

Vergleichsmessungen zur Bestimmung des pH-Werts

Eine externe Qualitätssicherungsmaßnahme der pH-Messung in Schwimmbädern

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

Das Institut Dr. Lörcher aus Ludwigsburg führte für Schwimmbadbetreiber Vergleichsmessungen zur Bestimmung des pH-Werts durch. Gemäß DIN 19643 muss die pH-Messung elektrometrisch erfolgen. [1] Jeder der 28 Teilnehmer erhielt zwei Wasserproben und musste mit der eigenen pH-Elektrode den pH-Wert bestimmen. Die photometrische und kolorimetrische Methode waren nicht zugelassen.

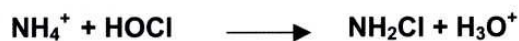
Bedeutung des pH-Werts im Beckenwasser

Der pH-Wert ist ein wichtiger Hygienehilfsparameter, der die Flockung, die Desinfektionswirkung von Chlor, das Korrosionsverhalten des Wassers und das Wohlbefinden des Badegastes beeinflusst. Die DIN 19643 nennt obere und untere Werte für den pH-Wert (Tab. 1).

pH-Wert	unterer Wert	oberer Wert
bei Flockung mit Aluminium oder Aluminium-Eisen-Produkten	6,5	7,2
bei Flockung mit Eisen-Produkten		
a) Süßwasser	6,5	7,5
b) Meerwasser	6,5	7,8
ohne Flockung		
a) Süßwasser	6,5	7,5
b) Meerwasser	6,5	7,8

Tab.1: Untere und obere Werte für den pH-Wert im Beckenwasser, sofern in den weiteren Normen der Reihe DIN 19643 keine strengeren Anforderungen genannt sind. [1]

Die in der DIN 19643 zugelassenen aluminium- und eisenhaltigen Flockungsmittel sind nur in einem bestimmten pH-Bereich optimal wirksam. Ein zu niedriger pH-Wert begünstigt die Korrosion von metallischen Werkstoffen und eine Zerstörung kalkhaltiger Materialien. Die Bildung von Chloraminen (gebundenes Chlor) aus hypochloriger Säure (freies Chlor) und Ammonium anthropogenen Ursprungs (Urin, Schweiß) verläuft bei niedrigen pH-Werten bevorzugt ab. [3] In einer ersten Stufe entsteht Monochloramin (NH_2Cl):



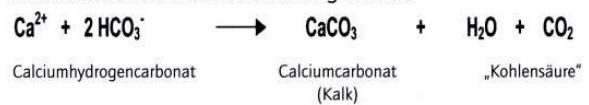
Monochloramin reagiert weiter zu Dichloramin (NHCl_2):



Ein zu hoher pH-Wert führt zu einer verminderten Desinfektionswirkung, da die für die Desinfektion zuständige hypochlorige Säure (HClO) mit steigendem pH-Wert vermehrt zum Hydroniumion (H_3O^+) und dem Hypochloritanion (OCl^-) dissoziiert:



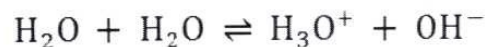
Erhöhte pH-Werte verschieben das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht, und es kommt in der Folge zur Kalkausfällung, was sich in einer Beckenwassertrübung äußert:



Ein zu hoher pH-Wert zerstört den Säureschutzmantel der Haut.

Definition des pH-Werts [2]

Die Dissoziation des Wassers kann als Säure-Base-Reaktion zweier Wassermoleküle aufgefasst werden, wobei das eine Wassermolekül als Säure und das andere als Base fungiert:



Die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes ergibt für die Dissoziation des Wassers:

$$K_D = \frac{c_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot c_{\text{OH}^-}}{c_{\text{H}_2\text{O}}^2} \quad (1)$$

$$K_D \cdot c_{\text{H}_2\text{O}}^2 = c_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot c_{\text{OH}^-} \quad (1a)$$

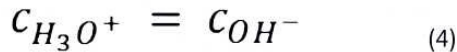
Da die Konzentration des Wassers nahezu konstant ist, kann man formulieren:

$$K_W = c_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot c_{\text{OH}^-} \quad (2)$$

