

Vergleichsmessungen von Chlor im Beckenwasser mittels photometrischer DPD-Methode

Eine Möglichkeit der externen Qualitätssicherung für Schwimmbadbetreiber

Dipl.-Ing. (FH) Harald Fischer, Institut Dr. Lörcher, Ludwigsburg

Im Rahmen einer Fortbildungsveranstaltung für Schwimmmeister hatte das Institut Dr. Lörcher aus Ludwigsburg im „Bad am Viadukt“ in Bietigheim-Bissingen Vergleichsmessungen im Schwimmbadwasser durchgeführt. Das „Bad am Viadukt“ ist ein Hallenbad mit mehreren Becken; ein Solebecken ist als Außenbecken angelegt.

Jeder Teilnehmer der Veranstaltung musste zwei Schwimmbadwasserproben entnehmen und mit dem eigenen Messgerät die Gehalte an freiem und gebundenem Chlor ermitteln. Zusätzlich musste noch in einer Standardlösung die Konzentration an Gesamtchlor bestimmt werden. An den Vergleichsmessungen nahmen 22 Schwimmbadbetreiber teil.

Bestimmungsmethode von freiem und gebundenem Chlor sowie Gesamtchlor

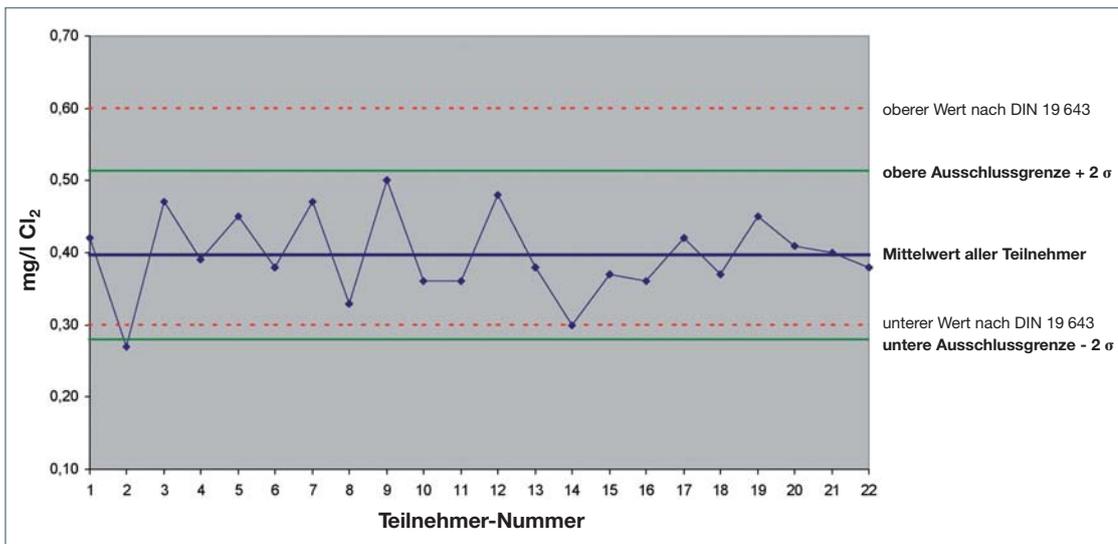
Zur Kalibrierung der in einem Schwimmbad kontinuierlich arbeitenden Messgeräte wird am häufigsten die DPD-Methode mittels Photometrie oder Kolorimetrie eingesetzt. Die Fehlergrenzen müssen nach DIN 19 643 kleiner als 0,05 mg/l Cl sein.¹⁾ Zumindest die einfachen Ausführungen von Kolorimetern erfüllen diese Anforderung nicht.²⁾ Das Messprinzip beruht darauf, dass das Reagenz DPD (N,N-Diethyl-1,4-phenylen-diamin) in einem durch pH-Puffer eingestellten pH-Bereich zwischen 6,2 und 6,5 quantitativ mit dem freien Chlor zu einem roten Farbstoff reagiert, dessen Farbintensität photometrisch oder kolorimetrisch bestimmt wird. Durch Zu-

gabe von Kaliumiodid als weiteres Reagenz erhält man den Gesamtchlor-Gehalt. Die Differenz zwischen Gesamtchlor und freiem Chlor entspricht dem Gehalt an gebundenem Chlor.³⁾

