

JUMO



Messung der Redoxspannung



Ulrich Braun

Messung der Redoxspannung

Ulrich Braun

Bemerkung

Diese Broschüre wurde nach bestem Wissen und Gewissen erstellt. Für mögliche Irrtümer übernehmen wir keine Gewähr. Maßgebend sind in jedem Fall die Betriebsanleitungen zu den entsprechenden Geräten.

Vorwort

Neben dem pH-Wert ist die Redoxspannung eine der häufigsten Messgrößen in industriellen und kommunalen Abwasseranlagen sowie in Trink- und Badewasser-Überwachungseinrichtungen.

Die grundlegenden elektrochemischen Zusammenhänge und typische Anwendungen will dieses Kapitel in allgemein verständlicher Form darstellen. Außerdem werden Hinweise auf den Stand der Technik bei den Messumformern/Reglern und Sensoren für diese Messgröße gegeben.

Wir bemühen uns, diese Informationen zur Redoxspannungsmessung stets auf dem neuesten Stand zu halten und rufen die Leserschaft dazu auf, rege an einem Erfahrungs- und Wissensaustausch mitzuarbeiten. Gerne nehmen wir Ihre Anregungen und Diskussionsbeiträge entgegen.

Fulda, im April 2012

Ulrich Braun



JUMO GmbH & Co. KG

Moltkestraße 13 - 31

36039 Fulda, Germany

Telefon: +49 661 6003-714

Telefax: +49 661 6003-605

E-Mail: analysenmesstechnik@jumo.net

Internet: www.jumo.net

Nachdruck mit Quellennachweis gestattet!

Teilenummer: 00373848

Buchnummer: FAS 615

Druckdatum: 2012-04

1	Einleitung	7
1.1	Begriffsbestimmung Oxidation - Reduktion - Redox-Reaktion	7
2	Grundlagen	9
2.1	Entstehung der Spannung	9
2.2	Gleichungen	13
3	Messtechnik	15
3.1	Armaturen	15
3.1.1	Eintaucharmaturen	15
3.1.2	Durchflussarmaturen	17
3.1.3	Wechselarmaturen	18
3.2	Elektroden	20
3.3	Messleitung	21
3.4	Messumformer	21
3.5	Inbetriebnahme der Messung	22
3.6	Fehlerursachen	23
3.6.1	Fehler Bezugselektrode	23
3.6.2	Kalibrierung	23
3.6.3	Negative Einflüsse auf die Messung	24
3.7	Digitale pH-/Redox-Sensoren	25
4	Anwendungen	27
4.1	Cyanid-Entgiftung	27
4.2	Chromat-Reduktion	29
4.3	Nitritoxidation	30
4.4	Schwimmbadbeckenwasser-Überwachung	32
5	Qualitätssicherung	33
5.1	EU-Richtlinien	33
6	Quellenangabe	35

1.1 Begriffsbestimmung Oxidation - Reduktion - Redox-Reaktion

Ein früher zunächst nur sehr schwer zu erklärender Vorgang war das Phänomen der Verbrennung. Dabei nahm man an, dass jeder brennbare Stoff einen „Feuerstoff“ (Phlogiston) enthalte und dieser bei der Verbrennung freigesetzt wird. Erst Mitte des 18. Jahrhunderts erkannte der französische Chemiker Lavoisier, dass bei der Verbrennung Sauerstoff verbraucht wurde. Er nannte diesen Vorgang Oxidation und übertrug diesen Namen auf alle Vorgänge, bei denen ein Stoff mit Sauerstoff reagierte. Die Rückführung des entstandenen Metalloxids in seinen ursprünglichen Zustand und später auch die Abspaltung von Sauerstoff bei einer chemischen Reaktion wurde als Reduktion bezeichnet. Die Reduktion war somit der gegenteilige Vorgang des Begriffes Oxidation. Auch viele andere Reaktionen der Chemie unterscheiden sich äußerlich nicht von der Verbrennung, aber an ihnen ist kein Sauerstoff beteiligt.

Beispiele hierfür sind:

- Reaktion von erhitztem Natrium mit Chlor
- Reaktion von Wasserstoff mit Chlor
- Reaktion von Schwefel mit Chlor

Aus diesem Grund und auf Grundlagen der neuen Untersuchungsmethoden begann man den Begriffen Oxidation und Reduktion einen neuen Sinn zu geben. Betrachtet man die Vorgänge näher, die sich bei der Verbrennung von Natrium in Chlor abspielen, erkennt man, dass das Metallatom sein Außenelektron abgibt und zu einem positiv geladenen Ion (Kation) wird. Das freigewordene Elektron wird vom Chloratom aufgenommen, das dadurch zu einem negativ geladenen Ion (Anion) wird.

