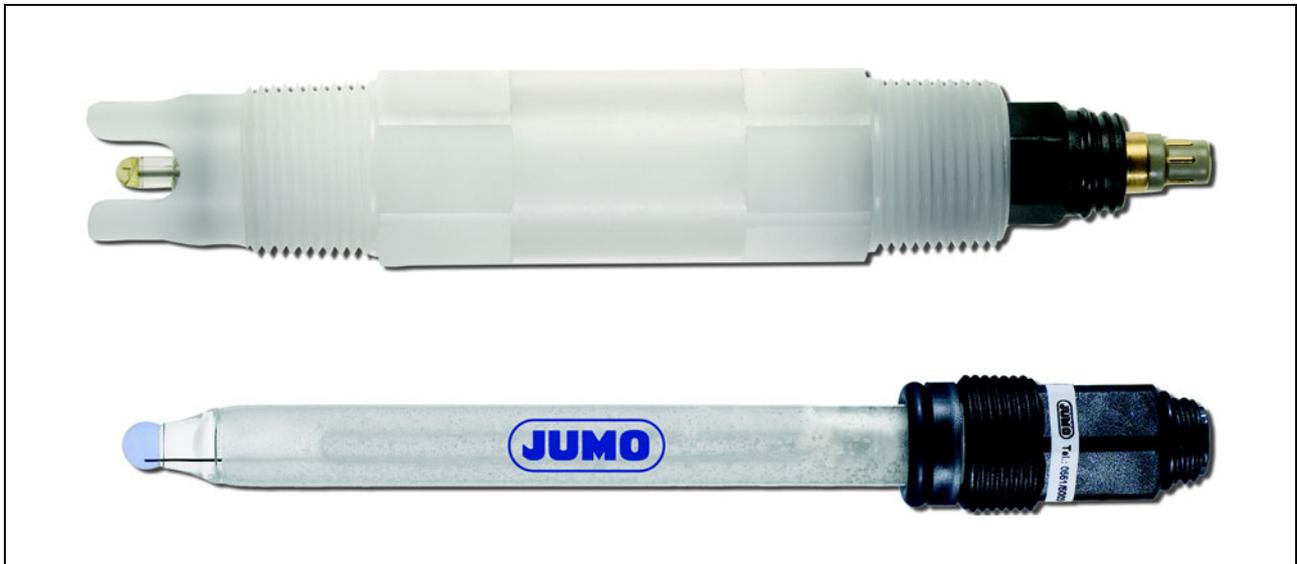
Zur Kontrolle der Prozessmesseinrichtung kann ein Handmessgerät eine wertvolle Unterstützung sein. Bei richtiger Dokumentation geben die Vergleichsmesswerte jederzeit Auskunft über den Zustand des Prozessmesssystems. Kalibrier- und Wartungszeitpunkte lassen sich durch Vergleichsmessungen exakt festlegen.

### 3.1 Aufbau einer Prozessmesseinrichtung

Der Begriff Messeinrichtung umfasst die komplette, zur pH-Messung verwendete Geräteausstattung, bestehend aus:

- pH-Geber: pH- und Bezugslektrode oder pH-Einstabmesskette
- Eintauch- oder Durchflussarmatur
- abgeschirmtes Messkabel
- Messumformer/Regler (mV-Meter)

#### 3.1.1 Messkette



**Abbildung 16: pH-Einstabmessketten**

Die pH-Einstabmesskette besteht aus einer pH-Glaselektrode, umgeben von der Bezugslektrode. Der Schaft kann aus Glas oder auch aus Kunststoff bestehen. Für die Anwendung wichtige Bauelemente sind die Füllung der Bezugslektrode, der Elektrolyt, weiterhin eine Öffnung am unteren Ende der Bezugslektrode, das Diaphragma, und eine Glaskuppe am unterem Ende der Messkette, die Glasmembran.

# 3 Messtechnik

## Elektrolyt und Diaphragma

Der Elektrolyt und das Diaphragma müssen je nach Anwendung aufeinander abgestimmt sein. Für stark verschmutzende Flüssigkeiten, wie Abwasser, Suspensionen oder Emulsionen, sind verschmutzungsunempfindliche Diaphragmen erforderlich, z. B. Ringspalt oder Schliff. Ein verfestigter Elektrolyt, Gel- oder Polymerisat mindert den Elektrolytausfluss und somit den Wartungsaufwand.

Für optisch relativ reine Wässer, wie Schwimmbecken- und Trinkwasser, sind Elektrolytlösungen (evtl. etwas eingedickt) besser geeignet. Aufgrund der geringeren Viskosität sind hier feinporigere Diaphragmen, z. B. Keramik- oder Glasfaserdiaphragmen, notwendig.

Für viele Anwendungen darf der Elektrolyt keine oder möglichst wenig Silberionen enthalten. Sulfidhaltige Lösungen, aber auch salzarme Wässer, bilden schwerlösliche Silberverbindungen im Diaphragma, dies kann zu einer Störung der pH-Messung führen.

## Membranformen

Die Membran kann je nach Anwendungszweck unterschiedlich ausgeführt sein. Besonders robust für den betrieblichen Einsatz sind Kugel- und Kuppenmembranen. Diese Messketten sind wenig abriebempfindlich und leicht zu reinigen.

## Integrierter Temperatursensor

Der Temperaturwert ist eine grundlegende Information für die Temperatur-Kompensationsfunktion des Messumformers, außerdem soll er häufig als zusätzliche Information zum pH-Wert dokumentiert werden. Besonders günstig sind daher Messketten, in denen ein Temperatursensor bereits integriert ist. Für beide Sensoren ist nur eine Einbaustelle und ein Anschlusskabel erforderlich. Ein Problem war bisher allerdings, dass jeder Hersteller sein eigenes Anschlusssystem entwickelte, was zu einer Inkompatibilität der Messeinrichtungen verschiedener Hersteller führte. Aufgrund der berechtigten Forderungen von der Seite der Anwender prüfte ein Expertenkreis des NAMUR (**N**ormierungsarbeitsgemeinschaft für **M**ess- und **R**egelungstechnik in der chemischen Industrie) die unterschiedlichen Anschlusssysteme nach genau definierten Kriterien.

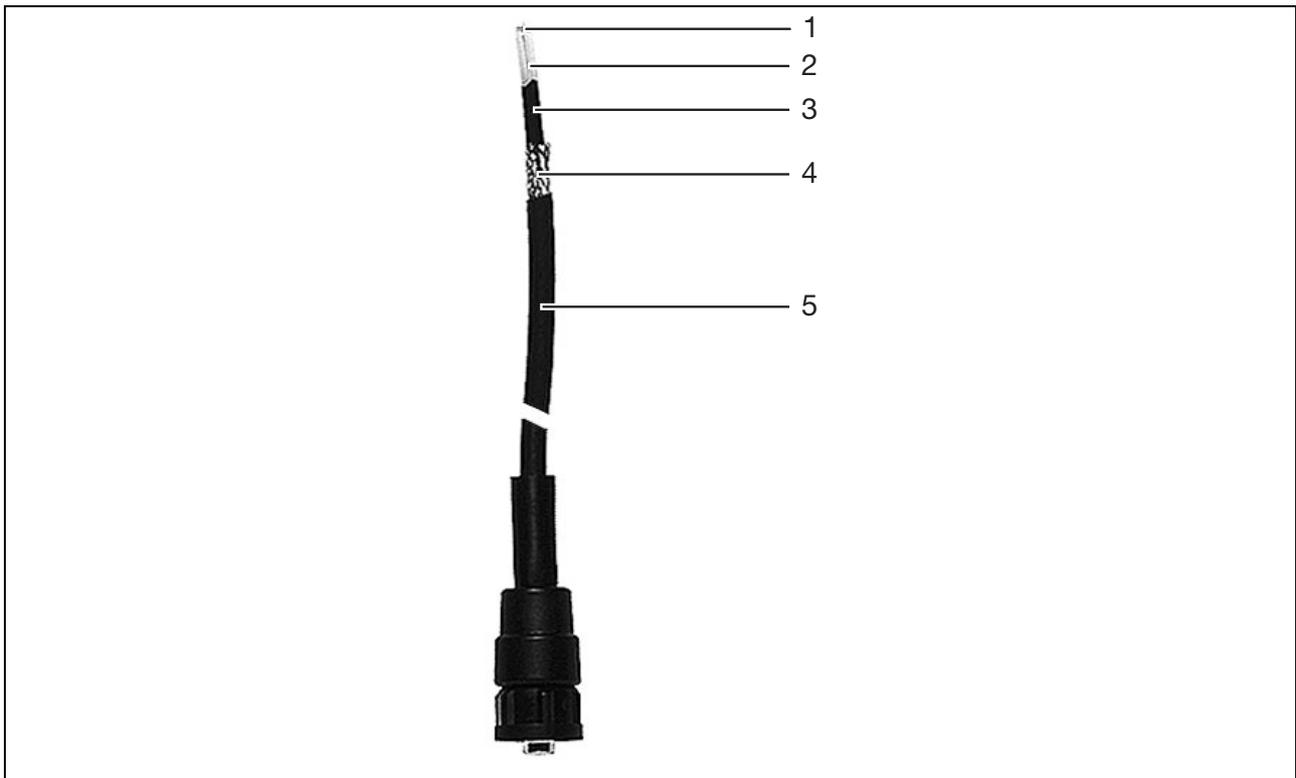
## SMEK-Anschlusskopf



Abbildung 17: SMEK-Anschlusskopf (links) und VP-Anschlusskopf (rechts)

Das Ergebnis war eine klare Empfehlung für den von JUMO favorisierten SMEK-Anschluss. Auf Wunsch sind aber auch Messketten mit den sehr robusten VP (Variopol/Variopin)-Anschlussköpfen erhältlich. Da es sich bei pH-Messketten um Verschleißteile handelt, sollte gut überlegt sein, ob Versionen mit integrierten Temperaturfühlern verwendet werden sollten: bei jedem Messkettenwechsel wird der Temperaturfühler mitentsorgt und muss wieder neu mitbezahlt werden.

## 3.1.2 Abgeschirmte Messleitung



**Abbildung 18: Abgeschirmte Messleitung**

- |   |                      |   |                   |
|---|----------------------|---|-------------------|
| 1 | Innenseele           | 2 | Innere Isolierung |
| 3 | Halbleitende Schicht | 4 | Kupfergeflecht    |
| 5 | Äußere Isolierung    |   |                   |

Um eine einwandfreie Übertragung des Messsignals zu erhalten, werden in der pH-Messtechnik nur spezielle Koaxialleitungen verwendet. Sie stellen die elektrische Verbindung zwischen dem Sensor und dem Messumformer her.

Die pH-Leitungen weisen einen speziellen Aufbau auf. Zusätzlich zu einer Kupferschirmung ist eine halbleitende Schicht vorhanden. Ungeeignet sind handelsübliche Antennen- oder Computerkabel.

Die Kabel dürfen aufgrund der Hochohmigkeit der pH-Messkette nicht über Klemmen geführt werden. Außerdem ist die Kabellängungslänge möglichst kurz zu halten – alleine schon wegen der Notwendigkeit der Messkettenkalibrierung. Bei Kabellängungen über 15 m wird z. B. ein auf die Elektrode aufschraubbarer Impedanzwandler (JUMO-Typenblatt 202995) empfohlen. Er reduziert den hohen Innenwiderstand der Messkette und erlaubt die fehlerfreie und signalstabilisierte Messwertübertragung an einen nachgeschalteten Messumformer.

# 3 Messtechnik

## 3.1.3 Messumformer/Regler

Der Messumformer hat u. a. die Aufgabe, das hochohmige Spannungssignal der pH-Messkette auf die pH-Skala umzurechnen und diese Werte als Anzeige- und/oder Normsignal wieder zur Verfügung zu stellen. Der Messumformer enthält in der Regel eine Kalibrierroutine zur Messkettenjustierung mit Pufferlösungen.

Häufig sind die Messumformer auch gleichzeitig als Regler ausgeführt, die z. B. die Dosierung von Säuren und Laugen zur pH-Wert-Korrektur durchführen können. Außerdem berücksichtigen die Messumformer die Mediumstemperatur, entweder durch manuelle Eingabemöglichkeiten oder durch einen eigenen Messeingang für den Temperatursensor.



Abbildung 19: pH-Messumformer/Regler JUMO dTRANS pH 02; Einbauehäuse (links) und Aufbauehäuse (rechts)



Abbildung 20: JUMO AQUIS 500 pH - Messumformer/Regler für pH-Wert, Redox-Spannung, NH<sub>3</sub>-(Ammoniak-)Konzentration und Temperatur; Aufbauehäuse (rechts)



1

Abbildung 21: pH-Messumformer JUMO ecoTRANS pH 03 für die Hutschienenmontage

# 3 Messtechnik

## 3.2 Armaturen

Elektrochemische Sensoren sind empfindliche Messgeräte. Um diese zum einen optimal in den Prozess einbinden zu können und zum anderen vor mechanischer Beschädigung zu schützen, ist der Einsatz von entsprechenden Armaturen notwendig. Durch optionale Zubehörteile wird zudem verhindert, dass die Sensoren bei abgelassenem Tank „trocken stehen“ und der Sensor zerstört wird. Andererseits sollte eine möglichst „trockene“ Entnahme des Sensors zur Prüfung, Reinigung und Kalibrierung möglich sein. Deshalb sind in der Förderleitung Absperrventile und eine passende Rohrleitungsführung vorzusehen. Bei Leitungen mit höherem Druck müssen die Sensoren vor Druckschlägen (Pumpenlauf oder Ventilabschaltungen) geschützt werden. Elektrochemische Sensoren sind optimaler Weise drucklos in einem Bypass zu montieren. Armaturen für einen Sensor sind zum Einsatz von pH- und Redox-Einstabmessketten geeignet. Es lassen sich typischerweise drei Arten von Armaturen unterscheiden:

- Eintaucharmaturen
- Durchflussarmaturen und
- Wechselarmaturen

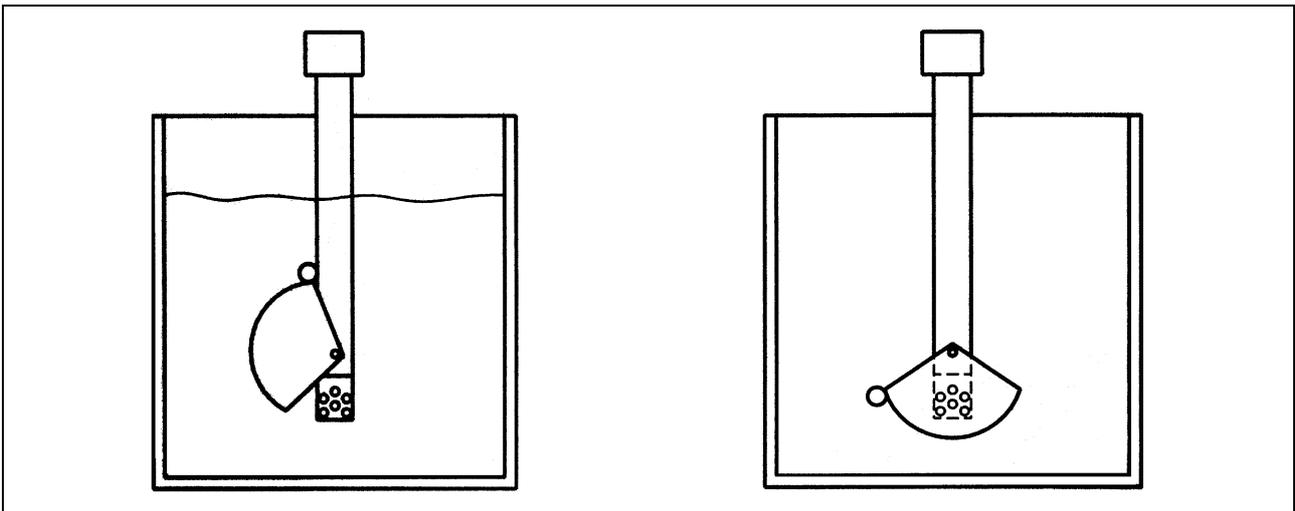
### 3.2.1 Eintaucharmaturen

Eintauch-Armaturen ermöglichen nicht nur eine Messung an der Oberfläche der Flüssigkeit, sondern auch in der Tiefe. Diverse Befestigungselemente und Zubehörteile ermöglichen die Montage an fast allen Behältern. Gebräuchlicher Weise werden die Eintaucharmaturen aus Polypropylen (PP) gefertigt und in Eintauchlängen bis 2000 mm geliefert. Es stehen für besondere Zwecke aber auch andere Materialien (z. B. Edelstahl 1.4404) zur Verfügung. Enthält das Prozessmedium verschmutzende und verblockende Inhaltsstoffe, die die Sensorspitze und das Diaphragma des Sensors verblocken, so ist von Zeit zu Zeit eine Sensorreinigung erforderlich. Um diese Reinigung automatisch durchzuführen, können Eintaucharmaturen mit einer Sprührefnung ausgestattet werden (Abbildung 22). Dazu wird über eine Zuleitung das gewünschte Reinigungsmittel (z. B. Wasser, verdünnte Salzsäure) oder Luft druckbeaufschlagt über eine Reinigungsdüse an die Sensorspitze geführt. Die Reinigung findet direkt im Prozess statt. Die Reinigungsflüssigkeit wird folglich in den Prozess eingeblasen. Er ist hierbei zu berücksichtigen, dass der Prozess durch das Reinigungsmittel verunreinigt wird. Diese Art der Reinigung ist in Wasser- und Abwasseranwendungen eher unbedenklich, verhindert jedoch den Einsatz in hygienischen Anwendungen. Zudem ist die Reinigungswirkung per se begrenzt.



**Abbildung 22: Eintaucharmatur Typ 202821 mit integrierten Sprührefnungsdüsen**

Wird der Behälter oder Tank diskontinuierlich betrieben, so muss sichergestellt werden, dass die Sonde nach dem Entleeren nicht trocken steht. Zu diesem Zweck können Eintaucharmaturen mit einer sogenannten Nasshalteschale ausgerüstet werden. Diese wird am unteren Ende der Armatur (Abbildung 23) mittig befestigt und funktioniert nach dem Prinzip einer Schaukel. Die Schale besitzt an einer Seite einen Schwimmkörper. Ist der Behälter mit Flüssigkeit gefüllt, bewirkt der Auftrieb des Schwimmers, dass die Nasshalteschale sich vom Sensor wegdreht (Abbildung 23, links). Beim Entleeren des Behälters hingegen schwingt die Nasshalteschale zurück und stülpt sich über die Sensorspitze. Die verbliebene Restflüssigkeit in der Schale verhindert in diesem Fall das Austrocknen des Sensors (Abbildung 23, rechts).



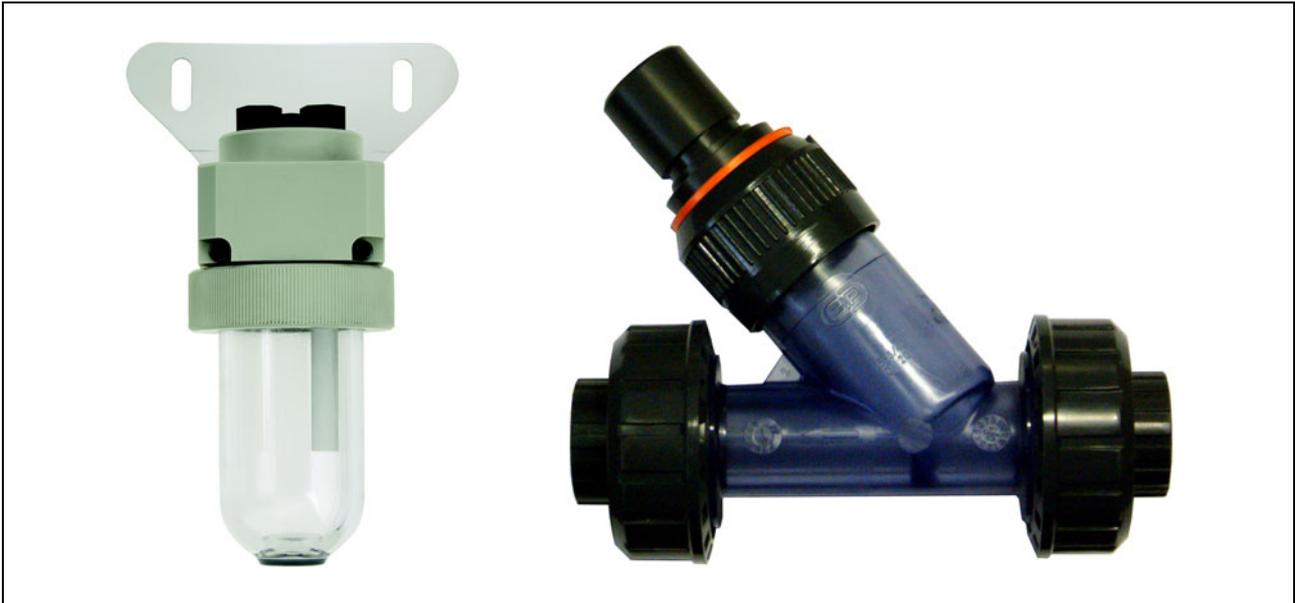
**Abbildung 23: Einsatz einer Nasshalteschale bei gefülltem Behälter (links) und bei entleertem Behälter (rechts)**

# 3 Messtechnik

## 3.2.2 Durchflussarmaturen

Durchflussarmaturen ermöglichen die Messung direkt in Rohrleitungen oder im Bypass dieser Leitungen. Sie schützen die eingebauten Sensoren vor Bruch und sorgen durch Ihre spezielle Bauform für eine korrekte Anströmung des Sensors zur Vermeidung von Messfehlern. Sie sind für den Einbau von drei Messsensoren (Abbildung 24, links) oder einem Messsensor (Abbildung 24, rechts) erhältlich. Durch sofortiges Reagieren des Sensors auf Messwertänderungen im Medium werden die Totzeiten in der Regelstrecke gering gehalten. Bei Armaturen ohne eigenem Durchflussgefäß muss bauseits sichergestellt werden, dass der Sensor nicht „trocken steht“ (Einbaubeispiel siehe Abbildung 25).

1



**Abbildung 24: Durchflussarmatur Typ 202810/03 mit durchsichtigem Schauglas für den Einsatz von bis zu drei Sensoren (links)**

Ein syphonartiger Aufbau stellt sicher, dass die Sensoren auch bei Unterbrechung des Durchflusses nicht trocken stehen (links)

**und Schrägsitzarmatur Typ 202810/01 für einen Sensor (rechts)**



**Abbildung 25: Einbaubeispiel Schrägsitzarmatur Typ 202810/01**

### 3.2.3 Wechselarmaturen

Für Anwendungen, die keine Unterbrechung des Mediumflusses erlauben, ist der Einsatz von Wechselarmaturen sinnvoll. Diese fungieren als „Schleuse“ und ermöglichen das Herausnehmen der Sensoren aus dem Medium zwecks Reinigung, Kalibrierung oder Sensorwechsel unter Prozessbedingungen, ohne durch Absperrventile den Mediumfluss zu unterbrechen. Auch ist ein seitlicher Einbau in einen Behälter möglich, welcher dann eine Sensorentnahme ohne vorherige Behälterentleerung erlaubt. Wechselarmaturen können manuell oder pneumatisch betrieben werden. Zur optimalen Anbindung an den Prozess stehen dem Anwender unterschiedliche Materialien und Anschlussvarianten zur Verfügung. Einige Varianten bieten zudem eine mechanische Sicherungseinrichtung, die das Einfahren des Tauchrohres der Armatur in den Prozess verhindert, sobald kein Sensor eingebaut ist. Dies schützt den Bediener vor unbeabsichtigtem Kontakt mit dem Messmedium.



**Abbildung 26: JUMO Manuelle Wechselarmatur Typ 202822 (links) und JUMO pneumatische Wechselarmatur Typ 202823 mit integrierter Spülkammer und Einfahrsperrmechanik bei eingebautem Sensor (rechts)**

- |   |                                 |   |                                  |
|---|---------------------------------|---|----------------------------------|
| 1 | Antriebseinheit mit Anschlüssen | 2 | Spülanschlüsse „IN“              |
| 3 | Spülanschluss „OUT“             | 4 | Tauchrohr (in Position „Messen“) |

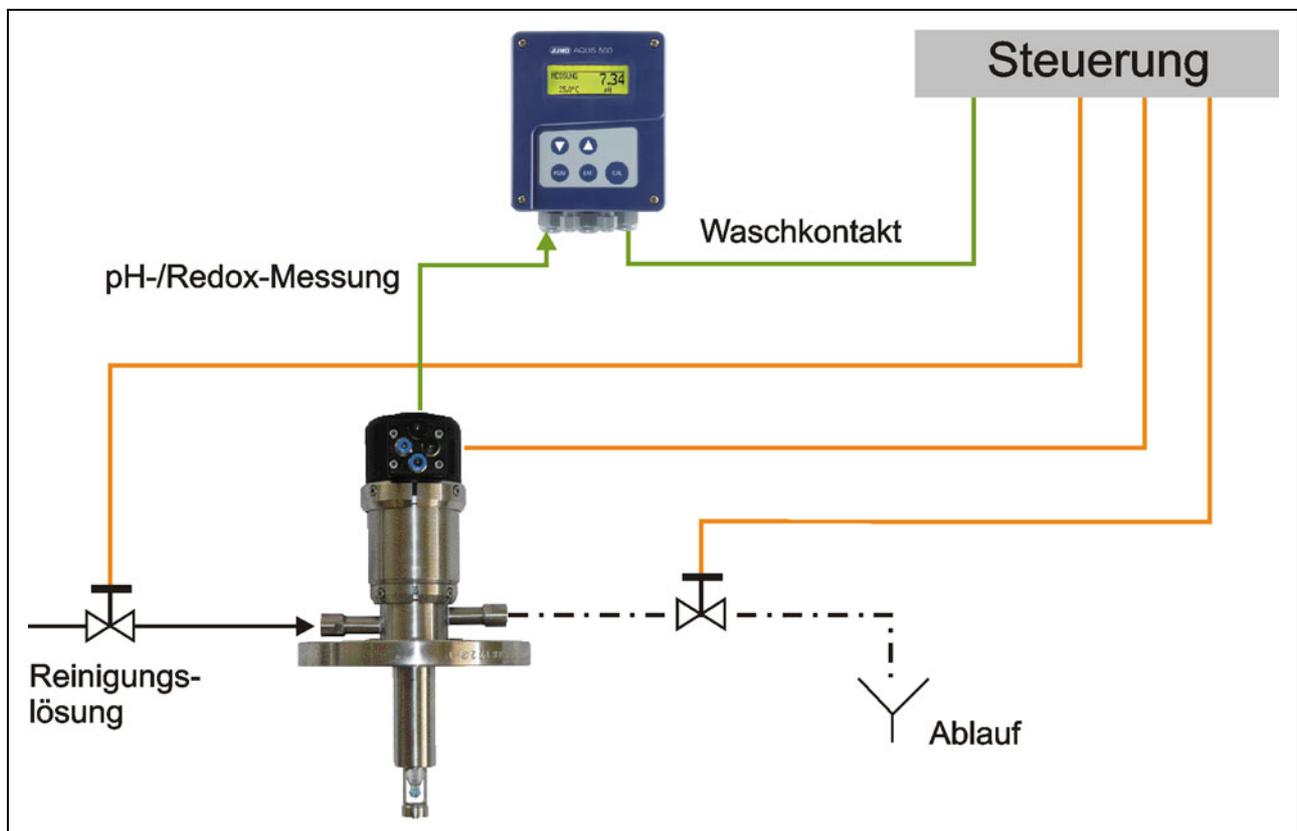
Im Gegensatz zur manuellen Wechselarmatur (Abbildung 26, links) lässt sich mit einer pneumatisch betriebenen Wechselarmatur (Abbildung 26, rechts) mit integrierter Spülkammer die Reinigung des Sensors automatisieren. Zum Einsatz kommt diese Art von Armatur bei anspruchsvollen Prozessen, bei denen der Sensor besonderen Belastungen ausgesetzt ist und innerhalb kürzester Zeit verschmutzt (z. B. Messung in der Rauchgaswäsche, wo Feststoffpartikel am Sensor anbacken).

Der Sensor ist (wie auch bei der manuellen Version) in einem beweglichen Tauchrohr (4) fixiert. Um ihn in den Prozess zu fahren, wird über Pneumatikanschlüsse der Antriebseinheit (1) der Armatur

### 3 Messtechnik

Druckluft zugeführt. Der pneumatische Antrieb fährt das Tauchrohr zusammen mit dem Sensor in das Prozessmedium. Ist eine Reinigung des Sensors erforderlich, wird der Sensor aus dem Prozess in die Position „Service“ hinein in die Spülkammer der Armatur gefahren. Das Tauchrohr verschließt die Kammer zum Prozess hin. Diese wird durch Dichtungen geschützt, damit keine Prozessflüssigkeit eintreten kann. Beim Erreichen der „Service“ Position befindet sich die Sensorspitze nun in der Spülkammer der Wechselarmatur. Dieser kann durch einen externen Spülanschluss [„IN“ (2)] eine Reinigungsflüssigkeit druckbeaufschlagt zugeführt werden. Im Inneren der Spülkammer richten Düsen die Reinigungslösung gezielt auf den Sensor und erlauben eine optimierte Reinigung des Sensors von Belägen und Verschmutzungen. Nach erfolgter Reinigung wird der Sensor durch die Antriebseinheit wieder in die Position „Messen“ gefahren.

