

Wissenswertes

Inbetriebnahme, Wartung und Pflege von Elektroden

pH, Redox und Chlorelektroden sind empfindliche Messinstrumente und bedürfen regelmäßiger Wartung und den richtigen Umgang, um eine möglichst lange Lebensdauer und korrekte Messwerte zu erreichen. Es gibt keine Richtwerte, wie lange eine Elektrode zu verwenden ist, bei ordnungsgemäßigem Umgang sollte man qualitativ hochwertige Elektroden jedoch zwei Jahre im Schwimmbad einsetzen können. Kontrollieren lässt sich der Zustand der Sonde letzten Endes nur über das Kalibrieren mit passenden Kalibrierlösungen und regelmäßiges Gegenmessen der Wasserwerte mit geeigneten Messgeräten.

Wir empfehlen in einem 4 – 6-wöchigen Intervall eine erneute Kalibrierung jeder Elektrode. Ein regelmäßiges überprüfen der Wasserwerte mit entsprechenden Messmethoden (DPD1, Phenol Red, mind. 1-2-mal wöchentlich) ist bei automatischen Dosiersystemen dennoch unerlässlich. Dosiersteuerungen können nur zuverlässig funktionieren, wenn auch der Messwert verlässlich ist. Fehlerhafte oder vernachlässigte Kalibrierungen können zu Fehldosierungen bis hin zu Schäden an Beckenmaterial und Gesundheit führen.

Inbetriebnahme der Elektroden

Bei frisch in Betrieb genommenen Sonden (neu oder nach dem Winter) empfiehlt es sich nach einigen Tagen die Kalibrierung zu prüfen. Die Sonden benötigen eine gewisse Einlaufzeit, um notwendige Oxidschichten auf den sensitiven Bereichen auszubilden. Das Ausbilden dieser Oxidschichten dauert, abhängig der Wasserparameter, 2 ... 6 Stunden. Die erstmalige Kalibrierung ist also erst nach einer gewissen Einlaufzeit vorzunehmen, eine Kontrolle der erstmaligen Kalibrierung sollte nach spätestens einer Woche erfolgen.

Reinigen der Elektroden

Poolwasser ist im Regelfall eher als sauberes Wasser einzustufen. Ein Reinigen der Sonden ist im Normalfall also nicht allzu oft nötig. Es gibt hierfür spezielle Reinigungslösungen für Elektroden. Die Sonden werden 1 - 2 Stunden in diese Lösungen getaucht - bei aggressiveren Verunreinigungen/ Anhaftungen kann zusätzlich mit einem weichen Tuch gearbeitet werden. Sollte das Schwimmbadwasser durch mangelnde Desinfektion (grünes Wasser oder starke Trübungen) verunreinigt gewesen sein, empfiehlt es sich immer die Sonden zu reinigen. Anhaftungen dieser Verunreinigungen können das Diaphragma der Elektrode zusetzen und verfälschen so den Messwert. Vor dem Einlagern einer Sonde im Winter, sollten sie ebenfalls 1 - 2 Stunden in eine passende Reinigungslösung gestellt werden.

Überwintern / Einlagern der Elektroden

Bei Schwimmbädern, die im Winter außer Betrieb genommen werden, sind gewisse Aufbewahrungsrichtlinien für die Elektroden zu beachten. Für elektrochemische Sensoren gibt es spezielle Aufbewahrungslösungen, in denen sie gelagert werden müssen. Diese ist u.a. in unserem Shop erhältlich. Abhängig der Gel-Füllung (Elektrolyt) der Elektrode wird die passende Aufbewahrungslösung mit gleicher Konzentration gewählt. Für die gängigen Elektroden im Schwimmbadbereich wird 3-molare KCl (Kaliumchlorid) Lösung verwendet, die ein auslaugen des Gel-Elektrolyten verhindert und diesen in kleinem Umfang regeneriert. Die Sonden dürfen nicht trocken und nicht in normalem Leitungswasser oder destilliertem Wasser gelagert werden. Beim Einlagern ist darauf zu achten, dass das Diaphragma der Sonde vollständig von der KCl-Lösung umgeben ist - die Elektroden sollten also stehend gelagert werden. Vor jeder Überwinterung ist frische KCl-Lösung in

den Aufbewahrungsbehälter einzufüllen. Bei Sonden die längere Zeit eingelagert werden sollen empfiehlt es sich, die KCl Lösung nach 4 - 6 Monaten zu erneuern.