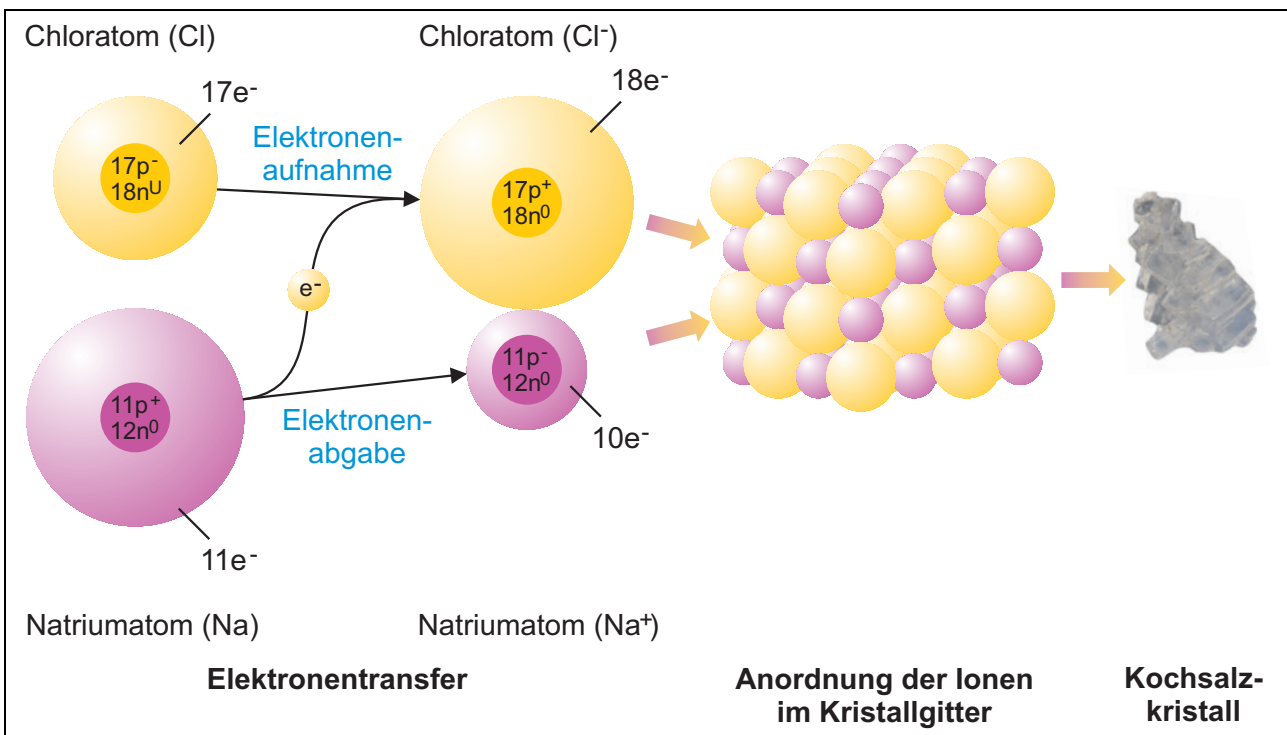


Abbildung 1: Bildung Kochsalz

Die Ursache hierfür liegt in der so genannten Oktett-Regel. Diese besagt, dass viele Atome Moleküle oder Ionen bilden, bei denen die Anzahl der Elektronen auf der äußeren Schale der eines Edelgases entspricht. Ihr kennzeichnendes Merkmal ist, dass die äußerste Schale komplett mit acht Außenelektronen besetzt ist. Diese so genannte Edelgaskonfiguration stellt eine stabile

1 Einleitung

Konfiguration dar. Die meisten Edelgase gehen aus diesem Grund keine oder nur sehr schwer chemischen Reaktionen mit anderen Stoffen ein.