Abbildung 27 zeigt die schematische Darstellung einer vollautomatischen Reinigung mit der pneumatischen Wechselarmatur Typ 202823, einer optionalen Steuereinheit für die automatische Steuerung und Überwachung der Wechselarmatur und Reinigungsventile sowie den Messumformer JUMO AQUIS 500 pH mit Waschkontakt zum Starten der Steuereinheit. Die Steuereinheit enthält eine vorkonfigurierte Reinigungssequenz mit Vor- und Nachreinigungsfunktion, die sich in der Praxis bewährt hat. Die Reinigungszeiten für bis zu zwei Reinigungslösungen, Messintervalle und Startzeiten können an die jeweilige Anforderung angepasst werden.



**Abbildung 27: Schematische Darstellung einer vollautomatischen Reinigung mit Messumformer JUMO AQUIS 500 pH, Steuerung, Wechselarmatur Typ 202823, Steuereinheit und Reinigungsventilen**

## 3.3 Inbetriebnahme der Messeinrichtung

### 3.3.1 Messort

Nach der Wahl einer optimalen Messeinrichtung muss diese in Betrieb genommen werden. Die Inbetriebnahme umfasst nicht nur die Montage der Messeinrichtung, sondern auch die Wahl des richtigen Messortes. Die Messeinrichtung zeigt jeweils den pH-Wert an, der am Ort der Messung herrscht. Vorgaben für die Wahl des Messortes geben z. B. anwendungsorientierte Normen und Verordnungen, wie die DIN 19643 zur Messung des Schwimmbeckenwassers oder das Merkblatt M 256 der Abwassertechnischen Vereinigung (ATV).

### 3.3.2 Messbedingungen

Die einwandfreie Messung setzt Kenntnisse einiger wichtiger Einflussgrößen der pH-Messung voraus.

#### Temperatur

Die Messkettenspannung hängt von deren Temperatur ab. Während die Messkette bei 10 °C für einen pH = 8 etwa -56 mV abgibt, so sind es für den gleichen Wert bei 25 °C schon -59 mV. Der Mess-umformer muss die Temperatur der Messkette kennen, um den richtigen pH-Wert berechnen zu können. Bei relativ konstanter Temperatur genügt es, den Temperaturwert am Messumformer per Hand einzustellen (z. B. in Bädern). Bei veränderlichen Temperaturverhältnissen ist ein Messumformer mit Temperatursensor zu empfehlen. Das Gerät stellt automatisch den Wert für die Messkettensteilheit für den aktuellen Temperaturwert ein.

		pH-Wert										
		2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Abweichung von der eingestellten Temperatur	-20	-0,34	-0,27	-0,20	-0,14	-0,07	0,00	+0,07	+0,14	+0,20	+0,27	+0,34
	-15	-0,25	-0,20	-0,15	-0,10	-0,05	0,00	+0,05	+0,10	+0,15	+0,20	+0,25
	-10	-0,17	-0,14	-0,10	-0,07	-0,03	0,00	+0,03	+0,07	+0,10	+0,14	+0,17
	-5	-0,08	-0,07	-0,05	-0,03	-0,02	0,00	+0,02	+0,03	+0,05	+0,07	+0,08
	-1	-0,02	-0,01	-0,01	-0,01	0,00	0,00	0,00	+0,01	+0,01	+0,01	+0,02
	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	1	+0,02	+0,01	+0,01	+0,01	0,00	0,00	0,00	-0,01	-0,01	-0,01	-0,02
	5	+0,08	+0,07	+0,05	+0,03	+0,02	0,00	-0,02	-0,03	-0,05	-0,07	-0,08
	10	+0,17	+0,14	+0,10	+0,07	+0,03	0,00	-0,03	-0,07	-0,10	-0,14	-0,17
	15	+0,25	+0,20	+0,15	+0,10	+0,05	0,00	-0,05	-0,10	-0,15	-0,20	-0,25
	20	+0,34	+0,27	+0,20	+0,14	+0,07	0,00	-0,07	-0,14	-0,20	-0,27	-0,34

Die vorher erwähnte Temperaturkompensation berücksichtigt nur die temperaturbedingte Änderung der Nernst-Spannung! Eine evtl. temperaturabhängige Verschiebung des chemischen Gleichgewichtes, kann die Temperaturkompensation nicht ausgleichen!

[1] W. Oelßner, J. Zosel, F. Berthold, H. Kaden, Investigation of the dynamic response behaviour of ISFET pH sensors by means of laser Doppler velocimetry (LDV), Sensors and Actuators, B, Chem 26-27 (1995) pp. 345-348.

# 3 Messtechnik

---

## Druck

Der Druck wirkt zum einen auf das Referenzsystem der Bezugselektrode und zum anderen auf den pH-Wert. Der Einfluss auf das Referenzsystem lässt sich durch Wahl einer entsprechend druckfesten Messkette leicht berücksichtigen.

Unter druckfesten oder auch wartungsarmen Elektroden versteht man solche mit einem verfestigten Bezugselektrolyten. Dieser hat den Vorteil, dass kein Messmedium über das Diaphragma in den Bezugselektrodenraum eindringen kann, da der „feste“ Bezugselektrolyt eindringendem Messmedium einen mechanischen Widerstand entgegensetzt. Alternativ kann bei Messungen unter Druck natürlich auch eine Elektrode mit flüssigem Bezugselektrolyt verwendet werden, welcher seinerseits mit einem etwas höheren Druck als das Messmedium beaufschlagt wird. Auf diese Weise ist stets sichergestellt, dass immer Bezugselektrolyt aus dem Diaphragma austritt. Selbstverständlich muss der Verlust der Bezugselektrodenflüssigkeit im Vorratsgefäß regelmäßig ausgeglichen werden. Diesen Wartungsaufwand vermeidet man nach Möglichkeit durch den Einsatz der bereits erwähnten wartungsarmen Elektroden.

Neben den Auswirkungen auf die pH-Elektrode kann der Druck auch physikalische Vorgänge im Messmedium hervorrufen, die sich durch pH-Schwankungen bemerkbar machen:

In Wässern, die pH-aktive Gase, wie Ammoniak, Kohlendioxid oder Schwefelwasserstoff enthalten, ändert der Druck den pH-Wert. In basischen Lösungen nimmt der pH-Wert bei zunehmendem Druck zu (z. B.  $\text{NH}_3$  in Wasser) und in sauren nimmt er ab (z. B.  $\text{SO}_2$  in Wasser). Erfolgt eine Vergleichsmessung unter normalen Druckbedingungen, so ist das Messergebnis entsprechend höher bzw. tiefer. Häufig erhöht bei niedrigerem Druck ein Ausgasen des gelösten Gases diesen Effekt.

## Anströmung

Fast immer finden kontinuierliche Messungen im fließenden Wasser statt. Jede Messkette reagiert mehr oder weniger stark auf die Wasserbewegung. Während neue Messketten noch relativ unempfindlich gegenüber Änderungen der Anströmung reagieren, so kann der Effekt bei verbrauchten Messketten erhebliche Messwertabweichungen verursachen.

Eine regelmäßige Kontrolle der Anströmeempfindlichkeit gibt Auskunft über den Zustand der Messkette. Bei einer zu großen Anströmeempfindlichkeit ist der Austausch der Messkette notwendig.

### 3.3.3 Installation

Hinweise auf den einwandfreien Betrieb der Messeinrichtung liefert bereits eine systematische Installation einzelner Bauteile.

Zunächst erfolgt die Installation des Messumformers. Die Prüfung mit einem Spannungsgeber (pH-Simulator) weist den einwandfreien Betrieb nach.

Als nächster Schritt erfolgt der Anschluss des pH-Gebers (Sensor mit Armatur). Als Nachweis für den einwandfreien Zustand kann eine Vergleichsmessung des Wassers in einem Eimer (oder sonstigen, nicht geerdeten Gefäßen) und der vorgesehenen Messstelle bringen. Beide Werte sollten unter Berücksichtigung der zeitlichen Veränderungen (Abbauprozesse) übereinstimmen. Bei beiden Messungen müssen die Membran und das Diaphragma vollständig in das Wasser eintauchen.

Zeigt dieser Test, dass keine Störung vorliegt, beginnt der Anschluss der peripheren Geräte (Schreiber, Dosierung, Regler usw.). Nach Anschluss eines jeden Gerätes ist zu prüfen, ob sich der vom Messumformer angezeigte Wert signifikant ändert.

## 3.3.4 Kalibrieren

Nach der Installation muss der Messumformer auf die Messkette justiert werden. Hierfür stehen drei Verfahren zur Verfügung, das Einpunkt-, Zweipunkt- und Dreipunktkalibrierverfahren.

### Einpunktkalibrierung

Die Einpunktkalibrierung ist das optimale Verfahren für Anwendungen, bei denen eine Vergleichsmessung mit einem Handgerät einfach möglich ist.

Für dieses Verfahren wird der pH-Wert des Messmediums möglichst nahe der Messstelle des Messumformers mit einer kalibrierten Handmessenrichtung gemessen. Der vom Messumformer angezeigte Wert wird einfach durch Justieren des Kettennullpunktes auf den Wert der Handmessenrichtung eingestellt. Dabei geht man üblicherweise von einer Steilheit aus, die Nernst-Verhalten (vergleiche Kapitel 3.3.2 „Messbedingungen“) zeigt, also Steilheit gleich 100 %.

### Zweipunktkalibrierung

Die Zweipunktkalibrierung ist das gängige Kalibrierverfahren für die pH-Messung.

Zum Kalibrieren dienen zwei Pufferlösungen, z. B. mit den pH-Werten  $\text{pH} = 7$  und  $\text{pH} = 4$ .

Basische Lösungen bringen aufgrund ihrer Instabilität keine Vorteile. Obwohl Mikroprozessorgeräte eine beliebige Reihenfolge der Pufferlösungen zulassen, ist es sinnvoll, mit der neutralen Lösung  $\text{pH} = 7$  zu beginnen.

### Dreipunktkalibrierung

Soll die Kalibrierung einen besonders großen Messbereich abdecken, so erweitert ein dritter Punkt den kalibrierten Messbereich. Dieser Wunsch kann z. B. bestehen, wenn der Messbereich von  $\text{pH} = 4$  bis  $\text{pH} = 9$  mit erhöhter Anforderung an die Genauigkeit reichen soll.

## 3.3.5 Pufferlösungen

pH-Pufferlösungen dienen als Kalibriermittel für die pH-Messeinrichtungen. Es handelt sich um wässrige Lösungen mit bekannten pH-Werten. Nach ihren Eigenschaften sind Pufferlösungen in primäre Referenz-Pufferlösungen, sekundäre Referenzpufferlösungen und Technische Pufferlösungen unterschieden.

Primäre Referenzpufferlösungen weisen die geringste Unsicherheit der pH-Werte ( $U(\text{pH}) = 0,003$ ) auf. Sie kommen vorwiegend in den metrologischen Instituten zum Einsatz und sind im Handel nicht erhältlich.

Sekundäre Referenzpufferlösungen haben die gleiche Zusammensetzung wie primäre Lösungen. Die Unsicherheit der pH-Werte liegt bei  $U(\text{pH}) = 0,006$ . Diese Lösungen benötigen Hersteller von Technischen- und Arbeits-Referenzpufferlösungen, sowie Kontroll- und Qualitätssicherungs-Laboratorien.

Technische Pufferlösungen sind Lösungen für die Praxis, ihre Unsicherheit liegt im Bereich von  $U(\text{pH}) = 0,01$  bis  $U(\text{pH}) = 0,05$ . Technische Pufferlösungen sind die robusten Lösungen. Sie sind relativ unempfindlich gegenüber Verschmutzungen und Verdünnungen und daher für die Kalibrierung von Betriebs- und Handmessenrichtungen bestens geeignet.

pH-Pufferlösungen gibt es für nahezu den gesamten Bereich der pH-Skala. Für die Routine reichen zwei Lösungen mit pH-Werten von ca.  $\text{pH} = 7$  und  $\text{pH} = 4$  für einen pH-Bereich von  $\text{pH} = 2$  bis  $\text{pH} = 10$ . Basische Pufferlösungen sind häufig sehr instabil, und viele pH-Messketten reagieren in ihnen sehr träge. In den basischen Lösungen sind Minder-Steilheiten daher eher die Regel.

Praktikable Kalibrierungen mit basischen Pufferlösungen sind lediglich unter Luftabschluss der Lösungen und relativ großen Einstellzeiten zu erreichen. Dieser Aufwand lohnt sich nur für Messungen im Labor.

Durch den Luftabschluss wird eine pH-Wert-Veränderung der Pufferlösung durch die Aufnahme von atmosphärischem Kohlendioxid vermieden.

### 3 Messtechnik

---

Häufig ist von der Rückführbarkeit der Pufferlösungen die Rede. Die Rückführbarkeit bezieht sich auf den pH-Wert der pH-Pufferlösung. Es bedeutet, dass der pH-Wert direkt oder über Zwischenlösungen (z. B. sekundäre Referenzpufferlösung) gegen eine primäre Referenzpufferlösung von Hersteller geprüft wurde.

#### Beispiel

Technische Pufferlösung	→	sekundäre Referenzpufferlösung	→	primäre Referenzpufferlösung
oder		Technische Pufferlösung	→	primäre Referenzpufferlösung

Die Rückführung der pH-Werte ist eine Grundlage für die Berechnung der Unsicherheit.

#### Hinweis

Beim Kalibrieren muss bedacht werden, dass sich der pH-Wert der Pufferlösung mit der Temperatur ändert.

1

## 3.4 Weitere Methoden zur pH-Messung

### 3.4.1 Elektrochemische Methoden

#### Antimon- und Wismutelektrode

Glaselektroden sind sehr vielseitig einsetzbar. Spezielle Glassorten erweitern den Anwendungsbereich bis in den stark alkalischen Bereich oder auf flusssäurehaltige Lösungen. Dennoch sind dieser Messtechnik Grenzen gesetzt. Bei zu niedrigen pH-Werten greift Flusssäure auch das beste Glas an und auch eine robuste Glaselektrode erreicht nicht die Beständigkeit eines Metalls. Die Antimonelektrode kann diese Bereiche extremer Anwendungsbedingungen abdecken. Es handelt sich bei dieser Elektrode einfach um einen Stab aus Antimonmetall. Die Potenzialbildung erfolgt an der Metalloberfläche. Beim Antimon hängt das Gleichgewicht jedoch von der Hydroxidionenaktivität ab, woraus sich über das Ionenprodukt des Wassers die Wasserstoffionenaktivität berechnen lässt.

Antimonelektroden sind mechanisch und chemisch sehr robust. Sie eignen sich für Messungen in Flusssäure oder für die Kontrolle des pH-Wertes bei einer Kalkmilchfällung.

Der Zusammenhang zwischen elektrischem Potenzial und pH-Wert ist nicht so linear wie bei einer Glaselektrode. Antimonelektroden können bei Temperaturen bis 80 °C im Bereich zwischen pH = 1 und pH = 10 eingesetzt werden.

