

Chlor und Chlordioxid richtig messen.

Technische Mitteilung erstellt durch
den figawa-Arbeitskreis Chlor und Chlorverbindungen

Stand: Mai 2023

Vorwort

Die vorliegende Veröffentlichung soll dem Nutzer der DPD-Methode und der dafür eingesetzten Geräte Hinweise geben, wie Fehlerquellen bei der Messung identifiziert und vermieden werden können. Dabei soll als Grundlage ein Verständnis der Methode geschaffen werden.

Grundsätzlich sind am Markt unterschiedliche Systeme verfügbar, die sich die DPD-Methode zunutze machen. So gibt es Unterschiede hinsichtlich der genutzten Geräte und der eingesetzten Reagenzien. Es werden feste, flüssige oder fertig konfektionierte Reagenzien verwendet.

Diese Information ersetzt nicht die sorgsame Beachtung der jeweiligen Betriebsanleitung, da hinsichtlich Probenpräparation und Gerätenutzung die Abläufe variieren können.

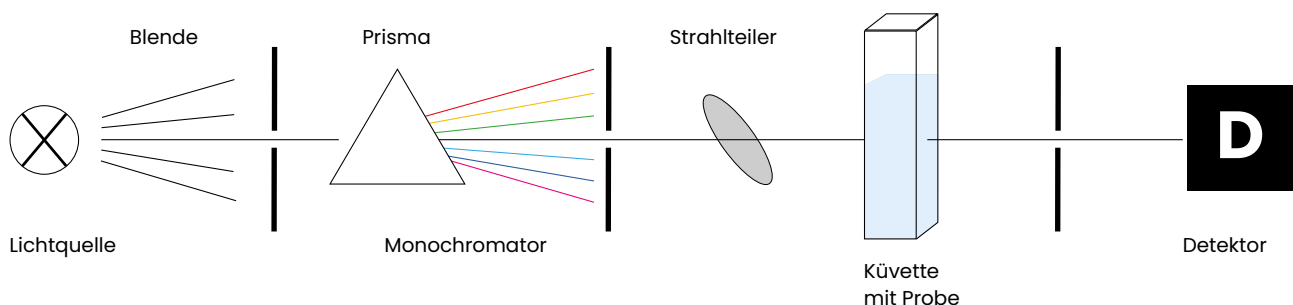
Falls es Unterschiede bei der Bestimmung von Chlor oder Chlordioxid zu beachten gibt, so werden diese an der entsprechenden Stelle kenntlich gemacht.

Grundlagen

der kolorimetrischen Chlor- und Chlordioxidbestimmung

Das Nachweisreagenz N,N-diethyl-1,4-phenylendiamin (DPD) oxidiert in Gegenwart von Chlor oder Chlordioxid unter Bildung einer rötlichen Färbung, dem sogenannten „Wursters-Rot“. Die Chlor- oder Chlordioxidkonzentration wird dann mittels eines Photometergerätes kolorimetrisch ermittelt. Kolorimetrie bezeichnet die Konzentrationsbestimmung einer Substanz in einer meist flüssigen Phase durch eine Vergleichsmessung mit einer Farbskala.

Prinzipschema photometrische Messung



Hintergründe der Chlorbestimmung

mittels DPD-Methode

Bei der Analyse von Chlor in wässriger Lösung wird zwischen drei Spezies unterschieden: „Freies Chlor“, „gebundenes Chlor“ und „Gesamtchlor“.

„Freies Chlor“ wiederum umfasst elementares Chlor Cl_2 , Hypochlorige Säure HClO und Hypochlorit OCl^- . Die Zusammensetzung von freiem Chlor wird durch den pH-Wert beeinflusst. Liegt der pH-Wert über 5,0, wie in üblichen Anwendungsfällen, so enthält die Probe nur Hypochlorige Säure HClO und Hypochlorit OCl^- . Fällt der pH-Wert unter 5, liegt Chlor als elementares Chlor vor, das ausgasen kann.

„Gebundenes Chlor“ bezeichnet die Verbindungen, die bei der Reaktion von Chlor mit Ammonium und Harnstoff entstehen. Die sogenannten Chloramine umfassen Monochloramin NH_2Cl , Dichloramin NHCl_2 und Trichloramin NCl_3 . Als Gesamtchlor wird die Summe aus „freiem Chlor“ und „gebundenem Chlor“ bezeichnet.

Um die DPD-Methode korrekt durchzuführen, benötigt man für den Nachweis von „freiem Chlor“ und „Gesamtchlor“ unterschiedliche Nachweisreagenzien: DPD-1 gepuffert für „freies Chlor“ und DPD-3 (Kaliumjodid) für „Gesamtchlor“. Die zu nutzenden Reagenzien können bei den verschiedenen Systemen unter unterschiedlichen Markennamen geführt werden.