Grundsätzlich geben Metalle bei Redoxreaktionen Elektronen ab, welche ein Reaktionspartner aufnimmt. Bei der Reaktion von Wasserstoff mit Chlor findet zwar keine Abgabe von Elektronen statt, stattdessen wird eine Atombindung gebildet. Dabei wird das Chloratom stärker an das Wasserstoffatom gezogen. Aufgrund dieser Tatsache hat man für diesen Vorgang, bei dem einem Atom, Ion oder Molekül Elektronen entzogen werden, diesen Vorgang als Oxidation bezeichnet.

Oxidation = Elektronenabgabe

Da aber Elektronen nie allein in einem System vorkommen können, ist immer ein Partner dabei, der diese Elektronen aufnimmt. Im Falle der Reaktion des Natriums ist es das Chloratom. Diesen Vorgang, eine Aufnahme von Elektronen bezeichnet man als Reduktion.

Reduktion = Elektronenaufnahme

Diese Vorgänge sind immer miteinander gekoppelt. Bei jeder Redox-Reaktion muss die Anzahl der abgegebenen Elektroden gleich der aufgenommenen Elektronen sein. Man spricht daher auch von einer Elektronenübertragung.

Redox-Reaktion = Elektronenübertragung

Für das oben aufgeführte Beispiel kann man auch sagen, dass das Natrium oxidiert, und dass das Chlor reduziert worden ist.



Andere typische Beispiele von Redox-Reaktionen sind

- Auflösen von Metallen in Säure
- Oxidation von Eisen-(II) zu Eisen-(III) durch Kaliumpermanganat (KMnO_4)
- Oxidation von schwefliger Säure (H_2SO_3) zu Schwefelsäure (H_2SO_4) durch KMnO_4

2.1 Entstehung der Spannung

Substanzen, die anderen Stoffen Elektronen wegnehmen können (sie oxidieren können), werden als Oxidationsmittel bezeichnet. Es sind also nicht nur Stoffe, die leicht Sauerstoff abgeben können, z. B. Wasserstoffperoxid oder Kaliumpermanganat, sondern alle Stoffe, die in der Lage sind Elektronen aufzunehmen. Auf der anderen Seite sind alle Stoffe, denen leicht Elektronen entzogen werden können, als Reduktionsmittel zu bezeichnen.

Am Ende des vorigen Kapitels haben wir bereits einige Vorgänge kennengelernt, die durch Redox-Reaktionen hervorgerufen werden. Aber auch die bekannten Erscheinungen

- Rosten von Eisen oder
- Grünspanbildung bei Kupferdächern

beruhen auf Redox-Reaktionen.

In der Technik von großer Bedeutung ist die Reduktion von Metalloxiden mit unedlen Metallen. Ein Beispiel für solch eine Reaktion ist der Hochofenprozess für die Stahlgewinnung. Dabei kommt es zu einer Redox-Reaktion zwischen den Eisenoxid-Erzen und der zugefügten Kohle als Reduktionsmittel.

Bei den Verdrängungsreaktionen fällt auf, dass man die Stärke von Oxidations- und Reduktionsmitteln leicht in einer „Redoxreihe“ festlegen kann. Dies erreicht man durch einen Vergleich ihrer Redoxpotenziale. Anhand dieser Redoxreihe kann man den oxidierenden oder reduzierenden Charakter einer Spezies ablesen.



Reduktionspotenzial nimmt zu	Metall	Normalpotenzial in Volt	Redoxsystem	Oxidationspotenzial nimmt zu
	Lithium	-3,05	Li ⇌ Li ⁺ + e ⁻	
	Kalium	-2,92	K ⇌ K ⁺ + e ⁻	
	Calcium	-2,76	Ca ⇌ Ca ²⁺ + 2 e ⁻	
	Natrium	-2,71	Na ⇌ Na ⁺ + e ⁻	
	Magnesium	-2,34	Mg ⇌ Mg ²⁺ + 2 e ⁻	
	Aluminium	-1,67	Al ⇌ Al ³⁺ + 3 e ⁻	
	Mangan	-1,05	Mn ⇌ Mn ²⁺ + 2 e ⁻	
	Zink	-0,76	Zn ⇌ Zn ²⁺ + 2 e ⁻	
	Chrom	-0,56	Cr ⇌ Cr ³⁺ + 3 e ⁻	
	Eisen	-0,44	Fe ⇌ Fe ²⁺ + 2 e ⁻	
	Kobalt	-0,28	Co ⇌ Co ²⁺ + 2 e ⁻	
	Nickel	-0,23	Ni ⇌ Ni ²⁺ + 2 e ⁻	
	Zinn	-0,14	Sn ⇌ Sn ²⁺ + 2 e ⁻	
	Blei	-0,12	Pb ⇌ Pb ²⁺ + 2 e ⁻	
	Wasserstoff	0,00	1/2H₂ ⇌ H⁺ + e⁻	
	Kupfer	+0,35	Cu ⇌ Cu ²⁺ + 2 e ⁻	
	Silber	+0,80	Ag ⇌ Ag ⁺ + e ⁻	
	Quecksilber	+0,85	Hg ⇌ Hg ²⁺ + 2 e ⁻	
	Platin	+1,2	Pt ⇌ Pt ²⁺ + 2 e ⁻	
Gold	+1,36	Au ⇌ Au ³⁺ + 3 e ⁻		