Der Kettennullpunkt einer Antimonelektrode liegt bei  $\text{pH}_0 = 0 \pm 1,5$ . Die Steilheit liegt meist im Bereich zwischen  $k' = 51 \text{ mV}$  und  $k' = 60 \text{ mV}$  pro pH.

Auch das Halbmetall Wismut kann in Analogie zum Antimon für pH-Messungen im Bereich zwischen pH = 6 und pH = 10 eingesetzt werden.

Die Messumformer für Antimon- oder Wismutelektroden müssen auf den von den Glaselektroden-Messketten abweichenden Kettennullpunkt justierbar sein, wie z. B. der Messumformer JUMO dTRANS pH 01.

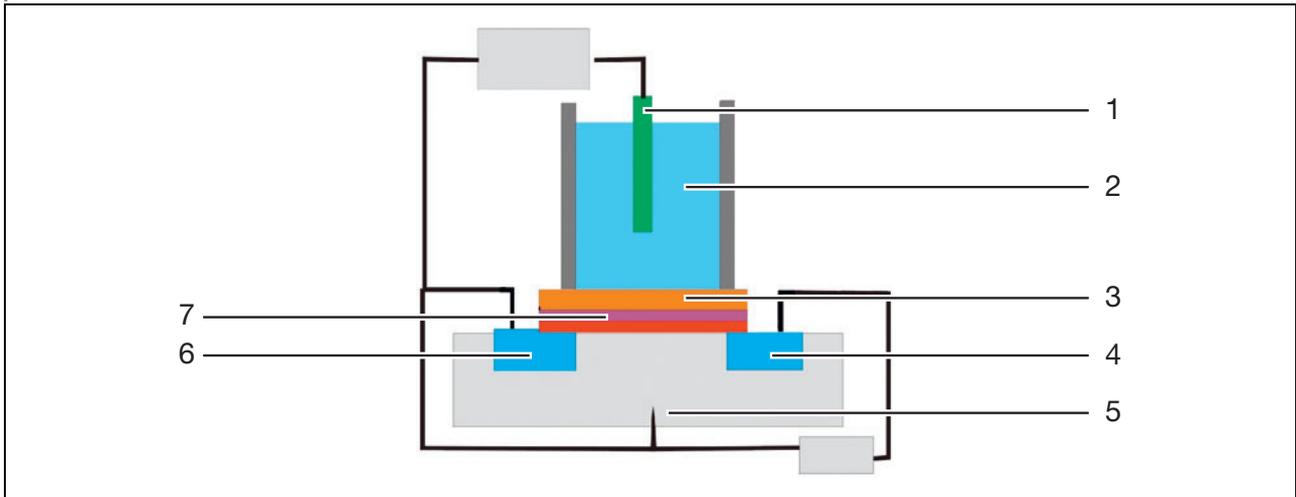
#### ISFET

ISFET steht für ionenselektiver Feldeffekttransistor. Diese Sensoren unterscheiden sich weniger durch das Membranmaterial von den anderen Sensortypen als durch ihre Konstruktion. Diese Sensoren haben sehr kleine Abmessungen, eine kurze Ansprechzeiten [1].

Für die hochohmige pH-Messung mit Glaselektroden ist ein leistungsfähiger Messverstärker (Transistor) notwendig. Die üblichen Messgeräte weisen einen Widerstand von mindestens 1012  $\Omega$  auf. Der Grund hierfür ist u. a. der hohe Widerstand der Glasmembran. Der Verstärker ist häufig im Messgerät, in der Armatur oder in einer zwischen der Messkette und dem Messgerät installierten Einheit eingebaut. Je weiter die Membran vom Verstärker entfernt ist, desto träger und störempfindlicher ist die Signalübertragung. Bei einem langen Übertragungsweg bedeutet jede pH-Änderung ein zeitraubendes Erzeugen und Verschieben von elektrischen Ladungen.

# 3 Messtechnik

1



**Abbildung 28: ISFET-Sensor**

- |   |  |   |             |
|---|--|---|-------------|
| 1 | Bezugselektrode  | 2 | Messmedium  |
| 3 | Gate-Bereich mit H <sup>+</sup> -ionensensitiver Schicht (z. B. Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) | 4 | n-Si Drain  |
| 5 | p-Si Substrat  | 6 | n-Si Source |
| 7 | Isolation  |   |             |

Bei einer ISFET-Elektrode bildet die Membran eine Einheit mit dem Verstärker. Ein Vorteil ist daher das gute Ansprechverhalten und die verringerte Störempfindlichkeit. Da eine Miniaturisierung von Transistoren kein Problem darstellt, sind ISFET-Elektroden eine interessante Alternative im Bereich biologischer und medizinischer Anwendungen.

In Abhängigkeit vom Membranmaterial weisen ISFET-Elektroden eingeschränkte Messbereiche, eine schlechtere Linearität, in einigen Fällen Lichtempfindlichkeit, geringere Standzeiten und Beständigkeiten auf. Dies sind sicher einige Gründe dafür, dass ISFET-Elektroden bisher vorwiegend bei Betriebsmessungen mit Handgeräten und für Labormessungen in der Biologie und Medizin zum Einsatz kommen. Ein weiterer Nachteil der ISFET-pH-Elektroden ist, dass jede Elektrode nur mit einem spezifischen Anzeige-/Regelgerät funktioniert. Deswegen sind die ISFET-pH-Elektroden in der Regel mit gewöhnlichen pH-Metern nicht kompatibel. Daraus folgt, dass diese Elektroden eine reduzierte Flexibilität bei den entsprechenden Prozessen bieten und durch Glaselektroden nicht ersetzbar sind.

Schließlich wird auch bei der pH-Messung mit ISFET's eine Bezugselektrode benötigt. Diese kann als herkömmliches Bezugssystem ausgeführt sein, was den Größenvorteil des ISFET's teilweise wieder zunichte macht. Andere Lösungen in ISFET-Technik, sogenannte REFET's (Referenzfeldeffekttransistor), wiesen bisher nur eine unzureichende Langzeitstabilität auf.

Die JUMO ISFET-pH-Einstabmesskette ist ein glasloser Sensor zur Erfassung des pH-Wertes von wässrigen Lösungen. Das Ausgangssignal der JUMO ISFET-pH-Einstabmesskette (sowie der Glaselektrode) kann von einem Anzeige-/Regelgerät, z. B. JUMO AQUIS 500 pH weiter verarbeitet werden (Abbildung 29).

[2] 3-A Sanitary Standards definieren die Anforderungen an lebensmittelechte Werkstoffe, die auch für Reinigungs- und Desinfektionsvorgänge geeignet sein müssen. Diese Standards sollen die Produktqualität sicherstellen und somit die Gesundheit des Endverbrauchers schützen.



**Abbildung 29: JUMO AQUIS 500 pH - Messumformer/Regler für pH-Wert, Redox-Spannung, NH<sub>3</sub>-(Ammoniak)-Konzentration und Temperatur (links) und JUMO dTRANS pH 02 - Messumformer/Regler für pH, Redox, Ammoniak, Einheitssignale und Temperatur (rechts)**

Eine JUMO Messkette besteht aus einem ISFET-Sensor, einem Kabel inklusive Vorverstärker und z. B. einem JUMO AQUIS 500 pH oder einem JUMO dTRANS pH 02 nach Abbildung 29.



**Abbildung 30: ISFET-pH-Einstabmessketten für Food-/Getränketechnik mit hygienischem Design (links) und allgemeine Messungen im Trinkwasserbereich (rechts)**

Die ISFET-pH-Einstabmesskette kann in der Lebensmittel- und Getränkeindustrie, Molkereien, Käseereien, Pharmazie sowie in allen hygienischen Produktionsprozessen mit Anforderungen nach 3-A Sanitary Standards [2], ohne Armaturen eingesetzt werden. Da die ISFET-pH-Einstabmesskette bruchfest ist, kann sie in allen Prozessen angewendet werden, in denen keine Glaselektroden eingesetzt werden dürfen. Des Weiteren hat die ISFET-pH-Einstabmesskette eine gute Ansprechgeschwindigkeit und Messgenauigkeit, auch bei niedrigen Temperaturen, und liefert stabile Messwerte bei Temperaturschwankungen.

# 3 Messtechnik

---

## 3.4.2 Optische Methoden

### Colorimetrie

Die einfachste Messeinrichtung besteht aus der Sonne (Tageslicht) als Lichtquelle, einen pH-Indikator und dem menschlichen Auge. Es genügt, die Wasserprobe in ein Glasgefäß (Küvette) zu füllen und eine Indikatorlösung dazu zugeben. Die Indikatorlösung besteht aus einer chemischen Substanz, die je nach pH-Wert eine unterschiedliche Farbe aufweist. Durch Vergleich der Färbung mit einer Farbskala ist der pH-Wert einfach zu bestimmen. Es ist eine beliebte Messmethode für Einzelmessungen z. B. in privaten Schwimmbecken.

Hohe Genauigkeitsansprüche kann die Colorimetrie nicht erfüllen. Der Messwert hängt u. a. vom Tageslicht und dem Farbempfinden des Anwenders ab. Je nach Indikator können die in der Probe enthaltenen Substanzen oder einfach nur durch gelöste Salze, Farbverfälschungen verursachen. Die Messbereiche überdecken häufig nur einen engen pH-Bereich.

### Test-Stäbchen

Die pH-Messung mit einem Teststäbchen verläuft analog dem colorimetrischen Verfahren. Der pH-Indikator ist lediglich auf einen Kunststoffstreifen als Träger aufgetragen. Zur Messung genügt es, den Streifen in die zu prüfende Lösung zu tauchen und den pH-Wert durch Vergleich mit einer Farbskala zu bestimmen.

Durch die Kombination mehrerer Indikatoren haben Teststäbchen zum Teil recht große Messbereiche. Neben den von der Colorimetrie bekannten Problemen kann es beim Teststäbchen durch das Ausbluten des Indikators zu zusätzlichen Messabweichungen kommen. Teilweise ist der pH-Indikator deswegen chemisch an das Trägermaterial gebunden, um ein Ausbluten zu vermeiden.

Die Unsicherheiten der colorimetrischen Methoden oder der Teststäbchen ist bei weitem größer als bei den elektrochemischen Methoden. Bei Indikatorstäbchen sind im Handel Produkte erhältlich mit einer pH-Auflösung von  $\Delta\text{pH} = 0,5$  oder schlechter.

### Fotometrie

Auch die fotometrische pH-Messung arbeitet nach dem gleichen Prinzip wie die Colorimetrie. Die Messung der Farbintensität erfolgt hier jedoch mit einem Fotometer. Diese Geräte enthalten eine Lampe als Lichtquelle und ein Siliziumphotoelement als Lichtempfänger. Die fotometrische pH-Messung liefert reproduzierbarere Werte wie die Colorimetrie. Durch die größere Empfindlichkeit des Lichtempfängers ist die Auflösung der Messwerte außerdem besser. Die Messung mit einem Phenolrotindikator ist eine im Bäderbereich sehr verbreitete Messmethode.

## 3.5 Digitale pH-/Redox-Sensoren

Die Miniaturisierung leistungsfähiger Elektronik ist in den letzten Jahren stark vorangeschritten. Dies hat auch die Entwickler von Sensoren und Messgeräten dazu beflügelt, neue Ansätze bei der Messwertbestimmung zu suchen.

Der klassische Aufbau der analogen Messtechnik – insbesondere bei elektrochemischen Messgrößen wie pH und Redox – ist die Trennung des Sensors von weiterführender Elektronik. Dies hat gute Gründe. Die meisten elektrochemischen Sensoren haben ein vergleichsweise kurzes „Leben“, da es sich um Verschleißteile handelt. In bestimmten Anwendungen haben pH-Sensoren oft nur eine Lebensdauer von wenigen Wochen und Monaten. Eine im Sensor integrierte elektronische Schaltung zur Vorverstärkung oder digitalen Messwertumformung wird damit ebenfalls zum „Wegwerfprodukt“. Ist der Sensor verschlissen, so werden alle Teile zu Sondermüll. Neben der ökologischen Seite ist es auch eine ökonomische Frage, ob dies der Anwender auf Dauer möchte. Alles hat seinen Preis: Die Sensoren mit integrierter digitaler Elektronik sind deutlich teurer als herkömmliche analoge.

In einigen Nischenanwendungen oder bestimmten Prozessbereichen kann es sinnvoll sein, dass der Sensor durch eine „Elektronik an Bord“ bestimmte Betriebsdaten, Maximal- und Minimalwerte oder Grenztemperaturen abspeichert. Solche Daten bringen aber meist nur dem Sensorhersteller Vorteile: Er kann schnell sehen, ob der Kunde den Sensor stark belastet hat. Damit lassen sich Gewährleistungsansprüche leichter ablehnen.

Ein echter Vorteil kann sein, dass der Sensor bereits im Betriebslabor kalibriert werden kann. Bei Messpunkten im Freien oder an schwer zugänglichen Orten wird es der Anwender zu schätzen wissen, wenn er nicht mit Puffer- und Prüflösungen bei Minustemperaturen hantieren muss.

Nicht zu unterschätzen ist auch die verbesserte Signalübertragung. Ein digitalisiertes Sensorsignal hat bei der Übertragung Vorteile gegenüber hochohmigen analogen Sensor-Originalsignalen.

Ein Nachteil aller am Markt heute schon erhältlichen digitalen Sensorsysteme ist die fehlende Absprache der Hersteller untereinander. Die Systeme sind durch die Bank weg proprietär, d. h. man kann die Sensoren verschiedener Hersteller nicht untereinander austauschen. Die Variantenvielfalt ist oft noch sehr eingeschränkt. Hat man mit den Sensoren eines Herstellers Probleme, kann man nicht einfach zu einem Sensor eines anderen Herstellers greifen. Gleiches gilt für das damit verbundene Preis- und Belieferungsdiktat. Damit begibt man sich freiwillig in eine absolute Abhängigkeit von einem bestimmten Elektrodenhersteller.

Lockangebote („undles“) sollen den Kunden für ein solches digitales Paket bestehend aus Sensor, Kabel und Messverstärker (warum wird der eigentlich noch benötigt?) begeistern. Spätestens beim Nachkaufen der verschlissenen Sensoren wird dann richtig Geld verdient. Die Vorgehensweise wurde hier wohl von den Tintenstrahldruckern abgeschaut – verdient wird mit der Tintenpatrone (= Verschleißteil) und nicht am Gerät.

Der Anwender muss sich also die Frage stellen, ob ein schneller Einstieg in eines der digitalen Sensorsysteme für den eigenen Anwendungsbereich aus ökonomischer, ökologischer und technischer Sicht sinnvoll und notwendig ist.

In den meisten Anwendungen sind die Vorteile eines digitalisierten pH- oder Redox-Sensors unterrangig. Der analoge Sensor mit seiner herstellerunabhängigen Verfügbarkeit und seinem für Verschleißteile unschlagbaren Preis-/Leistungsverhältnis ist und bleibt der Marktstandard. Dies kann man auch der entsprechenden DIN 19263 entnehmen. Dort wird die klassische (analoge) pH- oder Redox-Elektrode beschrieben und der Standard definiert.



pH-Messungen gibt es in allen Bereichen der Technik und des Umweltschutzes. Je nach Anwendung findet die Messung im Labor, mit einem Handgerät vor Ort oder kontinuierlich, z. B. im Prozess, statt.