Der Messbereich für die Chlormessung mittels DPD-Methode ist begrenzt und unterscheidet sich je nach genutztem System. Dieser ist unbedingt zu beachten, da es beispielsweise bei der Überschreitung der Obergrenze zu einer oxidativen Zersetzung des Farbstoffs kommen kann. Das wiederum führt zu einem falschen Ergebnis.

Hintergründe der Chlordioxidbestimmung

mittels DPD-Methode

Da Chlordioxid unabhängig vom pH-Wert als gelöstes Gas im Wasser vorliegt, gibt es keine unterschiedlichen Spezies für die Messung.

Die kolorimetrische Chlordioxidbestimmung mittels der DPD-Methode funktioniert wie die Bestimmung des freien Chlors über das DPD-1 Reagenz. Die Zugabe eines pH-Puffers entfällt auf Grund der beschriebenen pH-Stabilität. Beim Nachweis von Chlordioxid in Proben, die auch Chlor enthalten können, wird das Chlor durch die Zugabe von Glycin maskiert, um einen Einfluss auf die Messung zu unterdrücken.

Generell gilt auch hier, dass die zu nutzenden Reagenzien bei den verschiedenen Systemen unter unterschiedlichen Markennamen geführt werden und der ausgewiesene Messbereich des Systems beachtet werden muss.

Vorsicht wenn Chlor, Chlordioxid und weitere Oxidationsmittel gleichzeitig im Wasser vorliegen!



DPD reagiert mit vielen verschiedenen Oxidationsmitteln. Beim Einsatz ist zu beachten, dass weitere Oxidationsmittel das Ergebnis verfälschen können. So verstärkt die Kombination aus Chlor und Chlordioxid das Ergebnis. Bei der Kombination von Chlor und Chlordioxid mit peroxidhaltigen Oxidationsmitteln wiederum wird das Ergebnis durch gegenseitige Neutralisation abgeschwächt. Da dies keine Standardmessung mehr ist, sind ergänzende Methoden wie z.B. amperometrische Systeme zu nutzen oder ein externes Labor für die Messung zu beauftragen.

Mögliche Fehler und deren Vermeidung

Während der Messung von Chlor und Chlordioxid können bei jedem der einzelnen Schritte, namentlich der Probenahme, der Probenvorbereitung und der kolorimetrischen Messung mittels Photometer, Fehler passieren. Diese werden nun entlang dieser Prozessschritte beschrieben, um ihre jeweilige Ursache besser zu verstehen und sie dadurch vermeiden zu können.

Probenahme

Beim Ziehen der Probe sind bestimmte Rahmenbedingungen zu beachten, da diese direkten Einfluss auf das Messergebnis haben.

- **Die richtige Probenahmestelle im Schwimmbad wählen.**
Die Probe sollte in ausreichendem Abstand zum Beckenrand (ca. 30 cm), unterhalb Wasseroberfläche (ca. 50 cm), sowie in größtmöglichem Abstand zur Dosierstelle des Desinfektionsmittels entnommen werden. Es sollten immer mindestens drei Proben an verschiedenen Stellen im Becken nacheinander entnommen werden.
- **Die Probe im Schwimmbad richtig nehmen.**
Die Probe ist als Schöpfprobe zu entnehmen (mit ausgestrecktem Arm im Halbkreis durch das Beckenwasser geführt). So kann für eine ausreichende Durchmischung gesorgt werden.
- **Was ist bei der Probennahme im Trinkwasser zu beachten?**
Die Probe sollte an der vorgesehenen Probenahmestelle entnommen werden. Dabei ist darauf zu achten, dass der Probenahmehahn sauber und gut gespült ist.
- **Nach der Entnahme unverzüglich messen.**
Chlor und Chlordioxid gelten als typischer Vor-Ort Parameter. Das bedeutet, dass die Messung direkt nach der Probenahme erfolgen muss.
- **Beim Transport der Probe aufpassen.**
Die Probefläschchen sind für den Transport zum Messplatz luftdicht zu verschließen, um eine Verfälschung des Messergebnisses zu vermeiden. Erschütterungen bzw. Schütteln während des Transports sind ebenfalls zu vermeiden.
- **Sollte eine Messung vor Ort nicht möglich sein ...**
Sollte eine Vor-Ort-Messung nicht möglich sein, muss die Probenflasche vollständig gefüllt (bis zum Überlaufen), luftdicht verschlossen und spätestens innerhalb 24 Stunden zur Bestimmung ins Labor geschickt werden.