Was ist das Redoxpotential?

Das Redoxpotential spiegelt das chemische Verhältnis zwischen **RED**uzierenden Stoffen und **OX**idierenden Stoffen im Wasser wieder. Stark vereinfacht also eine Gleichung in der Form:

$$\text{REDOXPOTENTIAL} = \frac{\text{OXIDIERENDE STOFFE}}{\text{REDUZIERENDE STOFFE}}$$

Zu den oxidierenden Stoffen gehört das im Schwimmbad eingesetzte Desinfektionsmittel, zu den reduzierenden Stoffen gehören Verunreinigungen aller Art, inkl. aller Desinfektionsnebenprodukte: also z.B. auch gebundenes Chlor. Wie man der rein schematischen Gleichung entnehmen kann, führt die Erhöhung des Anteils an Desinfektionsmittel (Chlor) im Wasser zu einem höheren Redoxpotential und eine Erhöhung der reduzierenden Stoffe, z.B. durch erhöhten Schmutzeintrag oder Badebetrieb, zu einer Reduzierung des Potentials.

Ebenso ergibt sich aber auch, dass eine gleichwertige Anhebung beider Parameter (mehr Desinfektionsmittel, aber auch mehr "Schmutz" durch z.B. viele Badegäste) ein in etwa gleichbleibendes Redoxpotential - bei höherem Chlorgehalt - bedeutet.

Das Redoxpotential trifft also keine Aussage über eine bestimmte Menge an wirksamen Desinfektionsmitteln im Wasser, sondern einen bedarfsgerechten Anhaltspunkt ob in Relation zu den Verunreinigungen, genügend aktiv wirksames Desinfektionsmittel im Wasser vorhanden ist. Anhand des Redoxpotentials lässt sich also bedarfsgerecht der Anteil an Desinfektionsmittel im Wasser regeln - dabei wird der Wert des per DPD1 messbaren, freien Chlors nur selten exakt konstant sein, sondern sich den Bedürfnissen, Nutzung und Belastung des Beckenwassers anpassen.

Richtwerte

Für öffentliche Schwimmbäder ist laut DIN ein Mindest-Redoxpotential von 750 mV vorgegeben. Dies stellt den unteren Grenzwert dar. Bei diesen Potentialen ist die Keimtötungsgeschwindigkeit ausreichend hoch, um für den Menschen schädliche Keime aller Art, in ausreichend kurzer Zeit zu eliminieren. Für private Schwimmbäder sollte man sich ebenfalls an diesem unteren Grenzwert orientieren. Allerdings bleibt zu berücksichtigen, dass öffentliche Anlagen ein Vielfaches an Umwälzleistung in ihren Aufbereitungsstrecken bereitstellen und somit eine Dosiereinrichtung auf abfallende Werte wesentlich schneller reagieren kann als dies in privaten Becken der Fall ist. Ein tendenziell etwas höheres Potential, im Bereich um 770 mV bis 780 mV, wäre also eher anzustreben um ein zwischenzeitliches Absacken der Werte, durch hohe Belastung, zu vermeiden.

Wasser, das mit z.B. 0,4 mg/l freiem Chlor ein Redoxpotential von 750 mV (oder mehr) erreicht, kann man als "ausreichend desinfiziert" betrachten. Entgegengesetzt ist Wasser, das mit 1,0 mg/l (oder mehr) freiem Chlor keine 750 mV erreicht auch entsprechend nicht als "ausreichend desinfiziert" zu betrachten.

Was ist freies Chlor, gesamt verfügbares Chlor und Cyanursäure?

Als freies Chlor bezeichnet man im Allgemeinen den Anteil an hypochloriger Säure (HOCl) im Wasser, der durch die Zugabe von Chlor (egal ob flüssig, gasförmig, in Tablettenform oder per Elektrolyse) entsteht. Die hypochlorige Säure stellt das eigentliche Desinfektionsmittel im Wasser dar. Von entscheidender Bedeutung für die Desinfektion des Schwimmbadwassers ist also, wie viel HOCl aus dem zugegebenen Chlor überhaupt entstehen kann.