Folgende praktische Anwendungsfälle sollen etwas genauer betrachtet werden. Die pH-Messung in:

- Abwasserreinigungsanlagen
- Bädern
- Galvanikbetrieben
- Kraftwerken
- Trinkwasserversorgungsanlagen sowie
- Trinkwassertalsperren

## 4.1 Abwasserreinigungsanlagen

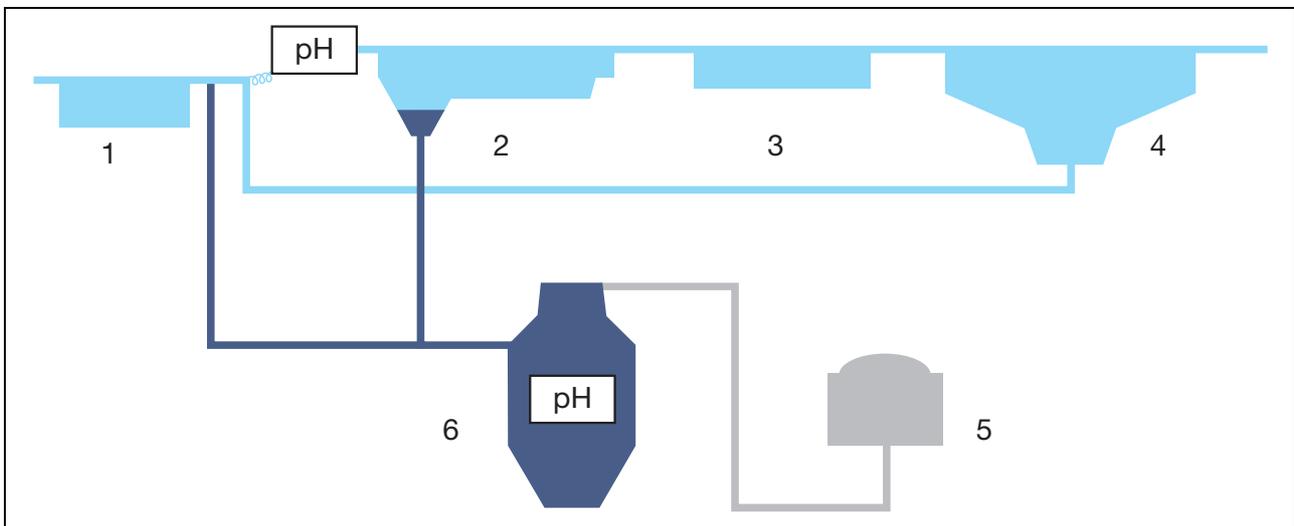


Abbildung 31: Schema einer kommunalen Abwasserreinigungsanlage

- |   |                     |   |                |
|---|---------------------|---|----------------|
| 1 | Sandfang            | 2 | Vorklärbecken  |
| 3 | Belebtschlammbecken | 4 | Nachklärbecken |
| 5 | Gasbehälter         | 6 | Faulturm       |

In Abwasserreinigungsanlagen eingesetzte pH-Messeinrichtungen unterliegen z. T. extremen Belastungen:

- das Wasser ist stark verschmutzend. In einigen Fällen belasten Inhaltsstoffe oder physikalische Bedingungen die verwendeten Sensoren
- eine aggressive Umgebungsluft wirkt auf den elektronischen Teil der Messeinrichtungen
- Wartungsarbeiten müssen auch unter rauen Bedingungen möglich sein

Für die Analytik im Abwasser stehen Merkblätter der Abwassertechnischen Vereinigung (ATV) zur Verfügung. Die pH-Messung ist im Merkblatt M 256 beschrieben.

# 4 Anwendungen

---

## 4.1.1 Zulauf der Anlage

Die pH-Messung im Zulauf der Anlage dient dem Schutz der Kanalisation und Gebäude. Abwässer mit einem pH-Wert unter 6 oder über 9 führen zu kostspieligen Materialschäden. Ein kurzzeitiges Über- oder Unterschreiten des zulässigen pH-Bereiches hat in der Regel keine Folgen. Die größeren Wassermengen in den Becken der Anlage reichen, um kleinere Säure- oder Basemengen ausreichend zu verdünnen und zu neutralisieren.

Bei langfristigen oder häufigen Überschreitungen ist es jedoch erforderlich, den Verursacher ausfindig zu machen und die Einleitungen zu unterbinden. Soll die Überwachung des Zulaufs wirksam sein, so muss sie kontinuierlich rund um die Uhr stattfinden. Zur Messung ist eine fest installierte Messeinrichtung mit entsprechenden Aufzeichnungsmöglichkeiten erforderlich.

### Messeinrichtung

Ein Problem für die pH-Messung stellen die großen Mengen an Faserverunreinigungen sowie Fett und Öl dar. Die pH-Messkette verstopft und belegt. Derart verschmutzte Messketten sind extrem träge und liefern falsche Messwerte.

Die Armatur sollte einen möglichst glatten Schaft haben und an einer Stelle mit möglichst guter Wasserströmung frei aufgehängt (pendelnd) sein. Zöpfe an der Armatur sollten in regelmäßigen Abständen entfernt werden.

Um ein schnelles Verstopfen der Bezugselektrode zu vermeiden, sollte sie einen Ringspalt haben. Grundsätzlich ist je nach Belastung eine 14-tägige Reinigung der Messkette zu empfehlen. Fett und Ölbeläge auf der Membran lassen sich mit etwas Geschirrspülmittel und warmem Wasser leicht entfernen.

In Abwasserreinigungsanlagen sind Blitzeinschläge eine der häufigsten Ursachen für schwere Schäden an der Messeinrichtung. Der Umformer sollte daher über einen guten Überspannungsschutz verfügen.

## 4.1.2 Faulturm

### Allgemeines

Eine weitere Messstelle für den pH-Wert ist der Schlamm im Faulturm. Der pH-Wert wirkt wesentlich auf die Aktivität der Mikroorganismen. Die in diesem anaeroben Prozess vorkommenden Mikroorganismen reagieren weit sensibler auf ihre Umweltbedingungen als ihre aeroben Verwandten. Bei auch nur geringen pH-Änderungen können Populationen verschwinden und andere entstehen. Extreme Abweichungen töten die Mikroorganismen schließlich.

Bei einem pH-Wert unter 7 (Neutralpunkt) kippt der Schlamm um (saurer Schlamm), es entstehen stinkende Faulgase (u. a. Schwefelwasserstoff). Die gewünschte Volumenabnahme geht nun nur noch langsam und im geringen Umfang voran. Der so entstehende Schlamm ist schleimig und nur schwer zu entwässern.

Unter basischen Bedingungen im Bereich von  $\text{pH} = 7$  bis  $\text{pH} = 8$  tritt die gewünschte geruchlose Methanfaulung ein. Die genaue Überwachung und Einstellung des pH-Wertes ist hier eine Voraussetzung für eine optimale Methangasproduktion.

### Messeinrichtung

Die permanente pH-Überwachung ist praktisch nur mit einem direkt in die Hauptleitung eingebauten Geber, also einer stationären Messeinrichtung zu realisieren. Der Geber ist bei diesen Messungen erhöhten Belastungen ausgesetzt:

- ein hoher Feststoffanteil des Schlammes führt zu starken Verunreinigungen
- der Überdruck belastet besonders das Referenzsystem der pH-Messkette
- Schwefelwasserstoff vergiftet das Referenzsystem

## Kontrollmessungen

Die stationären Messeinrichtungen sollte direkt im Abwasser, also im Kanal bzw. Becken kontrolliert werden. Biologische Abbauvorgänge oder z. B. Redoxreaktionen können die Aussage einer noch so genauen Messung im Labor leicht in Frage stellen. Besser ist eine Messung mit einer Handmesseinrichtung direkt vor Ort.

## 4.2 Bäder

Die Überwachung der Beckenwässer ist im §11 Bundesseuchengesetz und den Badewasserverordnungen der Länder vorgeschrieben. Nähere Angaben zur Wasseraufbereitung enthält die Norm DIN 19643. Der pH-Wert und das Chlor sind hierbei die wichtigsten Messgrößen. Der pH-Wert soll innerhalb eines Bereiches von 6,5 bis 7,5 liegen.

Bei einem pH-Wert über 7 binden Basen einen Teil der sauren Desinfektionsmittel. Je höher der pH-Wert ist, um so geringer ist die Wirkung der Desinfektionsmittel.

### Beispiel

Bei pH = 8 ist die Konzentration der unterchlorigen Säure auf 30 % vermindert. Weiterhin mindern hohe pH-Werte die Wirkung von Flockungsmitteln und fördern die Bildung von Belägen an den Beckenwänden. Ab einem pH-Wert über 8 zerstören die Basen schließlich den natürlichen Säureschutz der Haut.

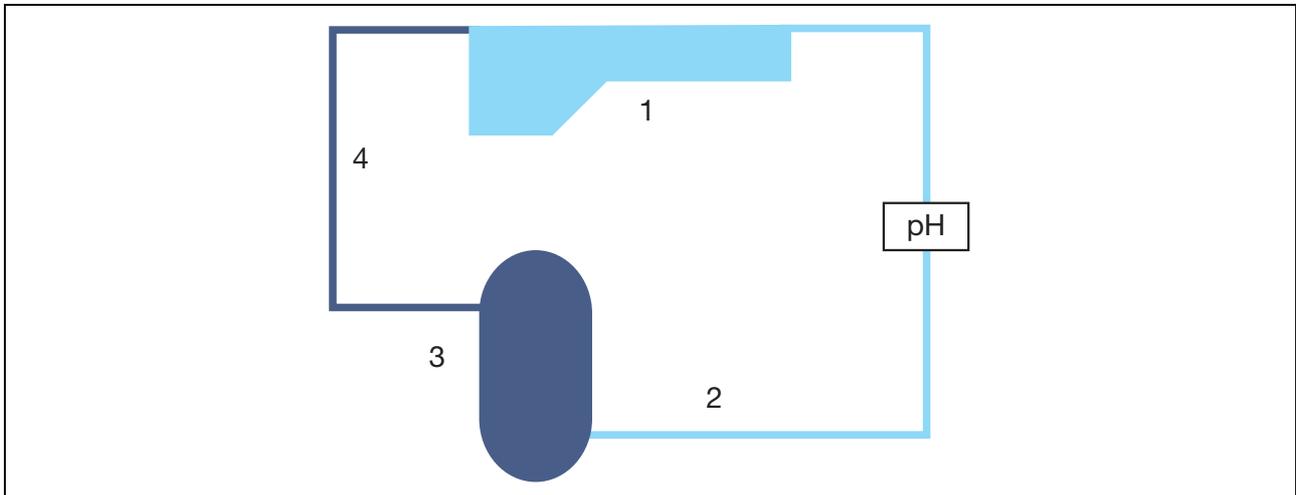
Bei zu tiefen pH-Werten greifen Säuren das Beckenmaterial an, vermindern ihrerseits die Wirkung der Flockungsmittel und verstärken die Bildung von gebundenem Chlor (Chloraminen).

pH-Wert	Wirkung
8,5	Hautreizung
8,0	Kalktrübungen
7,5	Beeinträchtigte Al-Flockung
7,0	Hallenbadgeruch
6,5	Korrosionserscheinungen
6,0	Beeinträchtigung der Flockung

# 4 Anwendungen

## Messung

Eine pH-Regereinheit in der Wasseraufbereitungsanlage stellt den pH auf einen optimalen Wert von etwa  $\text{pH} = 7,2$  ein. Dieser pH-Wert gewährleistet einen ökonomischen Betrieb der Anlage. Die Einstellung erfolgt durch die kontrollierte Zugabe von Säure oder Lauge. Die Messstelle befindet sich in der Regel zwischen Faserfänger und Filter. Möglich ist jedoch auch eine Messung direkt im jeweiligen Becken.



**Abbildung 32: pH-Messung in Badebecken**

- |   |               |   |            |
|---|---------------|---|------------|
| 1 | Schwimmbecken | 2 | Rohwasser  |
| 3 | Filter        | 4 | Reinwasser |

Die pH-Messkette ist im Beckenwasser kaum Verschmutzungen ausgesetzt. Das beste Messverhalten zeigen hier Messketten mit Elektrolytlösung (eventuell etwas eingedickt) und Keramikdiaphragma. Die Bauform muss für einen, wenn auch geringen Überdruck, in der Messleitung ausgelegt sein. Messketten mit einem Referenzelektrolytgel altern sehr schnell. Neben den häufigeren Ausgaben für neue Messketten sind ein erhöhter Wartungsaufwand und schlechtere Regelergebnisse die Folgen.

## 4.3 Galvanikbetriebe

Die pH-Messung dient zur Kontrolle von Galvanikbädern und von Entgiftungsprozessen.

### 4.3.1 Galvanikbäder

In einem Galvanikbad erhalten Gegenstände aus unedleren Metallen, wie Zink oder Eisen, eine schützende Oberfläche. Es kann sich hierbei z. B. um eine Kupfer- oder Nickelschicht handeln. Ein Zinküberzug kann bei Eisen als Korrosionsschutz wirken, wie es die verzinkten Karosserien bei Automobilen belegen.

Das Auftragen der Metallschicht erfolgt meist elektrolytisch in speziellen Elektrolytbädern. Einige Beispiele hierfür sind:

- **Saures Kupferbad:**  
eine schwefelsaure Kupfersulfatlösung
- **Cyanidisches Kupferbad:**  
eine Lösung von Kupfercyanid, Natriumcyanid und Natriumkarbonat
- **Diphosphat-Kupferbad:**  
eine annähernd neutrale Lösung von Kaliumdihydrogenphosphat, Kupferdiphosphat, Ammoniak und Glanzzusätzen
- **Nickelbad:**  
eine Lösung von Nickelsulfat, Nickelchlorid und Borsäure mit einem pH im Bereich von pH = 3,5 bis pH = 4,5
- **Saures Zinkbad:**  
Zinksulfat, Zinkchlorid, Natriumsulfat und Schwefelsäure mit einem pH im Bereich von pH = 3 bis pH = 4
- **Alkalisches Zinkbad:**  
eine Lösung von Zinkcyanid, Natriumcyanid und Natriumhydroxid

### Messung

Galvanikbäder stellen für die pH-Messung, und insbesondere die kontinuierliche Messung besondere Anforderungen.

Die elektrochemische pH-Messung beruht auf der Spannungsmessung im Bereich von Hundertstel bis einigen Zehntel Volt, der hierbei fließende Strom ist vernachlässigbar klein. Für eine galvanische Beschichtung liegen mehr als ein Volt im Bad an und es fließen Ströme bis 10 A pro dm<sup>2</sup>. Bei einer geerdeten pH-Messung fließen Ströme über die Bezugselektrode ab. Die Messwertanzeige hängt in diesem Fall von der Spannung des Galvanisierprozesses ab.