Bei Zimmertemperatur nimmt K_W ungefähr den Wert $10^{-14} \text{ mol}^2 \cdot \text{Liter}^{-2}$ an:

$$K_W = 10^{-14} \text{ mol}^2 \cdot \text{Liter}^{-2} \quad (3)$$

Daraus folgt, dass Wasser ein sehr schwacher Elektrolyt ist. Im Dissoziationsgleichgewicht sind genau so viel Hydroniumionen wie Hydroxidionen vorhanden:



(3) und (4) in (2):

$$c_{H_3O^+}^2 = 10^{-14} \text{ mol}^2 \cdot \text{Liter}^{-2} \quad (5)$$

$$c_{H_3O^+} = 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{Liter}^{-1} \quad (5a)$$

Um nicht mit diesen kleinen Zahlen rechnen zu müssen, gibt man die Hydroniumionenkonzentration als den negativen dekadischen Logarithmus an und nennt diese Größe den pH-Wert.

$$pH = -\lg c_{H_3O^+}$$

Der pH-Wert ist der negative dekadische Logarithmus der Hydroniumionenkonzentration.

pH ist die Abkürzung von **potentia hydrogenii** (lat.), was „Stärke des Wasserstoffs“ bedeutet.

Der pH-Wert hat für Wasser bei 22 °C einen Betrag von 7, was dem Neutralpunkt entspricht. Dabei sind in einem Liter Wasser genau so viel Hydronium- wie Hydroxidionen, nämlich 10^{-7} mol vorhanden.

Aus obigen Überlegungen gilt für den Neutralpunkt:

$$10^{-pH} = 10^{-7}$$

Bei pH-Werten kleiner 7 reagiert die Lösung sauer. Es sind mehr Hydroniumionen als Hydroxidionen vorhanden. Das Produkt beider ergibt nach Gleichung (2) $10^{-14} \text{ mol}^2 \cdot \text{Liter}^{-2}$. Ist die Hydroxidionenkonzentration größer als die Hydroniumionenkonzentration, reagiert die Lösung basisch. Der pH-Wert ist dabei größer als 7.

Elektrometrische pH-Wert-Messung

Zur elektrometrischen pH-Wert-Messung werden Glaselektroden eingesetzt. Der prinzipielle Aufbau entspricht einem galvanischen Element, bestehend aus einer Glas- und einer Referenzhalbzelle (Abb. 1). Die Glasmembran der Glaselektrode grenzt mit der äußeren Grenzschicht an die Probelösung und mit der inneren Grenzschicht an eine Innenlösung mit konstantem pH-Wert, z.B. eine 3-molare Kaliumchloridlösung und pH 7-Puffer. Eine Silber/Silberchlorid (Ag/AgCl)-Elektrode dient als Ableitelektrode. Die Referenzhalbzelle besteht aus einer Ag/AgCl-Elektrode in 3-molarer Kaliumchloridlösung. Um einen Stromfluss zu ermöglichen, müssen die beiden Halbzellen durch einen Stromschlüssel, eine Salzlösung, verbunden werden. Taucht die Glaselektrode in die Probelösung ein, stellt sich nach kurzer Zeit ein Gleichgewichtszustand zwischen den Hydroniumionen der Glasmembran und denjenigen der Probelösung ein. Da die Potentiale der beiden Ag/

AgCl-Elektroden konstant sind, ist die am Voltmeter gemessene Potentialdifferenz der galvanischen Zelle nur von der Hydroniumionenkonzentration der Probelösung, also dem pH-Wert, abhängig.

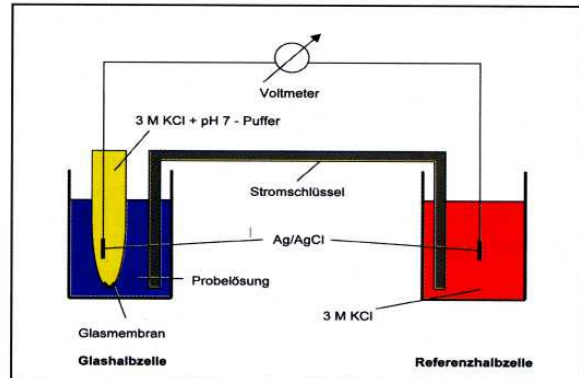


Abb. 1: Schematischer Aufbau der pH-Messung mittels Glashalbzelle und Referenzhalbzelle

In der Praxis werden beide Halbzellen in einem Gerät vereinigt. Dabei ist die Referenzhalbzelle konzentrisch um die Glaselektrode angeordnet (Abb. 2). Der Stromschlüssel wird durch ein Diaphragma ersetzt. Diese Anordnung wird als Einstabmesskette bezeichnet.

