



evoqua
WATER TECHNOLOGIES

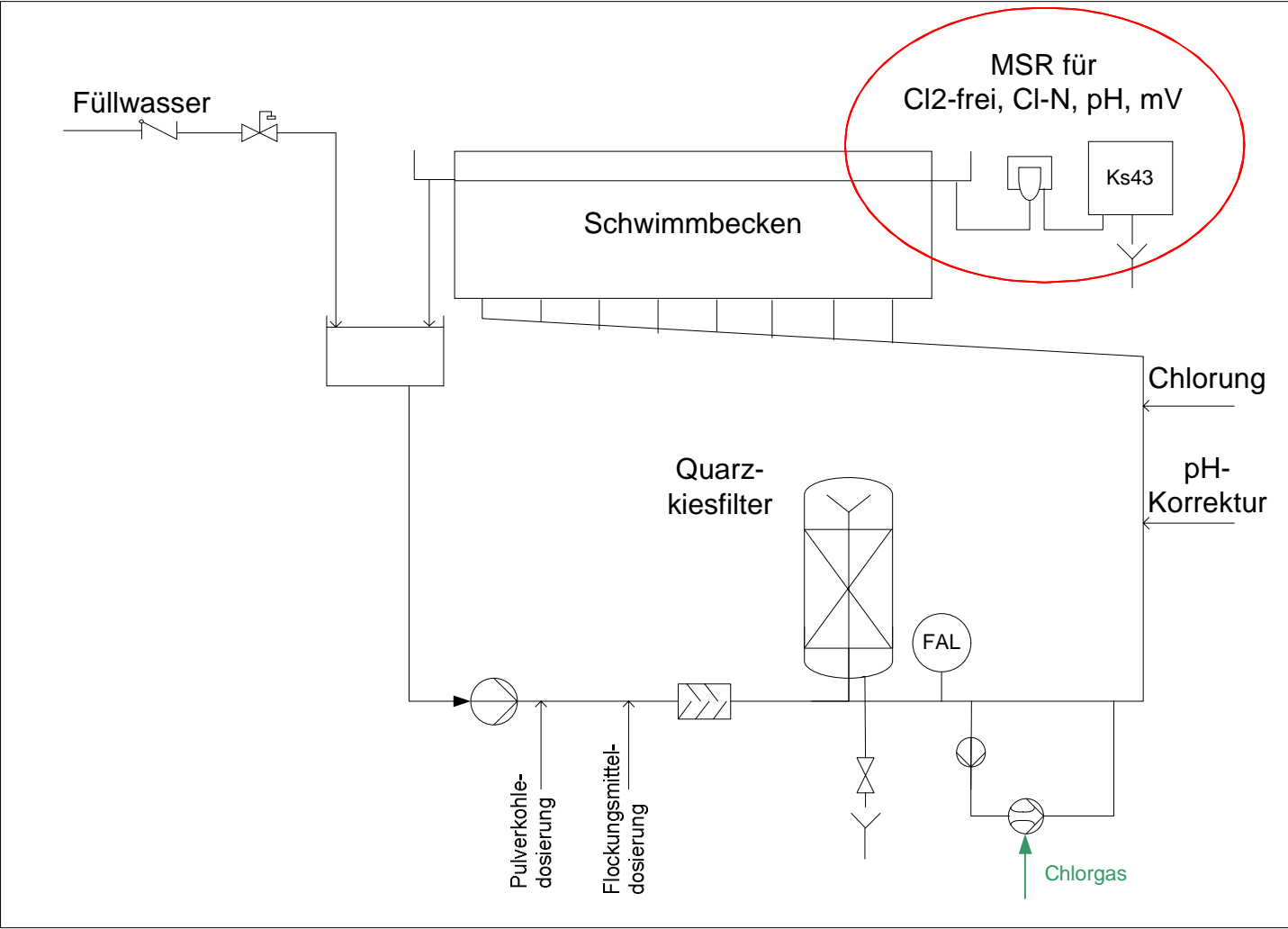


DIE AMPERONMETRISCHE BESTIMMUNG VON DESINFEKTIONSMITTELN IM BADEBECKENWASSER

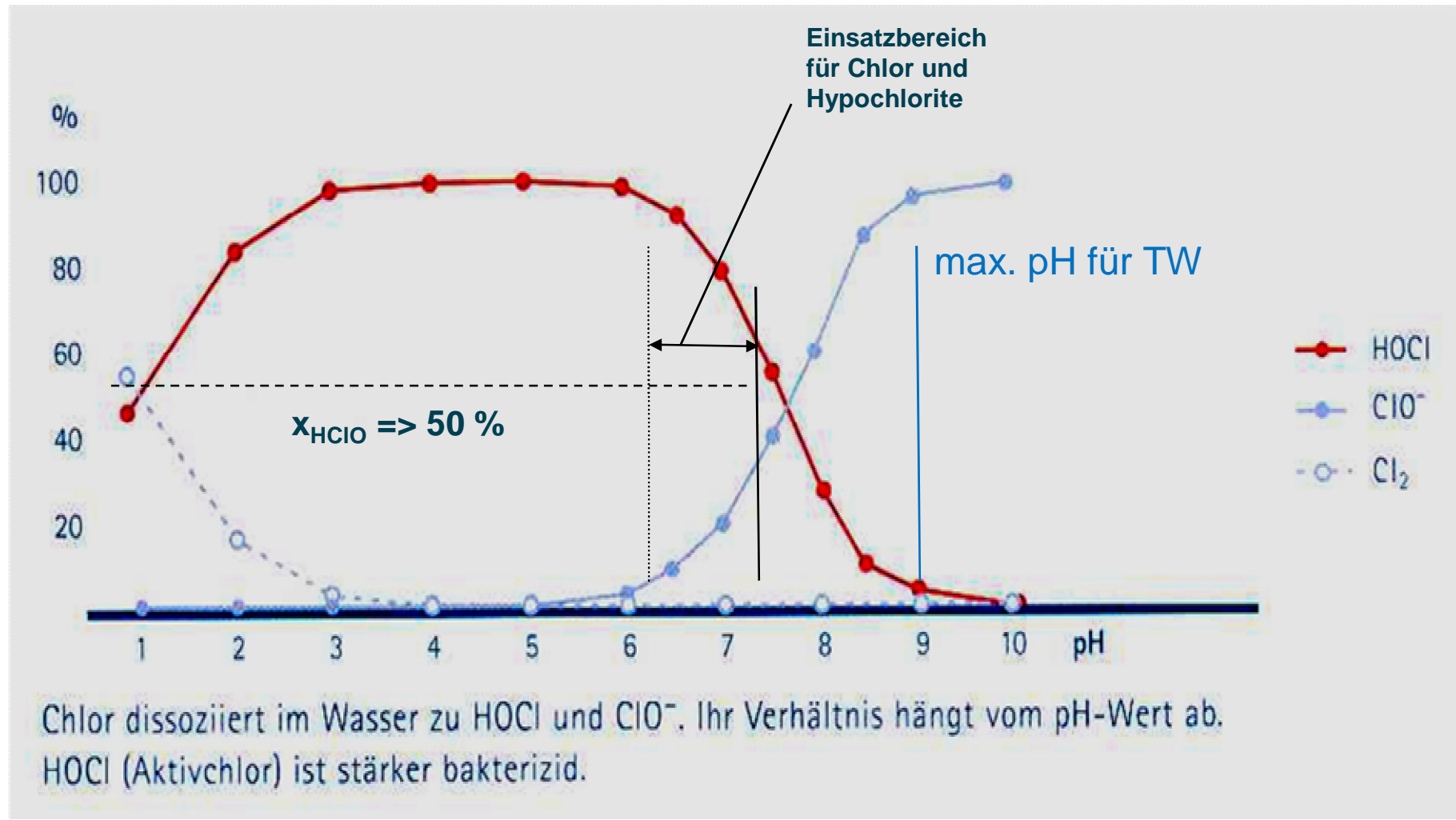
NEBENPRODUKTE DURCH DESINFEKTIONSMETHODEN

Nebenproduktbildung bei verschiedenen Desinfektionsmitteln				
	Chlor, Hypochlorit	Chlordioxid	Ozon	UV (240 < l < 290 nm)
Redoxpot.	1,36 bzw. 1,49 V	0,95 bzw. 1,15 V	2,07 V	nicht anwendbar
zul. Dosiermenge	1,2	0,4	10	400 J/m ²
max. Restgehalt nach Abschluß Aufbereitung	0,1 - 0,3	0,05 - 0,2	0,1	n.a.
Depoteffekt	+	+	--	-
Inhaltsstoff	Reaktionsprodukt / Effekt			
KBE	weniger KBE, THM, AOX	weniger KBE, Chlorit	weniger KBE	weniger KBE
TOC	THM, AOX	TOC oxidiert, Chlorit	TOC oxidiert	Erhöhung der Reaktivität
DOC	THM, AOX	TOC oxidiert, Chlorit	TOC oxidiert	Erhöhung der Reaktivität
Phenole	Chlorphenole	oxidierte Phenole, Chlorit	oxidierte Phenole	keine Reaktion
NH₄⁺	NH _x Cl _y (x+y = 3)	Keine Reaktion	Nitratbildung im alkalischen Milieu	keine Reaktion
Eisen Fe²⁺	Fe ³⁺	Fe ³⁺ , Chlorit	Fe ³⁺	keine Reaktion
Mangan Mn²⁺	Mn ⁴⁺	Mn ⁴⁺ , Chlorit	Mn ⁴⁺	keine Reaktion
Hypochlorit ClO-	Chlorat	Chlordioxid, Chlorat	Chlorat	Abbau zu Sauerstoff und Chlorid
OH- bzw. hoher pH	Hypochlorit, Chlorat	Chlorit, Chlorat	keine Reaktion	keine Reaktion
Bromid Br-, Iodid I-	Bromat, Iodat	keine Reaktion	Bromat, Iodat bromierte und iodierte THM	keine Reaktion
Nitrat NO₃⁻	keine Reaktion	keine Reaktion	keine Reaktion	Nitrit in Anwesenheit von TOC, DOC