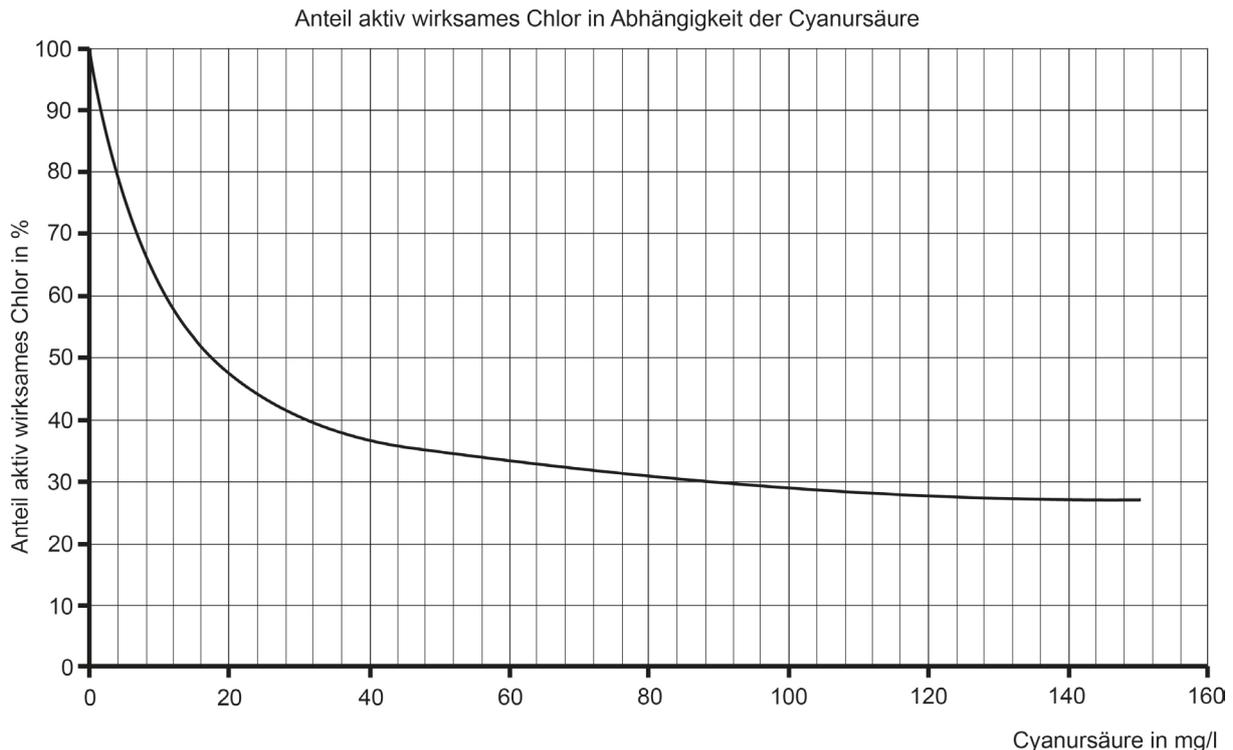
Abhängigkeiten von zugegebenem Chlor zu freiem Chlor

1. pH-Wert

Wesentlicher Faktor, wieviel HOCl (und somit Desinfektionsmittel) aus dem zugegebenen Chlor entstehen kann, ist u.a. der pH-Wert. Bei einem pH-Wert von 6.5 entstehen etwa 85 % HOCl, die restlichen 15 % bilden OCl, die kaum Desinfektionsleistung besitzt. Bei einem pH-Wert von 7.0 entstehen etwa 74 % HOCl, bei 7.5 nur noch etwa 50 % HOCl und bei einem pH-Wert von 8.0 entstehen bereits nur noch weniger als 20 % HOCl (das was wir im allgemeinen als freies Chlor bezeichnen). Dieses Dissoziationsgleichgewicht zw. HOCl und OCl ist reversibel. D.h. ändert man den pH-Wert eines Wassers in dem sich bereits HOCl/OCl befindet, erhöht oder reduziert sich auch der Anteil HOCl im Wasser.