Was bei der Untersuchung von mehreren entnommenen Proben zu beachten ist:



Wie bereits beschrieben, sind immer mindestens drei Proben zu nehmen. Hierbei sollten unbedingt die Probenvorbereitung und die Messung für jede Probe einzeln und unmittelbar nach Entnahme durchgeführt werden. Die zeitlichen Abstände zwischen Probenahme, Probenvorbereitung und Messung sind bei jeder Probe gleich zu halten, da sie einen Einfluss auf das Ergebnis haben. Hierbei sind die angegebenen Reaktionszeiten der jeweiligen Reagenzien zu beachten.

Probenvorbereitung

Die Probe wird mit dem Nachweisreagenz in dem dafür vorgesehen Behältnis (Küvette) zusammengebracht. Zu beachten ist hierbei:

- **Nachweisreagenzien haben eine Haltbarkeit.**

Ist diese abgelaufen, funktionieren die Reagenzien nicht mehr richtig.

- **Die für das jeweilige Gerät angegebene Nachweisreagenzien nutzen.**

Die Reagenzien sind genau auf die Geräte abgestimmt. Auch gibt es je nach Hersteller DPD Tropfen oder Tabletten, die nicht untereinander austauschbar sind.

- **Die richtigen Nachweisreagenzien nutzen.**

Für die Bestimmung von freiem Chlor und Gesamtchlor sind unterschiedliche Reagenzien nötig.

- **Was ist bei Proben mit hohen Salzgehalten (z. B. Thermalwässern) oder bei sehr hartem Wasser zu beachten?**

Bei hohen Salzgehalten oder sehr hartem Wasser empfiehlt es sich, extra hierfür ausgelegte Reagenzien zu nutzen (z.B. sogenannte highcalc Tabletten). Die Standardreagenzien führen bei diesen Wässern zu Trübungen und damit zu falschen Ergebnissen bei der kolorimetrischen Messung.

- **Nur saubere Küvetten nutzen.**

Reste von Reinigungsmitteln oder Rückstände vorheriger Messungen beeinflussen die Reaktion und damit das Ergebnis der Messung. Aus diesem Grund sollten Küvetten auch nicht für unterschiedliche Messungen genutzt werden.

- **Tablette vollständig auflösen.**

Nur vollständig aufgelöste Tabletten führen zu einer standardisierten Reaktion und zum korrekten Ergebnis.

- **Nur saubere Stößel nutzen!**

Eine Kontaminierung der Probe kann nicht nur über eine verschmutzte Küvette, sondern auch über den Stößel herbeigeführt werden. Es sollte immer derselben Stößel für die jeweiligen Messungen genutzt werden. Aber auch Stößel müssen nach einer bestimmten Nutzungszeit ausgetauscht werden.



Kolorimetrische Messung mittels Photometer

Da es sich um eine Messmethode handelt, die mittels Lichtes erfolgt, können Fehler passieren, wenn die Durchleuchtung der Probe gestört wird. Dies kann vielfältige Gründe haben:

- **Das genutzte Gerät muss an die Temperatur des Messumfeldes angepasst sein.**
Ist das Messgerät kühler als die Messumgebung, so beschlagen die Messgläser und das optische Signal wird gestört.
- **Die Küvette muss sauber und unbeschädigt sein.**
Fingerabdrücke, Kratzer und Schmutz stören das optische Signal.
- **Die Küvette muss korrekt befüllt und eingesetzt werden.**
Der Füllstand in der Küvette muss genau nach Herstellerangaben erfolgen, ein Deckel aufgesetzt sein. Die Küvette muss gemäß Herstellerangaben vollständig ins Gerät eingesetzt werden.
- **Das Photometer muss eben stehen!**
Um eine korrekte Funktionsweise des Photometers zu gewährleisten, muss es auf einem ebenen Untergrund abgestellt werden. Wenn das Photometer schräg steht, wird die durchleuchtete Strecke länger, was das Ergebnis verfälscht.

Kein oder unerwartet geringer Farbumschlag?



Ein unerwartet geringer Farbumschlag ist nicht zwangsläufig der Hinweis auf eine zu geringe Konzentration von Chlor oder Chlordioxid im beprobten Wasser. Grund hierfür könnte stattdessen sein, dass die Konzentration von Chlor oder Chlordioxid außerhalb des Messbereiches des genutzten Systems liegt. Eine Verdünnung der Probe mit chlor- bzw. chlordioxidfreiem Wasser kann hier Abhilfe schaffen. Empfohlen wird ein Teil Probe mit neun Teilen Wasser zu mischen.



Impressum

Herausgeber

figawa e.V.
Marienburger Straße 15
50968 Köln
www.figawa.org

Kontakt

Aharon Weiß
Referent Wasser
weiss@figawa.de

Wir sind figawa. Wir sind Interessenvermittler, Innovationsbeschleuniger und Wissensnetzwerk. Für alle, die sichere und nachhaltige Technologien rund um Gas, Liquid Fuels und Wasser für unsere gemeinsame Zukunft gestalten.