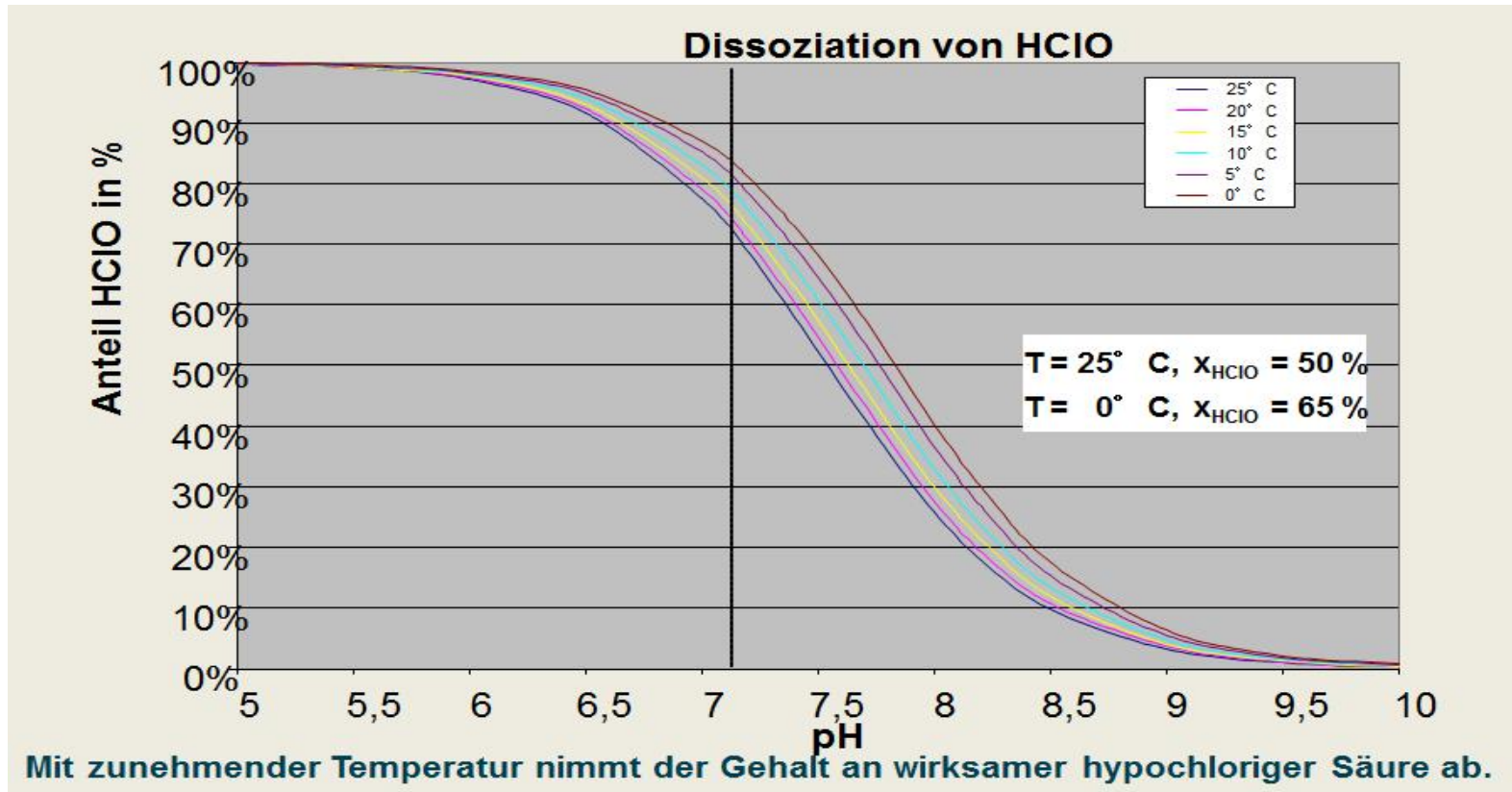
LAGE DER DOSIER- UND PROBEENTNAHMESTELLEN IN DER DESINFEKTION UND ANALYTIK VON BADEWASSER



PH-ABHÄNGIGKEIT DES DESINFIZIATIONSMITTELS CHLOR



TEMPERATURABHÄNGIGKEIT DES DESINFIZIATIONSMITTELS CHLOR



Je niedriger die Temperatur, umso höher ist der Anteil der nicht dissoziierten, wirksamen HClO. Beim Kalibrieren gleiche Temperatur wie im Becken !

REAKTIONEN AN AMPEROMETRISCHEN ELEKTRODEN

Anodenreaktionen:

mit Chlor	$\text{HClO} + 2 \text{e}^-$	ó	$\text{Cl}^- + \text{OH}^-$
mit Halogen X (X = Cl, Br, I)	$\text{HXO} + 2 \text{e}^-$	ó	$\text{X}^- + \text{OH}^-$
mit Chlordioxid	$\text{ClO}_2 + \text{e}^-$	ó	ClO_2^-
mit Ozon	$\text{O}_3 + 2 \text{H}_3\text{O}^+ + 2 \text{e}^-$	ó	$3 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ saure Lösung
	$\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^-$	ó	$\text{O}_2 + 2 \text{OH}^-$ neutr. Lösung
mit Permanganat	$\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}_3\text{O}^+ + 5 \text{e}^-$	ó	$\text{Mn}^{2+} + 12 \text{H}_2\text{O}$ saure Lösung
mit Permanganat	$\text{MnO}_4^- + 2 \text{H}_2\text{O} + 3 \text{e}^-$	ó	$\text{MnO}_2 + 4 \text{OH}^-$ neutr. Lösung

Kathodenreaktion:

Bezugselektrode	Ag°	ó	$\text{Ag}^+ + \text{e}^-$
-----------------	-------------------	---	----------------------------

NICHT MÖGLICHE REAKTIONEN AN AMPEROMETRISCHEN PT-ELEKTRODEN

nicht mit Hypochlorit




nicht mit halogenierten Aminen



nicht mit Chlorit



Für Hypochlorit (hoher pH), für halogenierte Amine und für Chlorit stehen Membransensoren bzw. die Methode mit Glycin und DPD-3 zur Verfügung  Prinzip: Iodometrie

II. BESTIMMUNGSMETHODEN FÜR CHLOR UND HYPOCHLORITE

BESTIMMUNGSMETHODEN VON FREIEM CHLOR

Bestimmung von Chlor und Chlordioxid

Photometrische Bestimmung (DIN EN ISO 7393-2 (früher DIN38408-G4))

Als Messgröße dient die Absorption im Maximum des UV/VIS-Spektrum des roten Farbstoffs, der durch die Reaktion von DPD mit Chlor und Chlordioxid gebildet wird. Die Absorption ist proportional zur vorliegenden Menge an freiem Chlor / Chlordioxid.

Weitere Verfahren

Neben der DPD-Methode gibt es noch 2 weitere Verfahren zur Chlor-/Chlordioxidbestimmung:

- Titrimetrisches Verfahren mit DPD als Indikator (DIN EN ISO 7393-1)
- Iodometrisches Verfahren (DIN EN ISO 7393-3)

Kontinuierliche Messung mit Online-Messtechnik

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

Die DIN 19643 verlangt eine kontinuierliche Messung und Regelung des Chlorgehalts **sowie täglich zwei manuelle Messungen und Aufzeichnung des Chlorgehaltes**. Für die Regelung des Desinfektionsmittelgehalts ist es von Vorteil, wenn dauernd ein elektrisches Signal zur Verfügung steht, das zur Desinfektionsmittelkonzentration proportional ist.