Ein weiteres Problem ist die bis 80 °C reichende Temperatur. Als Faustregel gilt, dass eine Temperaturerhöhung von 10 K die Haltbarkeit der Messkette halbiert. Besonders im oberen Temperaturbereich sind besondere Hochtemperaturmessketten notwendig.

# 4 Anwendungen

## 4.3.2 Entgiftung

### Cyanid-Entgiftung

Ein weiteres Beispiel der industriellen Anwendung einer pH-Messung ist die Entfernung von Cyaniden aus Abwässern. Cyanidhaltiges Abwasser wird in Durchlaufbehandlungsanlagen aufbereitet. Diese bestehen aus den Komponenten

- Reaktor (Behälter)
- Mischer (Rührer)
- Mess- und Regeleinrichtung (Erfassung verschiedener Parameter)
- Dosierglieder (Ventile und Pumpen)
- Chemikalienspeicher (Vorratsbehälter) und
- Konzentratspeicher (Zwischenlagerung)

Cyanid und die Stammverbindung Cyanwasserstoff (HCN) sind sehr giftige Substanzen. Die Giftigkeit beruht darauf, dass beide Stoffe mit schwermetallhaltigen Fermenten (Enzymen) des menschlichen Organismus sehr stabile Komplexe bilden und die Fermente dadurch in ihrer Wirkungsweise blockiert werden. Aus diesem Grund ist die Entfernung des Cyanids aus dem Abwasser zwingend notwendig. Die wässrige Lösung des Cyanwasserstoffs ist unter dem Namen Blausäure allgemein bekannt.

Die Entgiftung des cyanidhaltigen Abwassers erfolgt in Teilreaktionen, die im nachfolgenden beschrieben werden:

- Oxidation des Cyanid zu Chlorcyan
- Hydrolyse des Chlorcyan zu Cyanat
- Oxidation des Cyanat zu Kohlensäure und Stickstoff

### Entgiftung

Wie schon erwähnt, wird die Entgiftung in Durchlaufbehandlungsanlagen durchgeführt. Hier wird das Abwasser zunächst dem Reaktor zugeführt.

Für die Entgiftung ist ein pH-Wert von **mindestens** pH = 10 notwendig, der hier eingestellt wird. Im sauren pH-Bereichen kommt es zur Bildung von Cyanwasserstoff. Durch Zugabe von Natriumhypochlorit-Lösung (NaOCl) setzt sich das Cyanid zu Chlorcyan (ClCN) um (Reaktion 1). Chlorcyan ist ein ebenfalls giftiges Gas mit einer hohen Löslichkeit in Wasser (25 Liter ClCN-Gas/Liter Wasser).

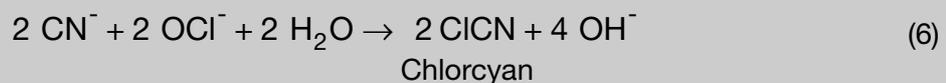
Im nächsten Reaktionsschritt erfolgt die Umwandlung in das ungiftige Cyanat (CNO<sup>-</sup>). Diese Reaktion läuft nur bei sehr hohen pH-Werten ab. Da die erste Teilreaktion nicht pH-abhängig verläuft, wird schon zu Beginn der Entgiftung der hohe pH-Wert eingestellt. Im Allgemeinen wird die Gesamtreaktion mit einem Überschuss von 20 % an NaOCl durchgeführt.

Bei den eingangs erwähnten Bedingungen ist die Entgiftung innerhalb von max. 20 Minuten abgeschlossen. Um sicherzustellen, dass alles Cyanid umgesetzt wurde, bestehen aber die genehmigenden Behörden auf Verweilzeiten zwischen 40 und 60 Minuten.

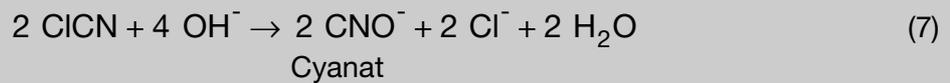
Im letzten Teilabschnitt wird das oben erhaltene Cyanat bei pH-Werten um 7 - 8 zu Kohlensäure und Stickstoff oxidiert. Diese Reaktion verläuft innerhalb von 30 Minuten (Reaktion 3).

Ist die Entgiftung abgeschlossen, folgen als weitere Schritte die Neutralisation, Sedimentation, Filterpresse und Endkontrolle, bevor das gereinigte Abwasser dem Kanalnetz zugeführt wird.

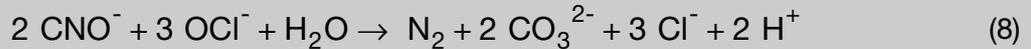
Reaktion 1:



Reaktion 2:



Reaktion 3:



## Chromat-Reduktion

Bei der Chromat-Reduktion werden giftige Chromationen in Chrom(III)ionen umgesetzt. Chromat fällt an bei:

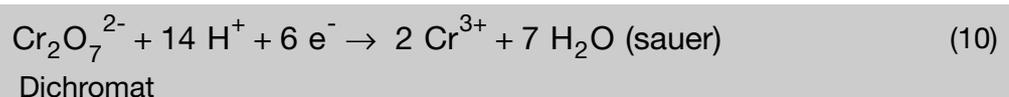
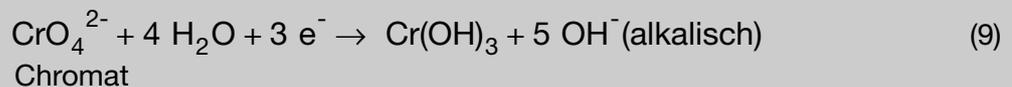
- Elektrolysen (Glanz- und Hartchrom)
- Beiz- und Ätzbädern
- Herstellung von Aluminium
- Chromatierbädern

## Entgiftung

Chromat wird im sauren Bereich aus dem Abwasser entfernt. In Abhängigkeit vom pH-Wert bildet sich im alkalischen Bereich Chromat ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ); im sauren Bereich Dichromat ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ).

Im Reaktor wird der pH-Wert und die Redoxspannung erfasst. Liegt der pH-Wert über 2,5 wird entweder mit verdünnter Schwefelsäure oder mit Salzsäure der pH-Wert auf 2,5 eingestellt. Ein konstanter pH-Wert ist für die quantitative Umsetzung der Reaktion erforderlich. Bei der Chromat-Entgiftung ist darauf zu achten, dass keine anderen sauren Abwässer in die Anlage eingeleitet werden.

Die Umwandlung der giftigen Chrom-(VI)-Verbindungen in Chrom-(III)-Verbindungen erfolgt nach der folgenden Reaktionsgleichung:



# 4 Anwendungen

---

## 4.4 Kraftwerke

In Kraftwerken dient Wasser zur Dampferzeugung. Um gefährliche Ablagerungen<sup>1</sup> zu vermeiden, muss das Kesselspeisewasser frei von gelösten Substanzen sein. Lediglich ein Alkalisierungsmittel, z. B. Ammoniak, darf enthalten sein. Durch Auffangen und Kondensieren des Wasserdampfs kann das Kondensat wieder zur Kesselspeisung verwendet werden. Bei diesem Kondensat handelt es sich praktisch um destilliertes Wasser.

Reines Wasser ist besonders bei einem Wert unter  $\text{pH} = 7$  sehr aggressiv. Korrosionsschäden können leicht ein kleines Vermögen kosten. Das Problem ist, dass reines Wasser auch erhebliche Probleme in Bezug auf die Messtechnik verursacht. Bereits kleinste Verunreinigungen können den pH-Wert deutlich beeinflussen, eine Probenahme für die Messung ist praktisch nicht machbar. Der pH-Wert muss im Durchfluss gemessen werden.

### Messeinrichtung

Die Analytik des Beckenwassers ist in den DVGW-Merkblättern behandelt. Für pH-Messungen sind spezielle Messeinrichtungen notwendig.

### Kontamination

Alle Teile der Messeinrichtung, die mit dem Wasser in Kontakt kommen, Armatur und Durchflusszelle, sollten aus rostfreiem VA-Stahl bestehen. Sind Kunststoffteile notwendig, so dürfen diese keine Substanzen an das Wasser abgeben. Die Messkette sollte einen neutralen Elektrolyten enthalten, eine silberchloridhaltige Bezugs elektrolytlösung reagiert z. B. sauer. Ideal ist eine Zweistabmesskette, bei der die Bezugselektrode nach der Messelektrode im Durchflussgefäß angebracht ist. Aufgrund des relativ hohen Widerstandes des Wassers ist eine Messkette mit geringem Membranwiderstand zu empfehlen. Auch das Diaphragma sollte einen möglichst kleinen Widerstand aufweisen, z. B. Ringspaltdiaphragmen. Bei Keramikdiaphragmen steigt der Widerstand durch eindringendes Wasser schnell erheblich an. Die Elektrolytlösung sollte silberfrei sein. Die Löslichkeit des Silberchlorids nimmt beim Kontakt der Elektrolytlösung mit dem Wasser erheblich ab. Im Diaphragma (Kontaktstelle Elektrolyt/Wasser) entstehen schwerlösliche Silberchlorid-Ablagerungen.

Das Kesselwasser hat eine Leitfähigkeit unter  $\lambda = 50 \mu\text{S}/\text{cm}$ , so dass ein normaler pH-Messumformer für die Messung ausreicht. Beim Kondensat kann die Leitfähigkeit unter  $\lambda = 1 \mu\text{S}/\text{cm}$  betragen. In diesem Fall ist ein Umformer mit hochohmigem Eingang für die Bezugselektrode zu empfehlen. Damit elektrische Ladungen abfließen können, muss die Messeinrichtung gut geerdet sein.

### Durchfluss

Jede pH-Messkette reagiert auf die Anströmung des Wassers. Je niedriger die Leitfähigkeit und je höher die Durchflussgeschwindigkeit ist, desto stärker ist dieser Effekt wirksam. Die niedrigen Leitfähigkeiten des Kesselspeisewassers und besonders des Kondensates können den Messwert leicht mehrere Zehntel, selbst bis zu einer pH-Einheit, ändern. Eine wirksame Maßnahme ist die Regelung der Durchflussmenge des Messgefäßes.

### Alternativ-Verfahren

Alternativ ist es möglich, pH-Werte der Wässer aus den Werten für die Leitfähigkeit oder den Ammoniakgehalt zu schätzen. Der Leitfähigkeitswert gibt jedoch nur eine Information, wie weit der pH-Wert maximal vom Neutralpunkt ( $\text{pH} = 7$ ) abweichen kann. Eine Aussage, ob das Wasser sauer oder basisch reagiert, ist über den Leitfähigkeitswert nicht möglich.

Das Abschätzen aus dem Ammoniakgehalt führt leicht zur Schätzung zu hoher pH-Werte.

---

<sup>1</sup> Ein Belag der Kesselwände hat eine wärmeisolierende Wirkung und erhöht den Energieverbrauch. Platzt ein Teil des Belages, so kommt es zur lokalen Überhitzung des Kesselwassers und unter Umständen zur Kesselexplosion.

## 4.5 Trinkwasserversorgungsanlagen

### Allgemeines

Die pH-Messung des Trinkwassers dient der Hygiene und dem Schutz der Leitungsnetze. Die wesentliche Aussage des pH-Wertes betrifft das Kalk/Kohlensäuregleichgewicht. Der im Wasser gelöste Kalk steht mit dem gelösten Kohlendioxid in einem chemischen Gleichgewicht. Die Mengen an Kalk und Kohlendioxid hängen bereits vom verwendeten Rohwasser ab. Enthält das Wasser zuwenig Kohlendioxid, so scheidet es Kalk ab und belegt die Wasserleitung. Bleibt dieser Zustand über einen längeren Zeitraum bestehen, so wächst die Leitung zu.

Kritischer ist ein Überschuss von Kohlensäure; er löst die Kalkschicht auf. Ohne schützende Kalkschicht ist das Leitungsmaterial der Korrosion preisgegeben. Durch Lösen von Schwermetallen oder Eindringen von Fremdwasser kamen in der Vergangenheit wiederholt Menschen zu Schaden - im Extremfall zu Tode.

### Messeinrichtung

Optimal ist der pH-Wert, wenn er dem Calcitsättigungs-pH-Wert entspricht. Es handelt sich hierbei um einen Wert, der aus der Zusammensetzung des Wassers berechnet wird. Entspricht der pH-Wert des Wassers diesem Wert, so kommt es weder zu Kalkabscheidungen, noch zum Lösen der Kalkschicht.

Nach der deutschen Trinkwasserverordnung soll der pH-Wert im Bereich von  $\text{pH} = 6,5$  bis  $\text{pH} = 9,5$  liegen. Die Calcitlösekapazität (Kalklösevermögen) am Ausgang des Wasserwerks darf einen Wert  $\text{ss}(\text{CaCO}_3) = 5 \text{ mg/l}$  nicht überschreiten; die Forderung gilt als erfüllt, wenn der pH-Wert am Wasserwerksausgang  $\text{pH} = 7,7$  überschreitet. Bei der Mischung von Wasser aus zwei oder mehr Wasserwerken darf die Calcitlösekapazität im Verteilungsnetz den Wert von  $20 \text{ mg/l}$  nicht überschreiten.

Die Calcitlösekapazität und der pH-Wert für das Kalkkohlenäure-Gleichgewicht sind aus der Zusammensetzung des Wassers berechnete Werte.

Die pH-Messung stellt sicher, dass der pH-Wert des Wassers dem Calcitsättigungs-pH-Wert entspricht bzw. der Wert  $\text{pH} = 7,7$  überschritten ist. Bei einem zu geringen pH-Wert ist das Wasser mit einem entsprechenden Entsäuerungsverfahren zu behandeln.

Die Trinkwasserverordnung gibt vor, dass das zur pH-Messung eingesetzte Messverfahren eine Richtigkeit von  $0,2 \text{ pH-Einheiten}$  und einer Präzision von  $0,2 \text{ pH-Einheiten}$  aufweisen soll.

Bei der Wahl der Messkette sind z. B. der Wasserdruck, die Durchflussgeschwindigkeit und die Leitfähigkeit wichtige Einflussgrößen.

Da Verschmutzungseffekte keine wesentliche Rolle spielen, ist eine ausreichend druckfeste Messkette mit Bezugs-elektrolytgel und Keramikdiaphragma für diese Anwendung geeignet.

Eine Einpunktkalibrierung macht den meist aufwändigen Ein- und Ausbau überflüssig, schont die Messkette und reduziert den Einfluss der Anströmung durch das Trinkwasser.