Bei der Benutzung, Pflege und Wartung von Einstabmessketten sind folgende Punkte zu beachten:

- Regelmäßige Kalibrierung nach Herstellerangaben mit Pufferlösungen (z.B. pH 4 und pH 7)
- Vor dem Eintauchen in die Pufferlösungen wird eine Zwischenspülung mit destilliertem Wasser vorgenommen.
- Die empfindliche Glasmembran darf nicht austrocknen. Die Aufbewahrung erfolgt in einer Kaliumchloridlösung.
- Verschmutzungen an der Glasmembran und am Diaphragma sind zu beseitigen (näheres dazu siehe Hinweise des Herstellers).
- Ein träges Einstellen des Messwerts deutet auf eine Alterung der Elektrode hin.
- Haltbarkeit der Pufferlösungen beachten.
- Der Verbindungsstecker am Elektrodenkopf soll immer trocken sein.

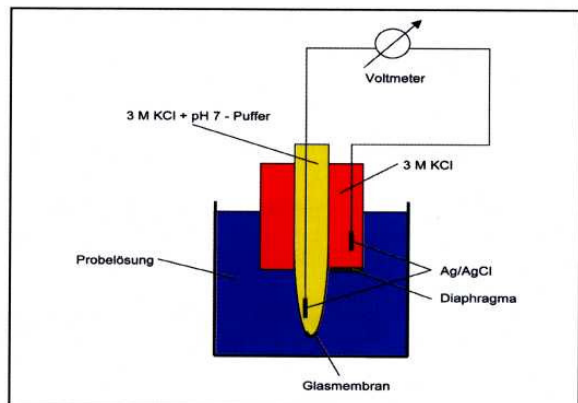


Abb. 2: Schematischer Aufbau einer Einstabmesskette zur pH-Messung

Durchführung der pH-Messungen

Bei den Proben 1 und 2 handelte es sich um Pufferlösungen (Tab. 2). Unter einer Pufferlösung versteht man eine Lösung, die die Eigenschaft besitzt, ihren pH-Wert bei Säure- oder Basenzugabe konstant zu halten. Es wurde darauf geachtet, dass die pH-Werte dieser Pufferlösungen zwischen den unteren und oberen Werten der DIN 19643 liegen. Zur Auswahl kamen Pufferlösungen, die im Handel gekauft wurden (Tab. 2). Da der pH-Wert von der Temperatur abhängt, wurde darauf hingewiesen, die Proben bei 25 °C zu messen. Die Temperaturabhängigkeit wird im Temperaturkoeffizienten $\Delta\text{pH}/\Delta T$ ausgedrückt. Im vorliegenden Fall haben beide Pufferlösungen einen niedrigen Temperaturkoeffizienten von $-0,0028 \text{ K}^{-1}$. [4] Wenn die Temperatur um 1 K steigt, nimmt der pH-Wert um 0,0028 zu.

	Zusammensetzung der Lösung	pH bei 25 °C	Temperaturkoeffizient $\Delta\text{pH}/\Delta T$ [K^{-1}]
Probe 1	KH_2PO_4 ($c=0,035 \text{ mol} \cdot \text{Liter}^{-1}$) Na_2HPO_4 ($c=0,025 \text{ mol} \cdot \text{Liter}^{-1}$)	6,865	-0,0028
Probe 2	KH_2PO_4 ($c=0,008695 \text{ mol} \cdot \text{Liter}^{-1}$) Na_2HPO_4 ($c=0,03043 \text{ mol} \cdot \text{Liter}^{-1}$)	7,413	-0,0028