BESTIMMUNG VON FREIEM CHLOR - KONTINUIERLICH

Kontinuierliche Messung

Unter kontinuierlichen Messverfahren versteht man die permanente Erfassung von Analysedaten unter Berücksichtigung der zeitlichen Veränderung.

Eine Möglichkeit zur kontinuierlichen Bestimmung von freiem Chlor bietet die elektrochemische Bestimmung mittels amperometrischer Sensoren.

Messprinzip

Das zu bestimmende Chlor reagiert an der Arbeitselektrode WRK (Kathode).

Man misst einen zur Chlorkonzentration proportionalen Strom (nA... μ A-Bereich)

Ausführung

Amperometrische Sensoren lassen sich nach folgenden Kriterien einteilen:

- 2-Elektroden-Systeme
- 3-Elektroden-Systeme mit potentiostatischer Schaltung

Beide Ausführungen gibt es sowohl in offener als auch in membranbedeckter Ausführung.

VORAUSSETZUNGEN FÜR DIE KONTINUIERLICHE AMPEROMETRISCHE MESSUNG

Potenzialkonstanz

Ein 2-Elektroden-System, insbesondere offene Systeme, haben den Nachteil, dass sich das Potenzial zwischen Arbeitselektrode WRK und Gegenelektrode CNT aufgrund schwankender Messwasserzusammensetzung ändert. Dies führt zu Ergebnisverfälschungen. Das [3-Elektroden-System](#) erhöht die Selektivität durch bessere Potenzialkonstanz.

Temperaturkompensation

Die Diffusionsvorgänge an den Elektrodenoberflächen sind temperaturabhängig, der Diffusionsgrenzstrom steigt mit steigender Temperatur. [Messwassertemperatur konstant halten](#).

Kontinuierliche Anströmung

Die Vorgänge an den Elektroden sind anströmungsabhängig, d.h. je mehr Analytmoleküle pro Zeiteinheit an die Elektrodenoberfläche geführt werden, umso mehr können auf der Arbeitselektrode reduziert werden, d.h. der Zellenstrom steigt an, ein scheinbarer Anstieg der Konzentration wird signalisiert. [Durchfluß konstant regeln](#).

Kontinuierliche Reinigung

Bei direktem Elektrodenkontakt durch das zu untersuchende Wasser ist eine Inaktivierung der Elektroden durch Ablagerung von Schmutz oder durch elektrochemische Nebenreaktionen (Kalkablagerung, Eisen- und Manganoxide) möglich.

Eine kontinuierliche Reinigung der Elektroden ist unbedingt erforderlich.

KALIBRIERUNG DES MESSSYSTEMS

Die Kalibrierung umfasst den Abgleich von Nullpunkt und Steilheit.

Nullpunkt

Um eine aussagekräftige Nullpunktkalibrierung durchführen zu können, muss der Analyt, durch Entchlorung z.B. durch einen Aktivkohlefilter aus dem Messmedium entfernt werden.

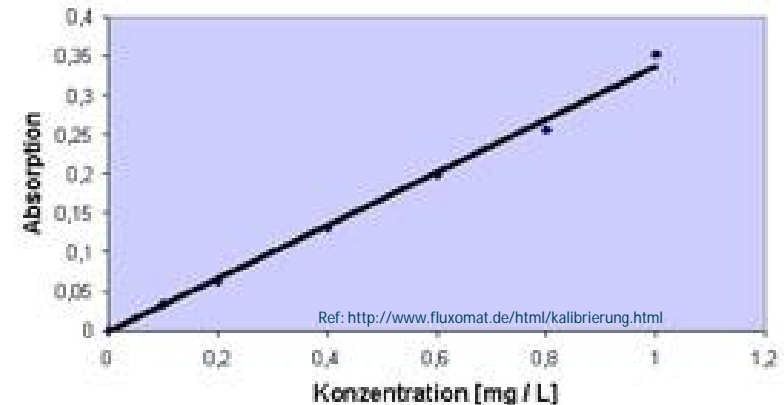
oder

der Messzellenstrom (Diffusionsgrenzstrom) kommt aufgrund fehlender Turbulenz des Messwassers und dadurch des fehlenden „Nachschubs“ an Analytmolekülen zum Erliegen. Dies kann durch Abstellen des Messwassers und einer Wartezeit von wenigen Minuten erfolgen.

Steilheit

Zum Abgleich der Steilheit wird eine mit einer Referenzmethode (z.B. DPD-Methode) ermittelte Analytkonzentration verwendet. Die Steilheit wird so angepasst, dass dem unkalibrierten Stromsignal der amperometrischen Messzelle die mit der Referenzmethode ermittelte Analytkonzentration zugeordnet wird.