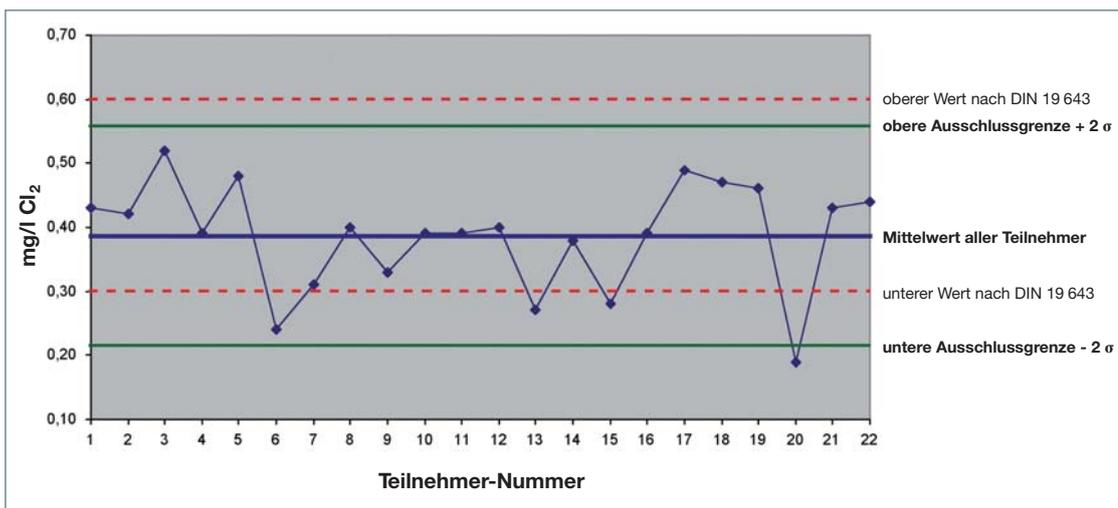
Alle 22 Teilnehmer benutzten bei der Vergleichsmessung die photometrische DPD-Methode als Analyseverfahren.

Bevor die Teilnehmer die Messungen durchführten, wurde eingehend auf mögliche Fehlerquellen der Analytik mittels Photometrie eingegangen. Folgende Punkte wurden dabei angesprochen:

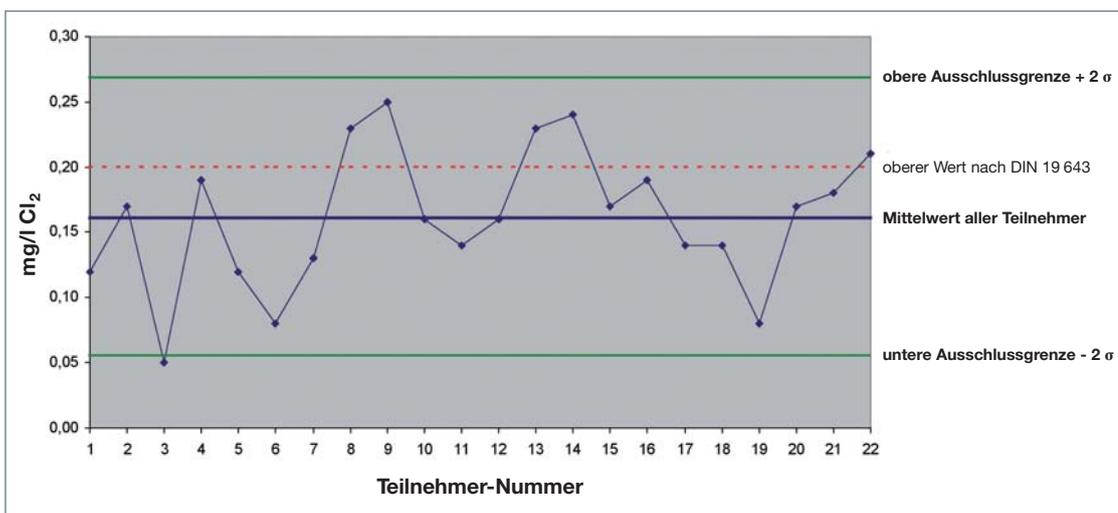
- exaktes Probevolumen in der Küvette (korrektes Ablesen an der Markierung)
- keine verschmutzten Küvetten (z. B. Fingerabdrücke)