### Vergleichsmessung

Für die Interpretation von Vergleichsmessungen können Druckunterschiede eine wichtige Rolle spielen. Der Einfluss des Kohlendioxids auf den pH des Wassers hängt u. a. vom Wasserdruck ab. Dieser kann in den Wasserleitungen leicht  $6 \text{ bar}$  und mehr betragen. Je höher der Druck ist desto saurer reagiert das Wasser. Bei einer Drucksenkung gast Kohlendioxid aus, z. B. bei einer Probenahme. In diesem Fall nimmt der pH-Wert zu.

# 4 Anwendungen

---

## 4.6 Trinkwassertalsperren

### Allgemeines

Der Aufwand für die Trinkwasseraufbereitung hängt vom zur Verfügung stehenden Rohwasser ab. Eine Quelle für das Trinkwasser sind z. B. Trinkwassertalsperren. Die Beschaffenheit des Wassers im Versorgungsnetz ist in der Regel sehr konstant. In der Talsperre beeinflusst bereits die Witterung den Zustand des Wassers (lange Trockenheit, starke Regenfälle). Bei hohem Nährstoffangebot kann es innerhalb weniger Tage zur Massenentwicklungen von Phytoplankton (Algen) kommen, die ebenso schnell wieder absterben können. Hochwassereinbrüche wirken innerhalb weniger Stunden. Zur Steuerung der Talsperren sind daher Messeinrichtungen notwendig, die schnell und ohne großen Aufwand eine Information über den Wasserzustand erlauben, z. B. die Trübung, der Sauerstoffgehalt der pH-Wert, die elektrische Leitfähigkeit und die Wassertemperatur.

### Messeinrichtung

Die Messtechnik ist relativ unproblematisch. Je nach Messstelle genügt eine Messkette mit Eintauch- oder Durchflussarmatur.

Der Begriff Qualitätssicherung bezog sich früher im wesentlichen auf die Herstellung von Erzeugnissen, z. B. Stereoanlagen, Messgeräte oder Käse. Die Analytik war ein Mittel zum Nachweis der Qualität. Im Rahmen der GLP und Zertifizierungsmaßnahmen, z. B. nach ISO 9000, mussten sich auch Laboratorien im Rahmen von Standardarbeitsvorschriften (SOP) stärker mit Fragen zur Qualität von Messverfahren und Messwerten auseinandersetzen. Dieser Prozess setzte sich stetig fort, so dass heute auch in der Prozessmesstechnik Regeln zur Qualitätssicherung einzuhalten sind. Beispiele hierfür sind die Merkblätter der LAWA (**L**änder**a**rbeits**g**emeinschaft **W**asser), die Richtlinie in den Deutschen Einheitsverfahren ENV ISO 13530 oder das Merkblatt der Abwassertechnischen Vereinigung ATV-DVWK M 704.

## 5.1 Wie genau ist der pH-Messwert?

Eine Antwort zur Genauigkeit von Messwerten ist praktisch nicht möglich. Die Angabe der Genauigkeit setzt voraus, dass der wahre Messwert bekannt ist. Dies ist in der Praxis nicht der Fall. Schätzen lässt sich die Unsicherheit eines Messwertes. Der Begriff „Schätzen“ sollte jedoch nicht mit dem Begriff „Ungefähr“ assoziiert werden, sondern mit einer fachkundigen Beurteilung.

Die Angabe, dass die Unsicherheit  $U(\text{pH}) \pm 0,4$  beträgt, sagt aus, dass der wahre pH-Wert der Messlösung mit einer Wahrscheinlichkeit von 95 % maximal um  $\Delta\text{pH} = 0,4$  vom Messwert abweicht. Bei Halbieren des Wertes für die Unsicherheit beträgt die Wahrscheinlichkeit nur noch 67 %.

Die Kenntnis der Unsicherheit kann besonders für Betriebsmessungen bedeutend sein. Es geht z. B. um die Frage „Wann ist ein Grenzwert überschritten?“.

### Beispiel

Für den pH-Wert ist ein Grenzwert von  $\text{pH} = 7,6$  angegeben, und der Messwert ist  $\text{pH} = 7,4$  mit einer Unsicherheit  $U(\text{pH}) \pm 0,4$ . Obwohl der Messwert  $\text{pH} = 7,4$  noch unter dem Grenzwert liegt, besteht ein Risiko von 67 %, dass eine Grenzwertüberschreitung vorliegt. Es ist somit sehr gut möglich, dass eine Vergleichsmessung einen Messwert von  $\text{pH} = 7,7$  ergibt. Erst bei einem Wert von kleiner  $\text{pH} = 7,2$  ist eine Grenzwertüberschreitung nahezu (jedoch nicht völlig) ausgeschlossen.

Maßnahmen zur Qualitätssicherung tragen wesentlich zur Minderung der Unsicherheit bei.

## 5.2 Dokumentation

Ein wesentliches Element der Qualitätssicherung ist die Dokumentation aller für die Messung relevanten Informationen. Die Aufzeichnungen dienen als Nachweis für den Zustand der Messeinrichtung und natürlich des Messgutes. Über größere Zeiträume gesammelte Messwerte sind ein gutes Fundament, auf dem Entscheidungen:

- zur Wartung der Messeinrichtungen
- zur Steuerung der Wasserparameter
- zur Fehlersuche bei Störungen
- oder zum Neuerwerb vom Messmitteln

möglich sind.

Voraussetzung für diese und weitere Möglichkeiten ist die vollständige Dokumentation der Messwerte und der Bedingungen, unter denen die Werte erhalten wurden. Dies umfasst die Messbedingungen, Daten der Kalibrierungen und Prüfungen sowie Angaben zur verwendeten Messeinrichtung.

Die Dokumentation soll vollständig, gut lesbar und verständlich aufgebaut sein, so dass es auch nach langen Zeiträumen möglich ist, Sachverhalte zu klären.

# 5 Qualitätssicherung

---

Das Aufzeichnen der Messwerte erfolgt normalerweise bereits durch den Messumformer. Für dosierende und regelnde Messeinrichtungen sind zusätzlich Aufzeichnungen von Messungen mit Handmessgeräten zu empfehlen. Eine Regeleinrichtung zeigt unabhängig von ihrem Zustand den Sollwert an. Eine Drift der Messkette gleicht sie z. B. durch eine verstärkte Säure- oder Basedosierung aus. Vergleichswerte zeigen diese Fehldosierung und den Umfang der Abweichung direkt an.

## Allgemeine Angaben

Ein Journal sollte alle Daten über die Messstelle, Messeinrichtung und eventuell durchgeführte Serviceleistungen enthalten:

- Bezeichnung und Ort der Messstelle
- Genaue Anschrift eines Ansprechpartners
- Seriennummern der Bauteile der Messeinrichtung
- Anschaffungs- und Inbetriebnahmedatum der Messeinrichtung
- Datum und Grund von Reparaturen
- Name und Anschrift des Dienstleisters für Service- und Reparaturmaßnahmen

## Kalibrierdaten

Ein Kalibrierprotokoll sollte folgende Daten enthalten:

- Bezeichnung und Ort der Messstelle
- Seriennummern der Bauteile der Messeinrichtung
- Name des Bearbeiters
- Bezeichnung, Seriennummer und Haltbarkeitsdatum der verwendeten Pufferlösungen
- Art der Kalibrierung (Einpunkt- oder Zweipunktverfahren)
- Datum und Daten der Kalibrierung  
(z. B. Anströmverhalten, Ansprechverhalten, Kettennullpunkt, Steilheit)

## Messwerte

Aufzeichnungen für die Messwerte sollten zusätzlich Angaben zum Datum, Uhrzeit und relevanten Begleitparametern enthalten, z. B. Angabe der Temperatur.

## Sonstige Angaben

Zur vollständigen Dokumentation gehören die zur Messung verwendeten Verfahrensbeschreibungen, inklusive der Beschreibungen für Kalibrierungen, Justiervorgänge, Wartung und Lagerung der Messeinrichtung. Weiterhin sollen alle Gebrauchsanleitungen und sonstigen Vorschriften sowie Anweisungen im Dokumentationsordner hinterlegt sein.

## 5.3 Wartung

Eine Messeinrichtung und besonders Messketten altern in Abhängigkeit von den Messbedingungen. Verschleiß und Verschmutzungen schränken ihre Zuverlässigkeit ein und verursachen Messabweichungen. Regelmäßiges Kalibrieren hilft, unzuverlässige Bauteile zu erkennen und sie, z. B. durch Reinigung, wieder in einen einwandfreien Zustand zu versetzen.

Zwischen den Kalibrierungen ist eine Störung der Messfunktion nur anhand der aufgezeichneten Messwerte zu erkennen.

Eine Störung kann sich durch streuende oder von bisher gewohnten Erfahrungswerten abweichende Messwerte zeigen. Die Entscheidung, ob ein normales Ereignis vorliegt oder ein Eingreifen notwendig ist, sollte auf Basis der dokumentierten Daten erfolgen.

### Streuende Messwerte

Streuende Messwerte allein sind noch kein Hinweis auf eine Störung. Die Streuung kann in normalen Änderungen des Wassers bzw. der Messlösung oder im Messverfahren ihre Ursache haben.

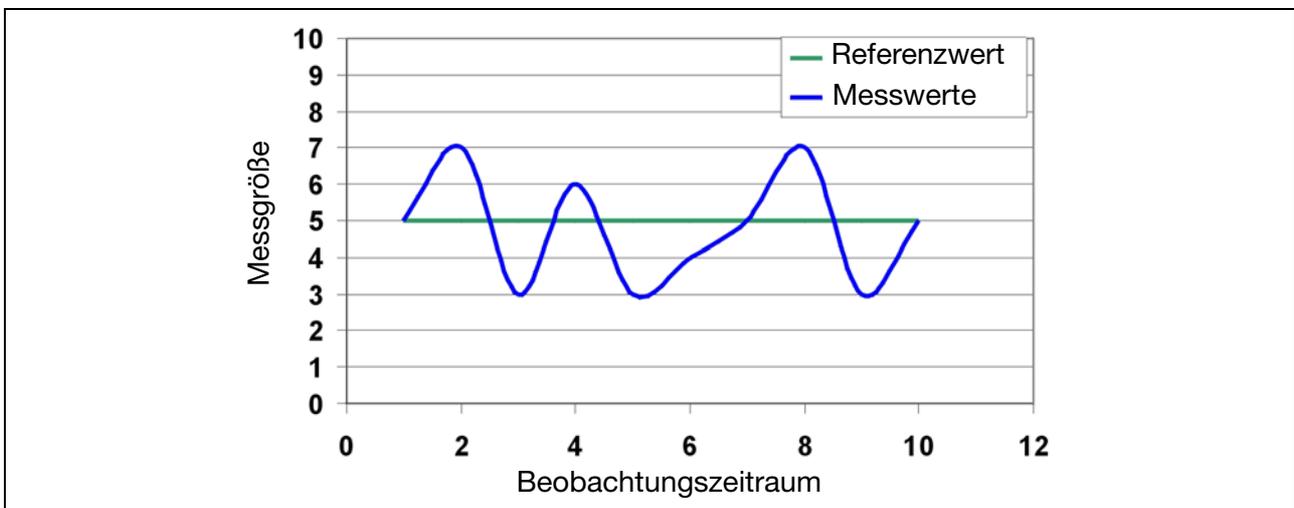


Abbildung 33: Streuende Messwerte

Das Streuen der Messwerte nimmt mit dem Alter der Messkette mehr und mehr zu. Dieser Effekt ist bei Handmessgeräten besonders gut zu beobachten. Die Ursache kann eine verbrauchsbedingte Trägheit der Messkette sein. Bei kontinuierlichen Messeinrichtungen macht sich dieser Effekt durch streuende Kalibrierdaten und meist durch zu kleine Steilheitswerte bemerkbar.

Ursache der Trägheit kann ein verbrauchter Elektrolyt oder eine z. B. mit Kalk verschmutzte Membran sein.

Eine träge Messkette kostet nicht nur Arbeitszeit, sondern sie kann auch Probleme bei Dosier- und Regelmesseinrichtungen verursachen.

Das Maß für die Streuung ist die Standardabweichung, z. B.  $s = 0,07$ . Dieser Wert sagt aus, dass zwei von drei Werten maximal um  $\Delta\text{pH} = 0,07$  vom Mittelwert der Messergebnisse abweichen. Jeder dritte Wert weicht stärker als  $\Delta\text{pH} = 0,07$  vom Mittelwert ab. Die LAWA empfiehlt eine Abweichung in Größe des doppelten Wertes der Standardabweichung als Warngrenze, in unserem Beispiel entspricht dies einer Abweichung von  $\Delta\text{pH} = 0,14$ . Diese Abweichung ist so groß, dass kaum noch ein Zufall hierfür verantwortlich sein kann. Eine Wartung der Messeinrichtung ist dringend zu empfehlen.

Weicht ein Messwert um mehr als das Dreifache vom Mittelwert ab, so liegt eine Außerkontrollsituation vor, also eine eindeutige Änderung der Messbedingungen oder der Messeinrichtung. Die Klärung der Ursache ist dringend zu empfehlen, auch wenn der Messwert selbst noch innerhalb des

# 5 Qualitätssicherung

für den Prozess zulässigen Bereiches liegt.

## Driftende Messwerte

Der als „Driften“ bezeichnete Vorgang ist eine normale Eigenschaft einer Messeinrichtung. Die Messeinrichtung (oder bei einer Regeleinrichtung das Handmessgerät) zeigt pH-Werte, die beständig zu- bzw. abnehmen.

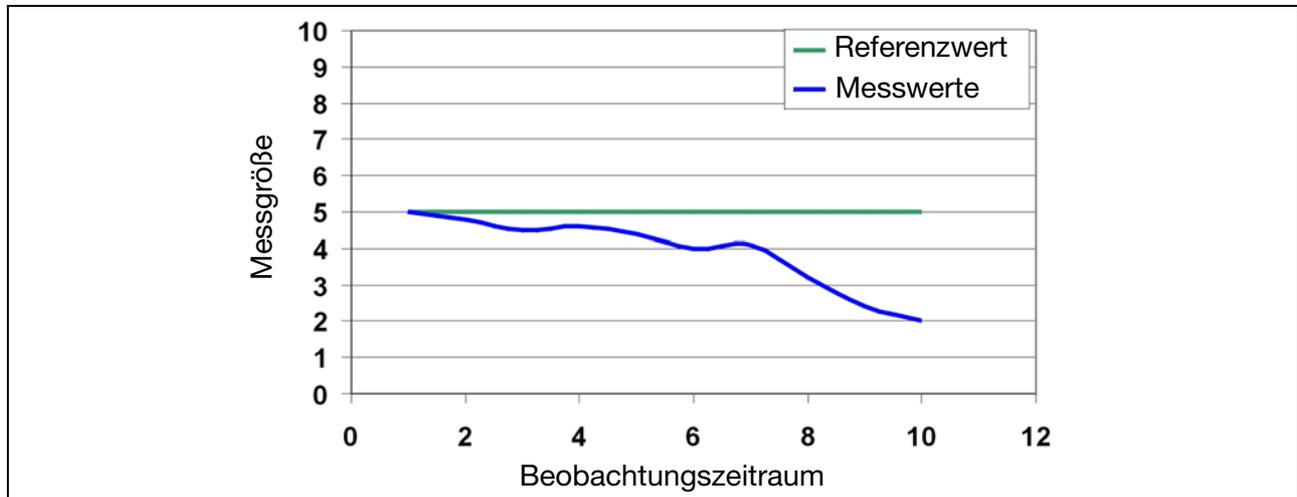


Abbildung 34: Driftende Messwerte

Ursache für die Drift ist in der Regel die Bezugs elektrode. Der Elektrolytverlust, zunehmende Anströme mpfindlichkeit und auch Vergiftungen ändern das Potenzial der Elektrode. Diese Potenzialänderung äußert sich im Driften der Messkette. Das aus dem Elektrolytverlust resultierende Driften beschleunigt sich am Ende der Standzeit derart, dass nur noch ein Wechsel der Elektrolytlösung oder der Messkette Abhilfe schafft.