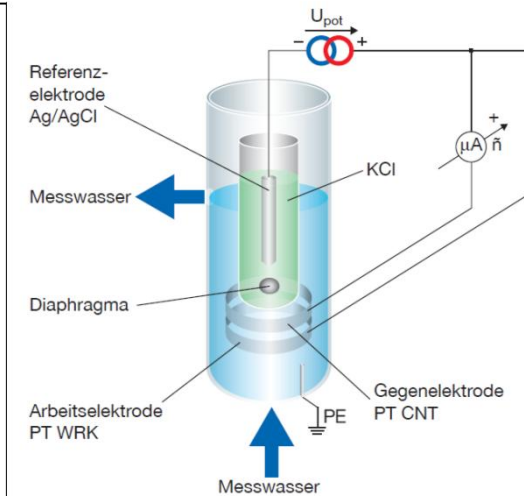
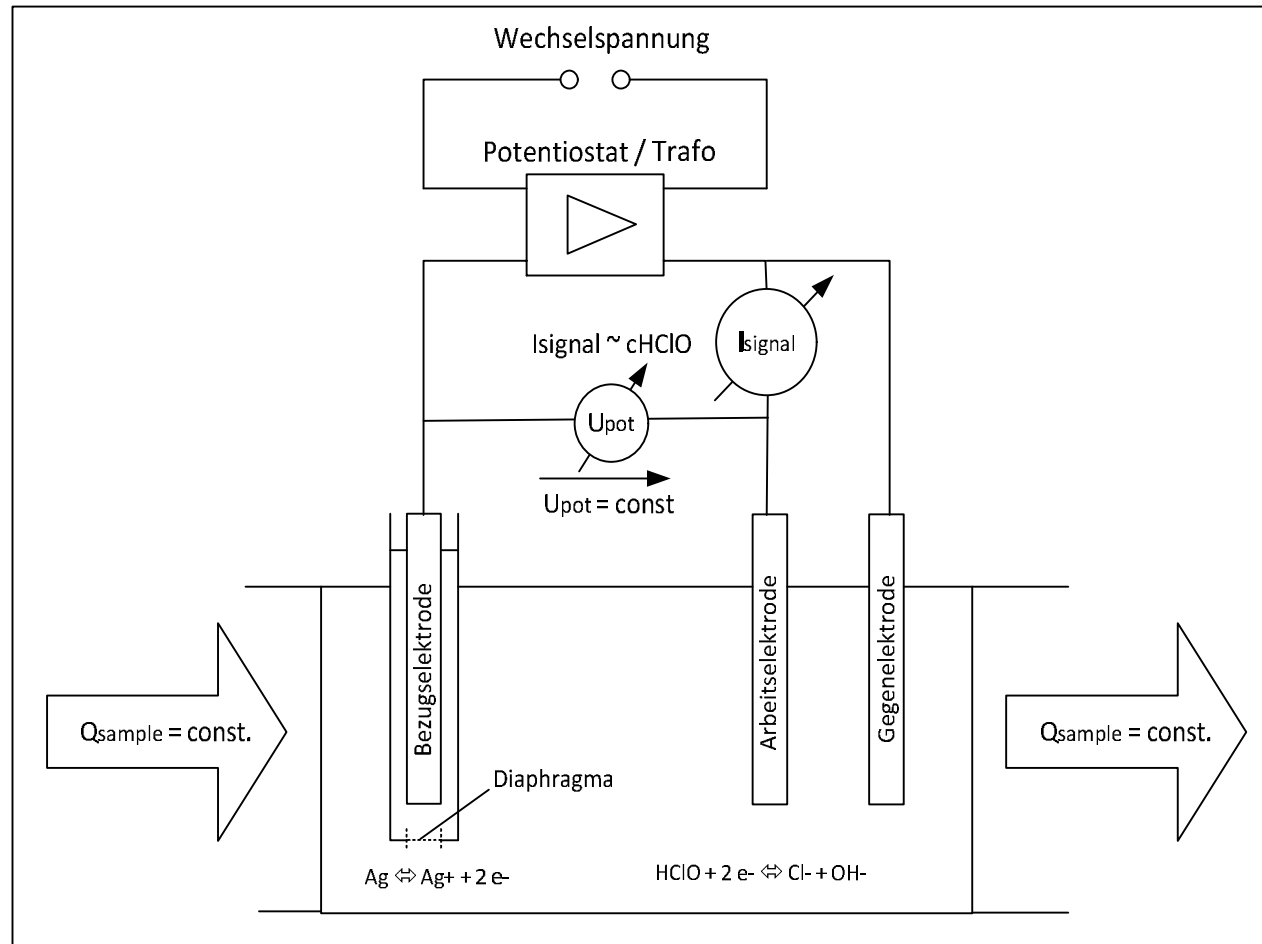
Kalibriergerade



III. AUFBAU VON ELEKTRODEN ZUR CHLORBESTIMMUNG

Aufbau der Meßzelle Depolox – Pool (- 5)

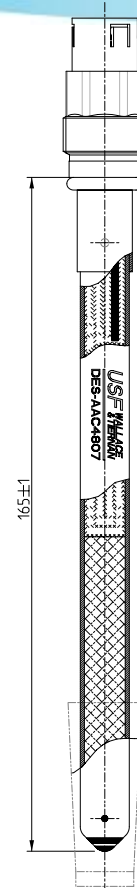
DREIELEKTRODENSYSTEM SCHEMATISCH



$U_{pot} = const.$
 zwischen Referenz-
 und Arbeitselektrode
 $I_{signal} = var.$
 zwischen Arbeits- und
 Gegenelektrode I prop.
 zum Chlorgehalt

CHLOR EINSTAB-ELEKTRODE

- Messprinzip: **offene amperometr. 3-Elektroden-Einstabmesskette**
- Verwendung: **Badewasser (Trinkwasser Dep. 5 – Elektrode)**
- Zellenstrom: **5 - 8 mA/mg/l**
- Ansprechzeit: **(T₉₀) < 20 sec.**
- Temperaturbereich: **0 bis 50° C**
- pH Bereich **5.....8.5**
- Druckfestigkeit: **max. 6 bar (nicht Durchflussarmatur)**
- Lebensdauer: **> 1 Jahr**
- Wartung: **wartungsfrei**
- Anbindung: **3 pol. Steckverbinder**
- Material Elektroden **Platin**