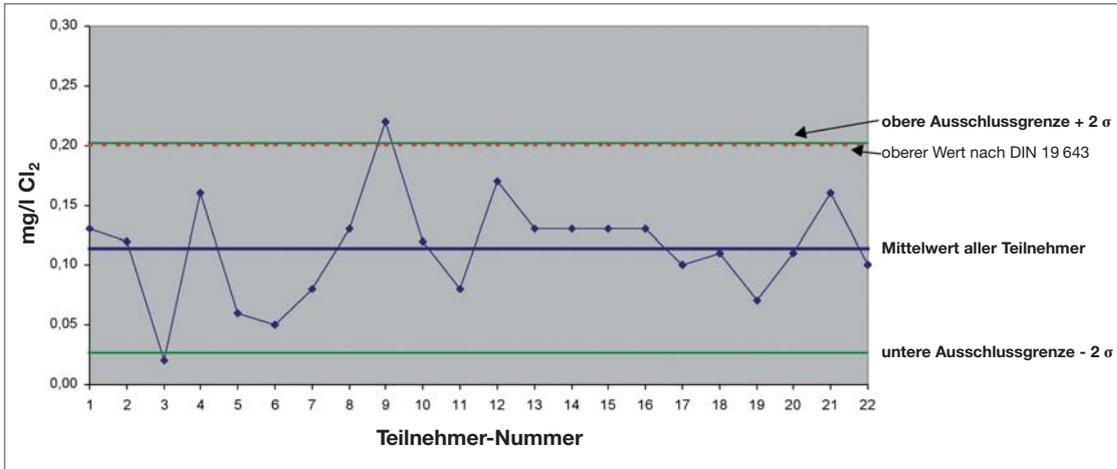
■ **Abbildung 1:**
Freies Chlor – Probe 1
(Schwimmerbecken)



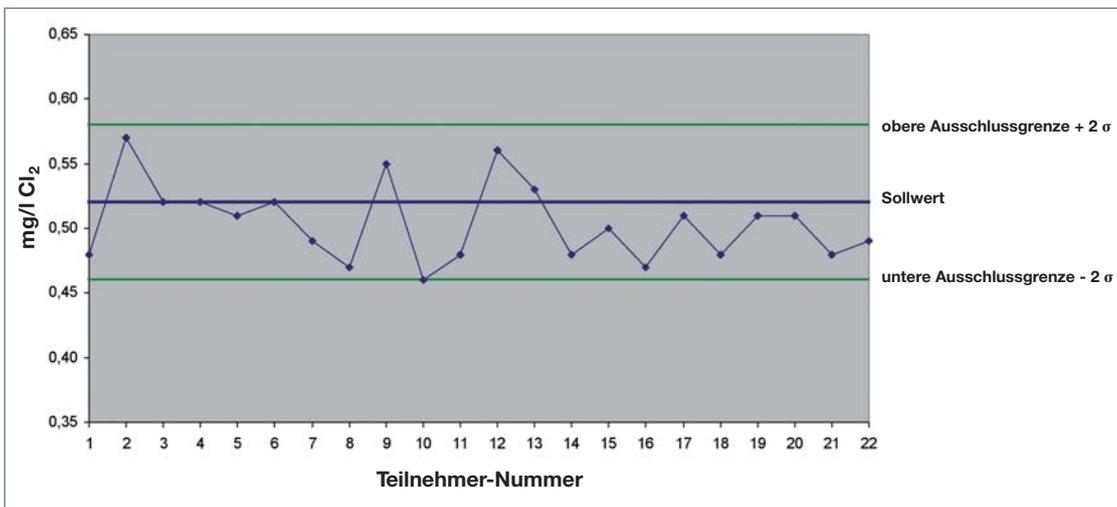
■ **Abbildung 2:**
Freies Chlor – Probe 2
(Solebecken)