Vergiftungen entstehen, wenn z. B. Sulfidionen aus dem Wasser in die Bezugs elektrode dringen und das Silber/Silberchloridsystem in ein Silber/Silbersulfidsystem umwandeln oder das Diaphragma blockieren. Cyanidionen können das Silber/Silberchlorid-System schädigen, indem sie das Silberchlorid auflösen.

Der Elektrolytverbrauch und die Vergiftung verursachen beim Kalibrieren einen stark verschobenen Kettennullpunkt. Eine Anströme mpfindlichkeit fällt beim Kalibrieren häufig nicht auf. Deutlich zeigt sich der Effekt beim leichten Bewegen der Messkette im Wasser. Das Messgerät zeigt bei der bewegten Messkette andere Messwerte für das Wasser als im unbewegten Zustand.

## Plötzliche Messabweichungen

Tritt eine deutliche Messwertänderung innerhalb weniger Minuten ein, ist eine elektrische Störung wahrscheinlich. Es kann jedoch auch einfach sein, dass die Messkette nicht mehr ins Wasser taucht.

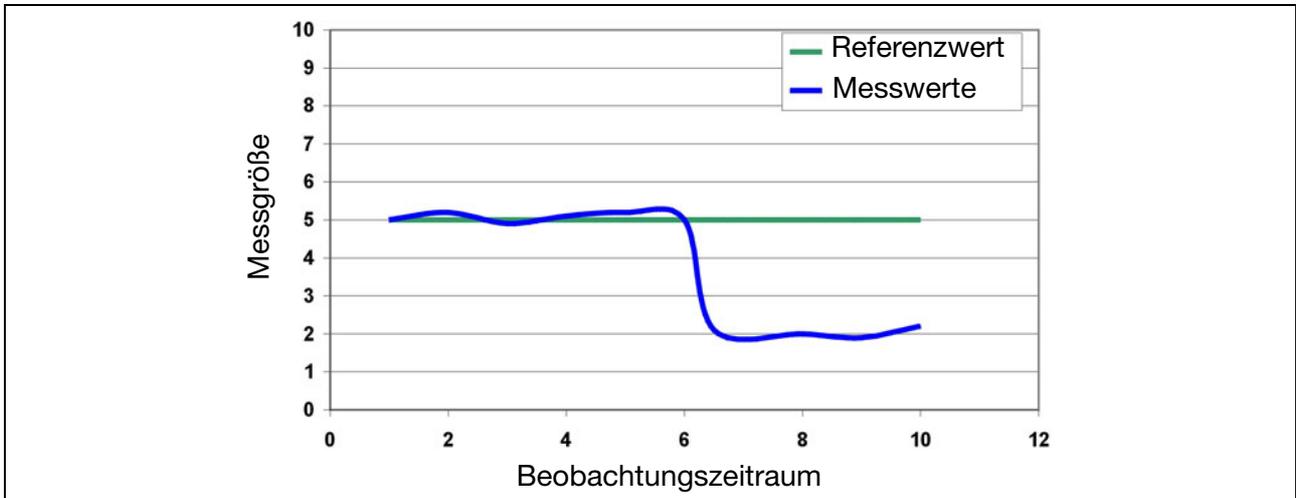


Abbildung 35: Plötzliche Messabweichung

Eine elektrische Störung verursacht eine konstante Messabweichung. In vielen Fällen tritt die Messabweichung auch periodisch bei einer ein/ausschaltenden Störspannungsquelle auf.

## Extrem instabile Werte

Zeigt der Messumformer unrealistische und sehr instabile Werte an, weist dies auf einen unterbrochenen Stromkreis hin, z. B. Kabelbruch, gebrochene Messkette oder unterbrochenen Kontakt in einer Buchse. Sehr instabile Werte liefert die Messkette auch bei einem blockierten Diaphragma, z. B. durch Kalk, Fett oder Öl.

## Keine Reaktion

Bleibt der angezeigte Messwert auch nach Wechsel der Messlösung unverändert, so ist dies ein deutlicher Hinweis auf einen Kurz- oder Nebenschluss. Das Messgerät zeigt meist Werte im Bereich von  $\text{pH} = 7 \pm 0,5$  an.

## Feuchtigkeit

Dringt Feuchtigkeit in die elektrischen Verbindungen, so verhält sich die Messkette ähnlich wie eine verbrauchte Messkette. Im Unterschied zu einer verbrauchten Messkette treten die Symptome deutlicher und in erheblich kürzerer Zeit auf. Häufig weist die Messkette nach dem Verdunsten der Feuchtigkeit wieder einwandfreie Werte auf.

# 5 Qualitätssicherung

## 5.3.1 Kritische Einflüsse auf die Bezugselektrode



Abbildung 36: Bezugselektrode

- |   |  |   |   |
|---|--|---|---|
| 1 | Reduktion  | 2 | Vergiftung (Elektrolyt)   |
|   | <ul style="list-style-type: none"><li>• Kurzschluss</li><li>• Feuchtigkeit im Kabel/Stecker</li><li>• falsche Leitung</li><li>• Halbleiterschicht nicht entfernt</li></ul> |   | <ul style="list-style-type: none"><li>• Sulfide</li><li>• Cyanide</li><li>• Ammoniak</li><li>• Schwermetalle</li><li>• Reduktionsmittel</li></ul> |
| 3 | Beläge (Diaphragma)  |   |   |
|   | <ul style="list-style-type: none"><li>• Ablagerungen</li><li>• Fette</li><li>• Protein</li><li>• organische Substanzen</li></ul>   |   |   |

## 5.3.2 Kritische Einflüsse auf die pH-Elektrode

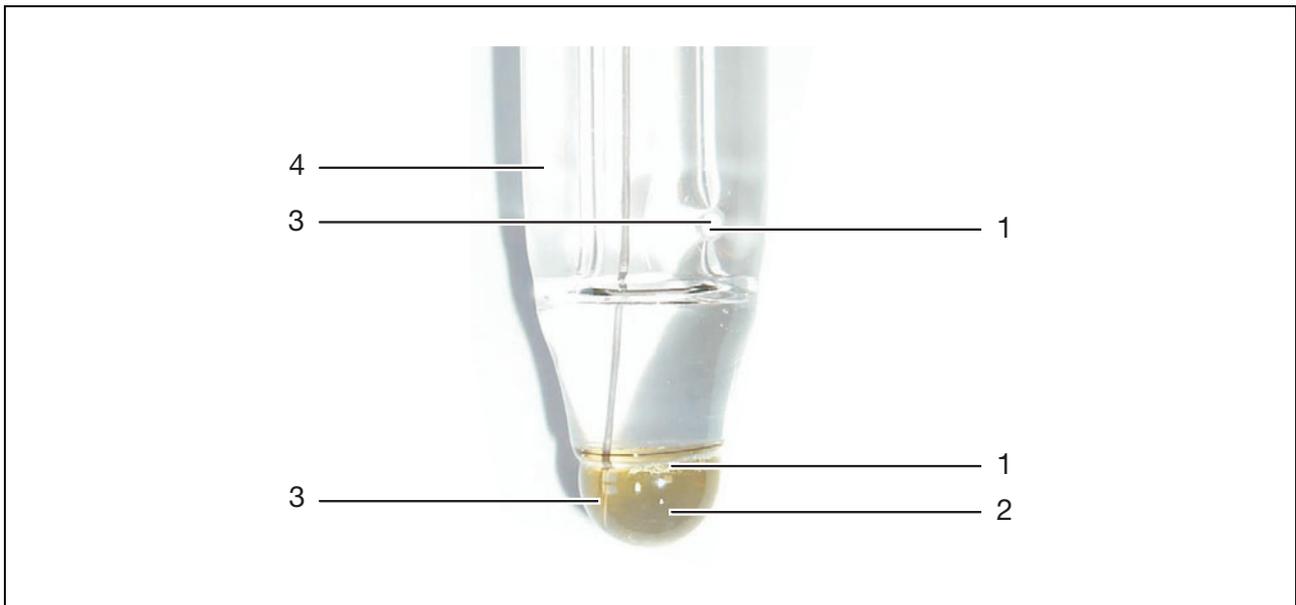


Abbildung 37: pH-Elektrode

- |   |   |   |  |
|---|---|---|--|
| 1 | Chemie  | 2 | Mechanisch   |
|   | <ul style="list-style-type: none"><li>• Flusssäure, pH &lt;5</li><li>• Hochkonzentrierte Alkalien</li><li>• Starke Säuren</li></ul> |   | <ul style="list-style-type: none"><li>• Haarrisse</li><li>• Sand, Steine</li><li>• Vibrationen</li></ul> |
| 3 | Beläge  | 4 | Alterung   |
|   | <ul style="list-style-type: none"><li>• Kalk</li><li>• Gips</li><li>• Fette</li><li>• Proteine</li></ul>                            |   | <ul style="list-style-type: none"><li>• hohe Temperaturen</li><li>• extreme pH-Werte</li></ul>           |

# 5 Qualitätssicherung

---

## 5.4 Reinigen

Zeigt die Messeinrichtung ein Verhalten, das auf eine gestörte Messkettenfunktion hinweist, so ist das Reinigen eine meist wirkungsvolle Maßnahme, um die Störung zu beheben. Das Reinigungsmittel hängt grundsätzlich von der Art der Verschmutzung ab. In den meisten Fällen reicht warmes Wasser mit etwas Haushaltsspülmittel, um Fette und Öle zu beseitigen. Kalk- oder Eisenoxidbeläge lassen sich mit Essig, Zitronensäure oder verdünnter Salzsäure entfernen.

Die Membran nie mechanisch reinigen. Auch das Ab- oder Trockenwischen der Membran kann zu Störungen der Messfunktion führen.

Nach dem Reinigen die Messkette mit entionisiertem Wasser (destilliertes Wasser) spülen.

## 5.5 Kalibrieren

Das Kalibrieren ist nach jeder Wartung (z. B. Reinigen oder Austausch der Messkette), spätestens nach etwa 3 bis 4 Wochen Betriebsdauer, zu empfehlen.

## 5.6 Lagerung der Messkette

Messketten sind nur begrenzt lagerfähig. Lagervorräte sollten nach etwa einem Jahr aufgebraucht sein.

Eine Messkette nicht längere Zeit an einem abgeschalteten Gerät angeschlossen lassen. Die benutzte Messkette gründlich reinigen und einlagern.

Zum Lagern der Messkette

- eine evtl. vorhandene Nachfüllöffnung schließen
- die Schutzkappe mit Elektrolytlösung füllen
- die gereinigte Messkette in die Schutzkappe stecken
- bei längeren Lagerzeiten regelmäßig prüfen, ob genügend Elektrolytlösung in der Schutzkappe ist

Die Messkette so lagern, dass keine Feuchtigkeit an den Stecker gelangt.

Abwasserbehandlungsanlagen sind genehmigungspflichtig. Dadurch ergeben sich für den Betreiber einer solchen Anlage eine Reihe von Pflichten. Diese sind unter anderem:

- Einleitungsgenehmigung der Behörde muss vorliegen
- bei Neuerrichtung bzw. Umbau von Anlagenteilen müssen die Einleitgenehmigungen neu beantragt werden
- festgelegte Grenzwerte sind einzuhalten
- Abwasser ist, falls gefordert, den Anforderungen entsprechend zu untersuchen und zu kontrollieren
- die rechtlichen Grundlagen sind in entsprechenden EU-Richtlinien, Bundesgesetzen, Landesgesetzen und kommunalen Bestimmungen festgelegt; die in der Übersicht aufgeführten EU-Richtlinien werden kurz- oder mittelfristig in nationales Recht umgesetzt

Anhand der nachfolgenden Tabellen kann man sehr gut erkennen, dass Planung, Bau, Inbetriebnahme von Abwasserbehandlungsanlagen keine leichte Aufgabe darstellen und man eine Vielzahl von Paragraphen und Bestimmungen zu beachten ist.

# 6 Quellenangaben

---

## 6.1 EU-Richtlinien

- Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (Trinkwasserverordnung - TrinkwV 2001)
- 98/83/EG  
Trinkwasserrichtlinie
- DIN 19266  
pH-Messung, Referenzlösungen zur Kalibrierung von pH-Messeinrichtungen,  
Januar 2000
- DIN 19267  
Technische Pufferlösungen vorzugsweise zur Eichung von Technischen Messanlagen,  
August 1978
- DIN 19268  
pH-Messung von klaren wässrigen Lösungen,  
Mai 2007
- DIN 19643-1  
Aufbereitung von Schwimm- und Badebeckenwasser,  
Teil 1 Allgemeine Anforderungen,  
April 1997
- DIN 38404 Teil 5  
Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung,  
Physikalische und physikalisch chemische Kenngrößen (Gruppe C),  
Bestimmung des pH-Wertes (C5),  
Januar 1984
- ISO 10523  
Water quality - Determination of pH,  
1994

# 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.



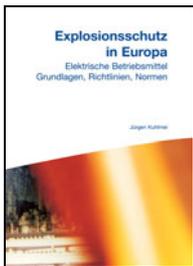
**Elektrische Temperaturmessung  
mit Thermoelementen  
und Widerstandsthermometern**  
*Matthias Nau*

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



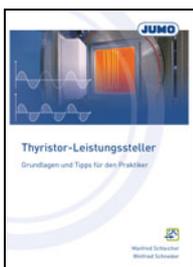
**Messung der Redoxspannung**  
*Ulrich Braun*

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



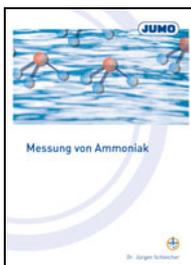
## **Messung von Wasserstoffperoxid/ Peressigsäure** *Dr. Jürgen Schleicher*

FAS 628  
Teile-Nr.: 00420695  
kostenfrei



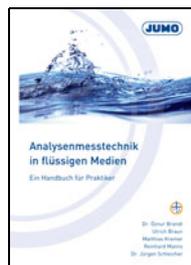
## **Funktionale Sicherheit SIL** *Dr. Thomas Reus Matthias Garbsch*

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](http://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](http://www.jumo.net)