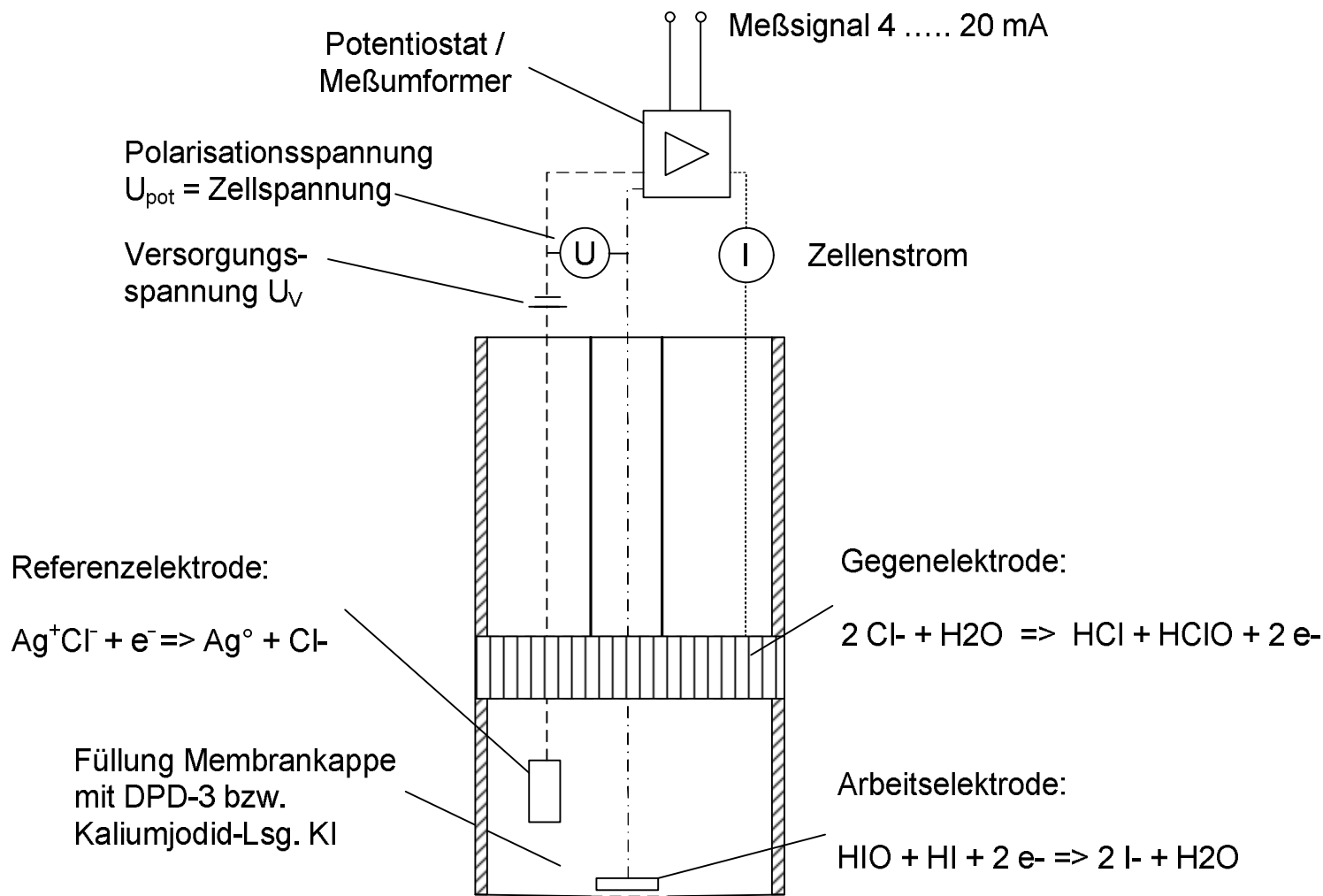


Chlor – Sensor ist pH abhängig, weshalb ein konstanter pH-Wert im Becken erforderlich ist - pH Abhängigkeit nach HClO-Kennlinie.

Beachte: Querempfindlich auf andere Oxidationsmittel und Algicide.

Nicht verwendbar bei Inlineelektrolysen (H₂ !) und Isocyanuraten im Wasser. Bei Inlineelektrolysen und Wasserstoff im Wasser \longrightarrow Goldelektrode verwenden.

INNENLEBEN VON MEMBRANSENSOREN FÜR DIE MESSUNG VON HYPOCHLORIT UND GEBUNDENEM CHLOR



Messwasser chlorhaltig mit HClO , ClO^-

NUTZUNG DER IODOMETRIE IN MEMBRAN-ELEKTRODEN FÜR DIE MESSUNG VON GEB. CHLOR

Iodometrie bei hohem pH:



Iodometrie bei gebundenem Chlor:



Durch die hypoiodige Säure in Membransensoren wird das amperometrische Meßsystem für zusätzliche Anwendungen nutzbar.

Kathodenreaktion: $\text{HIO} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{OH}^- + \text{I}^-$

Der Elektrolyt wird verbraucht und muß regelmäßig erneuert werden.