■ **Abbildung 3:**
Gebundenes Chlor –
Probe 1
(Schwimmerbecken)



■ **Abbildung 4:**
Gebundenes Chlor –
Probe 2 (Solebecken)



■ **Abbildung 5:**
Gesamtchlor – Probe 3
(Standardlösung)

- Eine Verschmutzung und Feuchtigkeit in der Optik führen zu falschen Ergebnissen. Auf Sauberkeit achten!
- Bei großen Temperaturschwankungen kann es zu einem Beschlagen der Optik kommen.
- Für die Bestimmung von freiem Chlor und Gesamtchlor jeweils dieselben

Küvetten verwenden. Dadurch wird ein Verschleppen von Kaliumiodid (Tablette No. 3) vermieden. Eine Verschleppung würde zu einem erhöhten Gehalt an freiem Chlor bei nachfolgenden Messungen führen.

- Rechtzeitig die Batterien bzw. den Akku wechseln!

- Auf das Haltbarkeitsdatum der Reagenzien achten!
- Nur die vom Gerätehersteller angegebenen Reagenzien verwenden!
- Schwebstoffe in der Küvette vermeiden (z. B. kann eine hohe Wasserhärte zum Ausfallen der Härte-

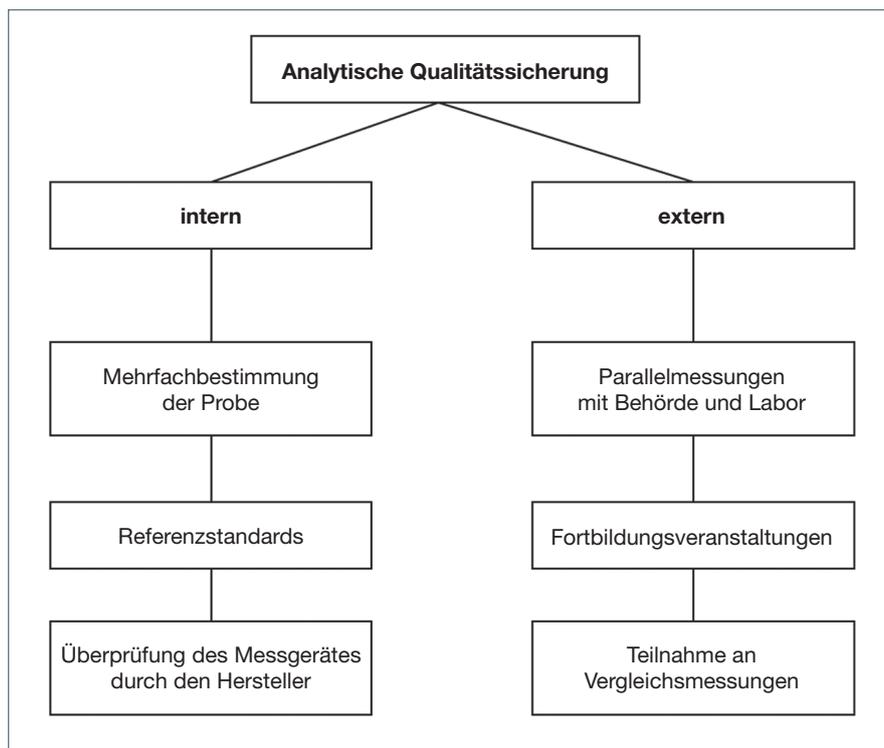
bildner führen, was die Messung stark beeinträchtigt)!

- Vor den Messungen muss ein sog. Nullabgleich mit der Wasserprobe ohne Reagenzienzusatz durchgeführt werden.
- Auf Sauberkeit des Probenahmegefäßes achten (Chlorzehrung infolge verschmutzter Gefäße führt zu Messfehlern)!
- Mehrfachbestimmungen einer Probe erhöhen die Messsicherheit.