Tab. 2: Verwendete Pufferlösungen für die Proben 1 und 2

Auswertung der Vergleichsmessungen

Alle 28 Teilnehmer gaben Daten ab. Zur Auswertung wurden Mittelwerte und Standardabweichungen der Messwerte aller Teilnehmer berechnet und die 2-fache Standardabweichung ($\pm 2 \sigma$) oberhalb und unterhalb des Mittelwertes als zulässige Toleranzgrenzen festgesetzt. Für eine erfolgreiche Teilnahme mussten die Messwerte beider Proben innerhalb dieser Toleranzgrenzen liegen. Die Messwerte der Teilnehmer sind in den Abb. 3 und 4 graphisch dargestellt. Beide Messwerte von Teilnehmer 19 lagen unter der unteren Toleranzgrenze. Bei Teilnehmer 8 lag der Messwert von Probe 1 unter der unteren Toleranzgrenze. Alle übrigen Teilnehmer erfüllten bei beiden Proben die Vorgaben. Die Teilnehmer mussten Angaben zur letzten Kalibrierung der pH-Elektrode machen. Die letzte Kalibrierung lag bei 27 Teilnehmern nicht länger als 2 Wochen zurück. Teilnehmer 8 ließ seine Elektrode nach eigenen Angaben 4 Monate vor den Vergleichsmessungen kalibrieren. Die ermittelten Mittelwerte der 28 Teilnehmer stimmen recht gut mit den pH-Sollwerten der Pufferlösungen überein (Tab. 3).

	Sollwert der Pufferlösungen	Mittelwert aller Teilnehmer	Standardabweichung aller Teilnehmer
Probe 1	6,87	6,88	0,10 ($\pm 1,5 \%$)
Probe 2	7,41	7,40	0,12 ($\pm 1,6 \%$)

Tab. 3: Sollwerte, Mittelwerte und Standardabweichungen der beiden Proben

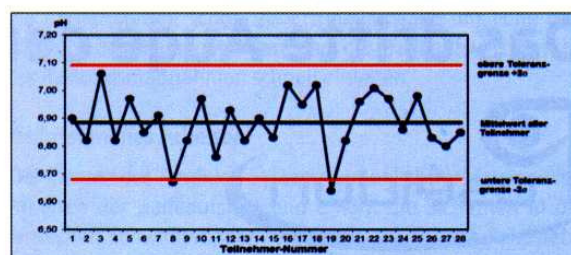


Abb. 3: Graphische Auswertung pH-Wert Probe 1

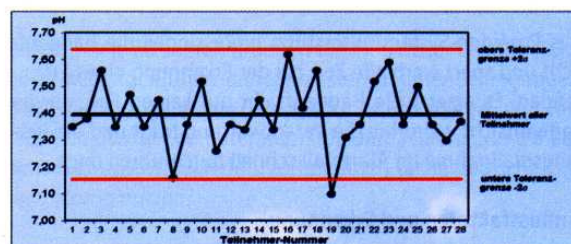


Abb. 4: Graphische Auswertung pH-Wert Probe 2

Fazit

Die elektrometrische pH-Messung in Schwimmbädern liefert Ergebnisse mit sehr guter Genauigkeit. Es sollte mit diesen Vergleichsmessungen nochmals ins Bewusstsein gerufen werden, dass die Bestimmung des pH-Werts im Schwimm- und Badebeckenbadwasser elektrometrisch erfolgen muss – und zwar sowohl die kontinuierliche Messung an der Mess- und Regeltechnik als auch die tägliche Überprüfung mittels Handmessung. Mit der Teilnahme an solchen Vergleichsmessungen kann ein Schwimmbadbetreiber überprüfen, ob seine eigenen Analysenergebnisse mit denen anderer vergleichbar sind. Außerdem wird das analytische Beurteilungsvermögen von selbst durchgeführten Messungen verbessert. Fehlerquellen lassen sich schneller erkennen. Durch Anwendung dieser externen Qualitätssicherung 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, Beuth-Verlag, Berlin (2012).
- [2] A. Jenette, R. Franik: Chemie Band 1, Bayerischer Schulbuch-Verlag, München (1972).
- [3] H. Ruß: Chemie für den Badebetrieb, K&L Verlag T. Lindemann, Speyer (2002).
- [4] Anleitung zur pH-Bestimmung: Handbuch der Mettler-Toledo GmbH, Gießen (1993).
- [5] G. Schwedt: Taschenatlas der Analytik, Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1992).
- [6] DIN EN ISO 10523: Bestimmung des pH-Werts, Beuth-Verlag, Berlin (2012).
- [7] H. Fischer: Vergleichsmessungen von Chlor im Beckenwasser mittels photometrischer DPD-Methode, A.B. Archiv des Badewesens, Heft 06/2012.