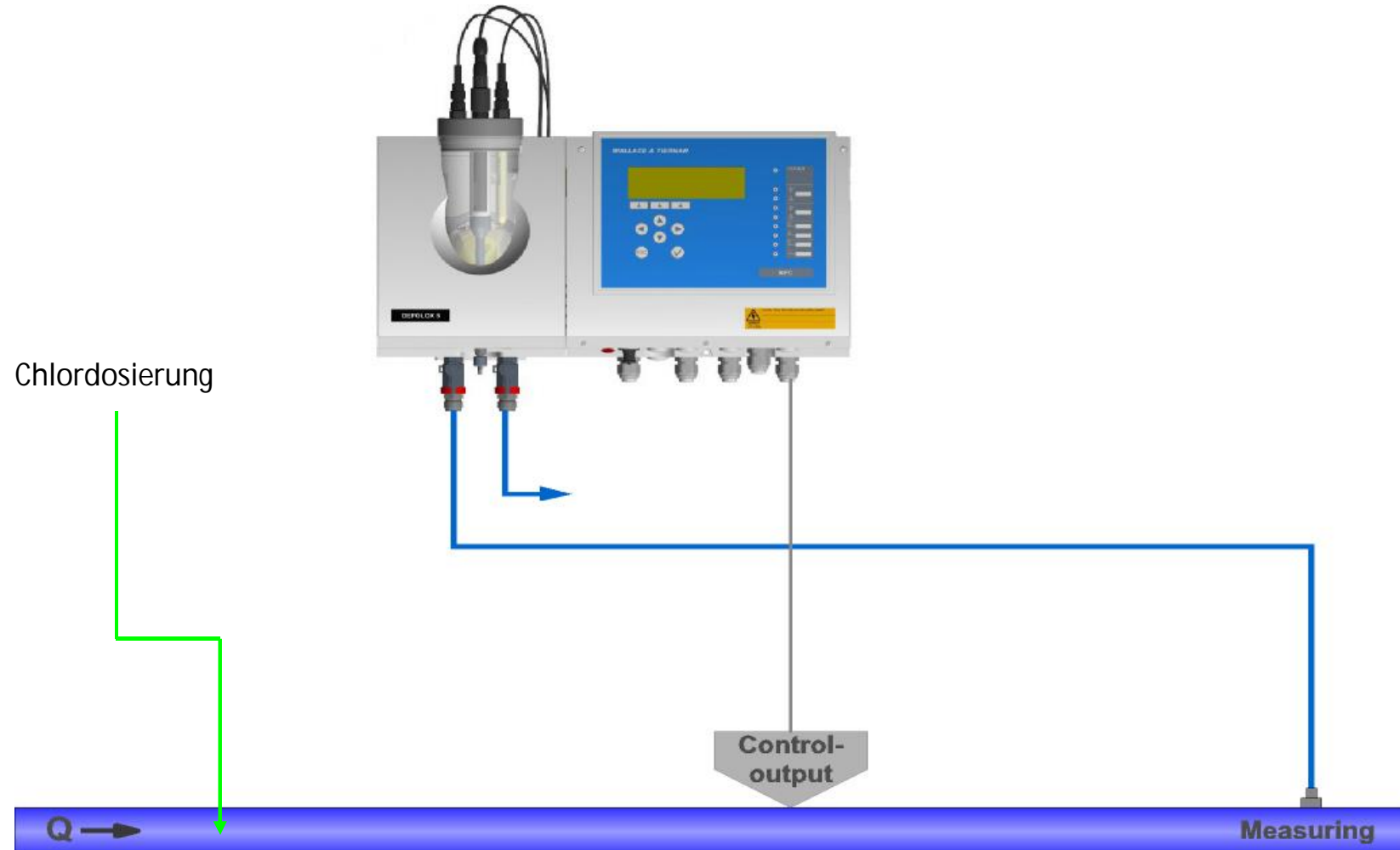
BESTANDTEILE EINER MEMBRANELEKTRODE (HIER TC1)



- Elektrodenkappe mit Membrane
- Metallring (Gegenelektrode)
- Elektrodenschaft mit Beschichtung (Referenzelektrode)
- Isoliermaterial
- Goldelektroden spitze (Arbeitselektrode)

V. AUSFÜHRUNG DER ONLINE – MESS - UND REGELUNGSTECHNIK IM BAD

FESTWERTREGELUNG (IM SCHWIMMBAD) FÜR $Q = \text{CONST.}$, KONZENTRATIONSABHÄNGIG



V. KALIBRIERUNG DER ONLINE-MESSSYSTEME

DURCHFÜHRUNG EINER MANUELLEN DPD-MESSUNG

- Entnahme der Wasserprobe am Probeentnahmehahn
- Nach Herstellervorschrift Probenahme durchführen
- Einwirkzeit des Reagenz DPD-1 beachten
- Wassertemperatur und pH-Wert zusätzlich erfassen
- Bei Gesamtchlormessung mit DPD-1 / DPD-3 in neuer Küvette durchführen



Lieferanten für photometrische Testkits:

- Fa. Tintometer
- Fa. Merck
- Fa. Hach Lange

CHLORBESTIMMUNG MIT **DPD** ALS INDIKATOR NACH DIN EN ISO 7393-2

DPD-Reagenz flüssig (Tropfen) oder als Tablette in Küvette hinzugeben,
Wasserprobe einfüllen,
Einwirkzeit abwarten,
Messwert am Gerät ablesen.

DPD-1 reagiert mit allen hypohalogenigen Säuren bzw. freien Halogenen, Ozon, Permanganat, Peressigsäure und Wasserstoffperoxid zum roten Farbstoff