Zur internen Qualitätssicherung bieten Messgerätehersteller Referenzstandards an. Hierbei handelt es sich um mehrere, in verschlossenen Küvetten befindliche Lösungen, die zur Überprüfung der Messgenauigkeit dienen. Das Institut Dr. Lörcher bietet seinen Kunden eine weitere Möglichkeit der internen Qualitätssicherung an. Auf Wunsch erhalten Schwimmbadbetreiber eine Standardlösung, mit der sie ihr Messgerät überprüfen können. Die regelmäßige Wartung der Messgeräte durch den Hersteller ist ein Baustein der externen Qualitätssicherung.

Durchführung der Probenahme und Analytik

Die beiden realen Proben wurden direkt an den betrieblichen Messwertanzeigen entnommen. Der Anzeigewert war während der Probenahme verdeckt. Probe 1 entstammte dem Schwimmerbecken, Probe 2 dem Außenbecken, das als Solebecken betrieben wird und dadurch einen hohen Salzgehalt aufweist. Unmittelbar nach der Probenahme wurden die Bestimmungen gemäß Norm durchgeführt. Es wurde sichergestellt, dass die Gehalte an freiem und gebundenem



■ *Abbildung 6: Bausteine der internen und externen Qualitätssicherung*

Chlor am Ablauf der betrieblichen Messwertanzeige unmittelbar vor und nach der Probenahme über diesen Zeitraum konstant waren.

Anschließend bekamen die Teilnehmer eine Standardlösung zur Bestimmung von Gesamtchlor ausgehändigt. Dabei handelte es sich um eine wässrige Chloramin-T-trihydrat-Lösung, die am selben Tag frisch hergestellt wurde. Die Konzentrationen an freiem und gebundenem Chlor in den beiden Beckenwasserproben wurden so gewählt, dass die Werte realistischen Zuständen entsprechen. Als Ergebnis waren die Werte in mg/l Cl₂ mit zwei Nachkommastellen anzugeben.

Auswertung der Vergleichsmessungen

Zur Auswertung wurden Mittelwerte und Standardabweichungen der Messwerte aller 22 Teilnehmer berechnet und die zweifache Standardabweichung (+/- 2 σ) oberhalb und unterhalb des Mittelwertes als zulässige Toleranzgrenzen festgesetzt. Als Sollwerte für die realen Proben (Proben 1 und 2) wurde der Mittelwert aller 22 Teilnehmer herangezogen. Bei der Standardlösung (Probe 3) war die im Institut Dr. Lörcher exakt eingestellte Konzentration von 0,52 mg/l Cl₂ der Sollwert. Die ermittelten Messwerte der beiden realen Proben und der Standardlösung sind in den Abbildungen 1 - 5 grafisch dargestellt.

Bei den Parametern freies und gebundenes Chlor in den Proben 1 und 2 lagen insgesamt fünf Messwerte außerhalb des Toleranzbereiches von $\pm 2 \sigma$. Bei einem Teilnehmer lagen zwei Messwerte außerhalb des Toleranzbereiches. Drei Teilnehmer haben jeweils einen Messwert außerhalb des Toleranzbereiches angegeben. Bei Probe 3 (Standardlösung) erfüllten alle Teilnehmer das Beurteilungskriterium.

Beim Parameter freies Chlor waren die Standardabweichungen mit 14,7 % bei Probe 1 und 22,0 % bei Probe 2 geringer als beim Parameter gebundenes Chlor, bei dem bei Probe 1 32,9 % und bei Probe 2 38,6 % ermittelt wurden. Dieses Ergebnis lässt sich dadurch erklären, dass zur Ermittlung des Wertes für gebundenes Chlor zuerst die beiden Messwerte freies Chlor und Gesamtchlor ermittelt werden müssen. Die Differenz beider Messwerte ergibt den Wert für

das gebundene Chlor. Dadurch vergrößert sich der Fehler, wenn wie in vorliegendem Fall der Wert für gebundenes Chlor deutlich kleiner als die Werte für freies und Gesamtchlor ist. Dieser Tatsache wird auch in der Empfehlung des Umweltbundesamtes vom September 2006 – „Hygieneanforderungen an Bäder und deren Überwachung“ – dadurch Rechnung getragen, dass eine Überschreitung des oberen Wertes von 0,2 mg/l für gebundenes Chlor bis zu 20 % toleriert wird.⁴⁾

Die Standardabweichung war beim Parameter Gesamtchlor der Probe 3 (Standardlösung) mit 5,8 % geringer als bei den anderen Messungen. Der Mittelwert aller 22 Teilnehmer betrug 0,50 mg/l und kam dem Sollwert von 0,52 mg/l sehr nahe.