2. Cyanursäure

Nahezu alle langsamlöslichen Chlortabletten und Granulate bestehen aus DiChlor- oder TriChlorisocyanuraten. In diesen Produkten, die als organisches Chlor bezeichnet werden, ist Cyanursäure enthalten die als "Stabilisator" wirkt. Das bedeutet, dass sich dem Poolwasser zugegebenes Chlor in großen Teilen an vorhandene Cyanursäure bindet und somit vorerst nicht zur Bildung von HOCl (aktivem Chlor) zur Verfügung steht. Es ist vollständig "inaktiv", da es vorerst eine anderweitige chemische Verbindung eingegangen ist. Es bildet sich ein Hydrolysegleichgewicht zwischen an Cyanursäure gebundenem Chlor und HOCl (aktivem Chlor). Die Gesamtmenge an Chlor in cyanursäurehaltigem Poolwasser (DPD1 Test) ist in diesem Fall also eher als "gesamt verfügbares Chlor" zu bezeichnen anstatt als "freies Chlor". Bereits ein Gehalt von 10 mg/l Cyanursäure im Wasser bindet etwa 35 - 40 % des zugegebenen Chlors an sich und nur noch 60 – 65 % der Zugabemenge stehen zur Bildung von freiem Chlor zur Verfügung. 20 mg/l Cyanursäure binden etwa 40 – 45 %, danach flacht die Kurve langsam ab. Ab einem Cyanursäuregehalt von über 50 mg/l werden etwa 55 - 60 % des Chlors an die Cyanursäure gebunden. Noch höhere Cyanursäure-Werte beeinflussen das Ergebnis kaum noch. Folgendes Diagramm veranschaulicht die Gegebenheiten:



In Kombination mit einem zu hohen pH-Wert ergeben sich dadurch teilweise wesentlich zu niedrige Werte an tatsächlich aktiv wirkendem Chlor im Schwimmbadwasser.

Gibt man z.B. eine theoretische Menge von 1,0 mg/l Chlor in Poolwasser das 50 mg/l Cyanursäure enthält und beispielsweise einen pH-Wert von 7.4 aufweist, werden in diesem Wasser etwa 55 – 60 % der Zugabemenge an die Cyanursäure gebunden und aus den restlichen 40 – 45 % (0,4 – 0,45 mg/l) entstehen durch den erhöhten pH-Wert nur noch etwa 55 – 60 % HOCl. Der tatsächliche Anteil an freiem bzw. aktiv wirkendem Chlor liegt also nur bei etwa 0,25 mg/l.

PoolDigital stellt einen Online-Rechner zur Verfügung, mit dem sich der Anteil aktiv wirksamen Chlors und die notwendigen Dosiermengen zur Anhebung des Chlorgehaltes auf einen bestimmten Wert, annähernd berechnen lassen: [Online-Rechner](#).

Gebundenes Chlor, Chloramine, Schwimmbadgeruch

Als gebundenes Chlor (Chloramine) bezeichnet man verbrauchtes Chlor, das nach der eigentlichen Desinfektion (Oxidation) im Wasser verbleibt und dort (vorwiegend mit Harnstoffen) chemische Verbindungen (Mono-, Di- und TriChloramin) eingeht. Gebundenes Chlor ist das, was in einem Schwimmbad den typischen "Schwimmbadgeruch" verursacht und hauptsächlich für Haut- und Augenreizungen verantwortlich ist.

Freies, noch "unverbrauchtes" Chlor ist selbst in höheren Konzentrationen kaum über den Geruch zu erfassen. Augenrötungen und typischer "Chlorgeruch" resultieren also von einem zu hohen Gehalt an gebundenem Chlor und nicht von einem zu hohen Gehalt an freiem Chlor. Gebundenes Chlor baut sich nicht selbständig im Wasser ab, ein zu hoher Gehalt (ab 0,2 ppm) muss durch schockchloren oxidiert werden. Idealerweise hält man schon die Bildung von Chloraminen, durch einen dauerhaft ausreichend hohen Wert an freiem Chlor, weitestgehend gering.

Chloramine lassen sich nicht wie normale Verunreinigungen im Wasser oxidieren, sondern erfordern einen deutlichen Überschuss (etwa die 6-8-fache Konzentration) an wirksamem, freiem Chlor damit sie reagieren und zu harmlosen Stickstoffverbindungen oxidiert werden können (Schockchlorung). Um beispielsweise 0,5 ppm gebundenes Chlor im Wasser zu oxidieren, wäre mindestens die Zugabemenge für einen Wert an freiem Chlor von 3 – 4 ppm notwendig. Berücksichtigen muss man allerdings, dass es sich um 3 – 4 ppm aktiv wirksames Chlor handeln muss. Abhängig von pH-Wert und evtl. vorhandener Cyanursäure müsste die reelle Zugabemenge also u.U. noch nach oben korrigiert werden. Bei diesem Beispiel würde also das Anheben des Gehaltes an freiem Chlor auf 3,0 ppm, bei einem pH-Wert von 7.4 und einem angenommenen Cyanursäuregehalt von 20 mg/l, bei weitem keinen ausreichenden Effekt auf den Abbau von Chloraminen haben.