Beachte: Oxidationsmittel führen mit zunehmender Zeit zur Entfärbung von DPD-1

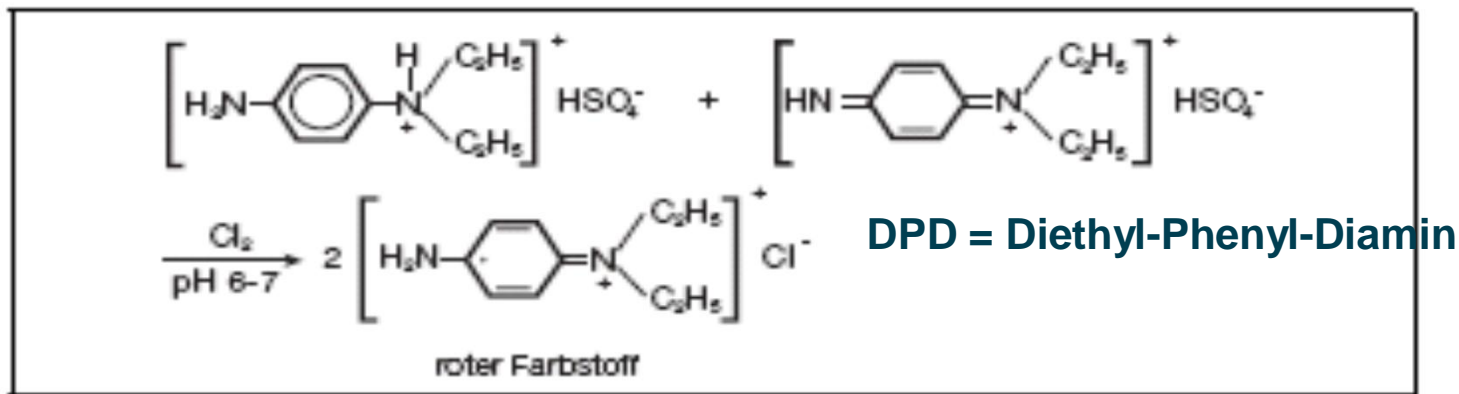


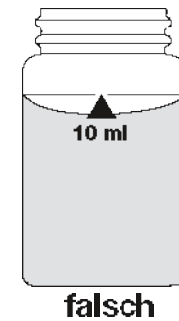
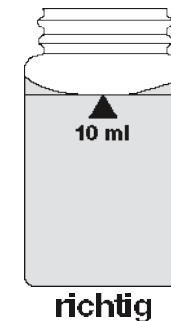
Abbildung 2: Reaktionsgleichung für die Umsetzung von DPD mit Chlor
(aus L.A. Hütter, Wasser und Wasseruntersuchung, 6. Auflage,
Verlag Salle Sauerländer, Frankfurt/M, 1994)

MÖGLICHE FEHLERQUELLEN BEI DER PHOTOMETRISCHEN CHLORBESTIMMUNG NACH DPD-METHODE

Die Wasserprobe ist im oberflächennahen Bereich ca. 20 cm unter Wasseroberfläche und ca. 50 cm vom Beckenrand (DIN 19643) zu entnehmen. Bei der Probenvorbereitung muss das Ausgasen von Chlor, z.B. durch Schütteln oder Pipettieren, vermieden werden.

Die Analyse muss unmittelbar nach der Probenahme erfolgen.

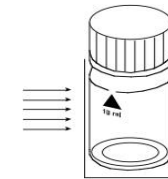
- Das angegebene Probevolumen ist exakt einzuhalten.
- Die DPD-Farmentwicklung erfolgt bei einem pH-Wert von 6,3...6,5 pH. Das Reagenz beinhaltet daher immer einen pH-Puffer.
- Küvetten keinesfalls mit Fingern verschliessen werden, um Probe zu mischen. Falsche Ergebnisse durch Fingerabdrücke wären die Folge.
- Reagenztabletten dürfen nicht mit den Fingern berührt werden sondern sind direkt aus der angerissenen Folie in die Küvette zu geben.
- Die angegebenen Zeiträume zwischen Zugabe des Reagenzes und Messung sind genau einzuhalten.
- Flüssigreagenzien altern und sind vom Äußerlichen her nicht zu beurteilen. Grundsätzlich sind Flüssigreagenzien kühl und dunkel zu lagern und dürfen nicht unverschlossen stehen.



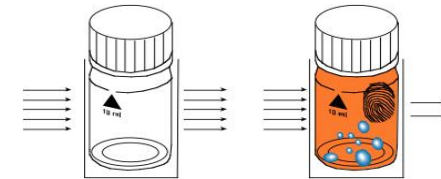
WEITERE MÖGLICHE FEHLERQUELLEN BEI DER DPD-METHODE

- Schwebstoffe in der Küvette
- Verschmutzte Küvetten
- Verschleppungsfehler
- Verschmutzung der Optik
- Feuchtigkeit im Messschacht
- Beschlagen aufgrund hoher Luftfeuchtigkeit oder Temperaturwechsel
- Ungünstige äußere Lichteinflüsse
- Störende Küvettenmarkierungen
- Fehlerhafte oder abgelaufene Reagenzien
- Batterie- bzw. Akkukapazität
- Gerätetoleranzen beachten.
- Toleranzen der chemischen Messmethode beachten.

Wasserprobe
ohne Reagenz



Wasserprobe mit
Reagenz



G

MHD Haltbarkeit beachten !

VI. ZUSAMMENFASSUNG

- 3-Elektrodenmeßsysteme sind unabhängig von Wasserqualitätsschwankungen
- Bei offenen Meßzellen steht der Analyt in direktem unmittelbarem Kontakt mit dem Meßfühler. Dieses System reagiert sehr schnell auf Messwertänderungen und ist bei Einzelstoffanalytik zu bevorzugen.
- Durch kontinuierliche Elektrodenreinigung ist beim offenen System ein stabiler Meßwert sichergestellt.
- Beim offenen Meßsystem wird der Meßwasserstrom auf einen konstanten Wert geregelt, sodaß Veränderungen der Menge an Analyt tatsächlich auf einer Konzentrationsänderung beruht.
- Beim Membransystem Ausnutzung der leichten Oxidierbarkeit von Iodid durch gebundenes Chlor und Hypochlorit, damit nutzbar für die Messung bei höheren pH-Werten und schwächeren Oxidationsmitteln.
- Membransysteme verfügen bei gleichzeitiger Anwesenheit mehrerer Oxidationsmittel über eine bessere Selektivität.

KONTAKT

Evoqua Water Technologies GmbH
Auf der Weide 10
89312 Günzburg

Dipl.-Ing. Georg Csontos
Innovation and Growth

Phone: +49 (0) 8221 / 904-216
Fax: +49 (0) 8221 / 904-203

E-mail: georg.csontos@evoqua.com

Web: www.evoqua.com



VIELEN DANK FÜR IHRE AUFMERKSAMKEIT