Bei der Bestimmung von Gesamtchlor wird je nach Messgerätehersteller die Einhaltung einer Reaktionszeit verlangt. Da-

durch soll sichergestellt werden, dass die Chloramine vollständig mit dem DPD-Reagenz reagieren. Das Argument anderer Hersteller ist, keine Reaktionszeit einzuhalten. Denn mit zunehmender Wartezeit reagiert der Luftsauerstoff mit DPD zu dem roten Farbstoff, was dann zu einem Mehrbefund führen würde.

Die einzelnen Teilnehmer mussten vor der Vergleichsmessung angeben, mit welcher Variante sie Gesamtchlor bestimmen. Acht Teilnehmer (Nr. 2, 3, 11, 15, 17, 18, 19 und 21) bestimmten den Parameter gesamtes Chlor ohne Wartezeit. Elf Teilnehmer (Nr. 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 12, 13, 16 und 22) bestimmten gesamtes Chlor mit Wartezeit. Die Teilnehmer Nr. 1, 14 und 20 machten keine Angaben zur Wartezeit.

Aus den ermittelten Messergebnissen lässt sich keine Tendenz ableiten. Die Messwerte, die durch Einhaltung einer Reak-

tionszeit ermittelt wurden, wiesen keine tendenziell höheren Werte auf. Umgekehrt lagen die ohne Wartezeit ermittelten Werte nicht signifikant niedriger.

Fazit

Die Streuung der Messwerte sind beim Parameter freies Chlor (14,7 bzw. 22,0 %) größer als bei der Standardlösung (5,8 %), die nach dem Messverfahren gesamtes Chlor zu bestimmen war. Die größten Standardabweichungen ergaben sich bei den Bestimmungen der Gehalte an gebundenem Chlor (32,9 bzw. 38,6 %). In den USA durchgeführte Ringversuche für freies Chlor ergaben mit dem kolorimetrischen Verfahren mit DPD Standardabweichungen zwischen 27 und 37 %.³⁾

Mit der Teilnahme an solchen Vergleichsmessungen kann ein Schwimmbadbetreiber überprüfen, ob seine eigenen Analyseergebnisse mit denen anderer

vergleichbar sind. Außerdem wird durch das Besuchen von Fortbildungsveranstaltungen das analytische Beurteilungsvermögen von selbst durchgeführten Messungen verbessert. Fehlerquellen lassen sich schneller erkennen.

Eine weitere Qualitätssicherungsmaßnahme ist die Parallelmessung im Rahmen der behördlichen Überwachung bzw. der Überprüfung der Schwimmbadwasserqualität durch ein externes unabhängiges Institut. Durch Anwendung der internen und externen Qualitätssicherung (siehe Abbildung 6) kann überprüft werden, ob das komplette Analysenmesssystem in Ordnung ist. Individuelle Handhabungsfehler können erkannt werden, und durch den Vergleich von Eigenmessungen mit den Ergebnissen der externen Überwachung sind die Resultate besser plausibel zu prüfen und demnach nachvollziehbar.

Literatur

- 1) DIN 19643-1: Aufbereitung von Schwimm- und Badebeckenwasser. Berlin: Beuth-Verlag 1997
- 2) G. Gansloser, U. Hässelbarth u. W. Roeske: Beuth-Kommentare, Aufbereitung von Schwimm- und Badebeckenwasser, Kommentar zur DIN 19 643. Berlin: Beuth-Verlag 1999
- 3) Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlamm-Untersuchung: Bestimmung von freiem Chlor und Gesamtchlor (G 4-2). Berlin: Beuth-Verlag 2000
- 4) Bundesgesundheitsblatt – Gesundheitsforschung – Gesundheitsschutz 2006 49: 926 937, Hygieneanforderungen an Bäder und deren Überwachung. Heidelberg: Springer Medizin Verlag 2006