Um die Bildung von Chloraminen so gering wie möglich zu halten, sollte man von vornherein darauf achten, dass sich zu keinem Zeitpunkt der Gehalt an freiem Chlor im Wasser übermäßig reduziert und bei Wassertemperaturen bis 25 °C nie unter 0,4 – 0,6 ppm bzw. bei höheren Wassertemperaturen (30 °C) nicht unter 0,7 – 1,0 ppm fällt (bezogen auf einen pH-Wert von 7.0 und Cyanursäure-freies Wasser).

pH-Wert und Carbonathärte

Bei der Wasserhärte unterscheidet man zwischen der Gesamthärte und der Carbonathärte. Für den Pool ist hauptsächlich die Carbonathärte interessant. Für beide Messwerte gibt es im Aquaristikbereich Titrationstests (Tropfentests) bzw. die Carbonathärte (auch KH, Alkalinität, temporäre Härte oder TAC genannt) können auch schon einfache Photometer messen. Die Carbonathärte dient als "Puffer" für den pH-Wert. Eine hohe Carbonathärte erfordert also eine große Menge an Stellmittel, um den pH-Wert in die eine oder andere Richtung zu bewegen, eine sehr niedrige Carbonathärte erfordert nur eine sehr geringe Menge an Stellmittel, um eine Änderung des pH-Wertes zu erreichen. Die typischen Dosierangaben von pH-Hebern oder Senkern beziehen sich auf eine durchschnittlich angenommene Carbonathärte von 15°KH (~270 ppm) und die tatsächlich benötigten Mengen können somit bei jedem Becken stark variieren.

Die Carbonathärte wird im Schwimmbad mit jeder pH- (minus) Dosierung reduziert und sinkt innerhalb weniger Wochen bis auf einen Wert von 0, sollte das Schwimmbad nicht regelmäßig mit ausreichend Frischwasser mit mittlerer bis hoher Carbonathärte versorgt werden (durch Rückspülen und entsprechendes Nachfüllen) oder die Carbonathärte auf andere Weise angehoben werden. Zum Anheben der Carbonathärte eignet sich reines Natriumhydrogencarbonat, das der Hauptbestandteil in gängigen Alkalinitätshebern ist.

Notwendige Dosiermenge: 30 g/m³ Natriumhydrogencarbonat erhöhen die Carbonathärte um 1°KH (17,8 ppm).

Eine Mindest-Carbonathärte von 2° KH (36 ppm) sollte nicht unterschritten werden.

Warum die Carbonathärte im Poolwasser beachtet werden muss

1. Instabiler pH-Wert

Bei einer zu niedrigen Carbonathärte wird der pH-Wert instabil. Bereits kleinste Mengen pH-Minus oder auch größere Mengen Regenwasser können im schlechtesten Fall zu einem Säuresturz (schlagartiges Absinken des pH-Wertes bis in einen sehr niedrigen Bereich) führen. Auch andere Einflüsse wie die reine Benutzung des Beckens selbst, kann zu deutlichen Schwankungen im pH-Wert führen, die bei Dosieranlagen in übermäßigen Dosierungen resultieren können.

2. Beeinflussung der pH/Redox/Chlor-Elektroden bei dauerhaft zu niedriger Carbonathärte

Durch das Diaphragma der Elektroden findet ein definierter Austausch an H_3O^+ Ionen zwischen dem Schwimmbadwasser und dem Gel-Elektrolyt im Inneren der Sonde statt. Bei zu niedriger Carbonathärte ist dieser Austausch gestört und H_3O^+ Ionen können in die Sonde eintreten. Dies führt u.U. zu einer Polarisierung der Referenzelektrode und somit zu einer Verschiebung des Messwertes.

3. Messwertabweichungen zwischen PhenolRed Indikator und pH-Elektroden

Bei wesentlich zu geringer Carbonathärte neigt der normale Phenol-Red Indikator dazu, einen fehlerhaften pH-Wert zu erfassen. Daraus können Messwertabweichungen im Bereich von 0,2 – 0,5 pH Einheiten zwischen einem Sondenmesswert und dem PhenolRed Indikator resultieren. Eine funktionsfähige und korrekt kalibrierte pH-Elektrode wird hier immer den zuverlässigeren Messwert liefern!