Tabelle 1: Elektrochemische Spannungsreihe

2 Grundlagen

Folgende Bedeutungen können wir aus dieser Reihe entnehmen:

- auf der linken Seite steht die reduzierte Form
- auf der rechten Seite die oxidierte Form und die Anzahl der abgegebenen Elektronen
- von oben nach unten nimmt das Oxidationspotenzial zu, d. h. es wird immer schwerer die Elektronen abzugeben

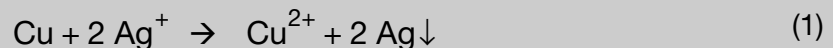
Li ist das Reduktionsmittel (reduzierte Form), das oxidiert werden kann und Li^+ das Oxidationsmittel (oxidierte Form), das reduziert werden kann.

Jedes Metall verdrängt das in der Reihe über ihm stehende Metall aus seiner Salzlösung. Häufig spricht man von edlen und unedlen Metallen. Die edlen, chemisch nur schwer angreifbaren Metalle stehen unten in der Spannungsreihe: Silber (Ag), Gold (Au), Platin (Pt).

Dementsprechend sind an der Spitze die unedlen Metalle angesiedelt: Natrium (Na), Kalium (K), Magnesium (Mg).

Die Ursache für das Entstehen dieser Redox-Spannung ist also im unterschiedlichen Verhalten der Metalle zu sehen. Ob jetzt ein Metall als Oxidations- oder als Reduktionsmittel wirkt, ist sehr stark vom Reaktionspartner abhängig. Als Beispiel soll die Reaktion von Kupfer (Cu) mit Silber (Ag) näher betrachtet werden.

Reaktion Cu/Ag:



In dieser Gleichung wirkt Kupfer gegenüber Silber als Reduktionsmittel und es ändern sich die Oxidationsstufen der eingesetzten Metalle. Dabei ändert sich die Oxidationsstufe des Kupfers von 0 auf +2. Das Silber ändert sich von +1 auf 0. Kupfer gibt also Elektronen ab, die vom Silber aufgenommen werden.

Ein weiteres Beispiel eines Kupfer-Zink-Elementes zeigt ein anderes Verhalten.



In diesem Fall nimmt das Kupfer Elektronen vom Zink auf und wirkt somit als Oxidationsmittel.

Das Kupfer ändert hier seine Oxidationsstufe von +2 auf 0, während das Zink seine von 0 auf +2 ändert und in Lösung geht.

Den Übergang in eine andere Oxidationsstufe kann man quantitativ und qualitativ erfassen. Für die oben beschriebenen Reaktionen heißt das: Das Bestreben des Kupfers in den Ionenzustand zu gehen, hängt in hohem Maße von der Konzentration des Kupfers in der Lösung ab. Je höher die Konzentration an Kupferionen in der Lösung, desto schwieriger wird es für das Kupfer in Lösung zu gehen. Für die Messung der Spannungen werden üblicherweise Lösungen mit einer Konzentration von 1 mol/l verwendet. Der Aufbau einer solchen Messzelle aus einem Metall und seiner entsprechenden Salzlösung nennt man Halbelement (Abbildung 2).

Um die Spannung zu messen, werden zwei Halbelemente zu einem Element zusammengeschlossen. Die zwischen den Metallstäben auftretende Spannung wird als Maß, für das Bestreben eines Stoffes in Lösung zu gehen, herangezogen. Eine aus zwei Halbelementen zusammengesetzte Zelle

wird auch galvanische Zelle genannt. Dabei wird chemische Energie (in Form der Salzlösungen) in elektrische Energie (Gleichspannung) umgewandelt.

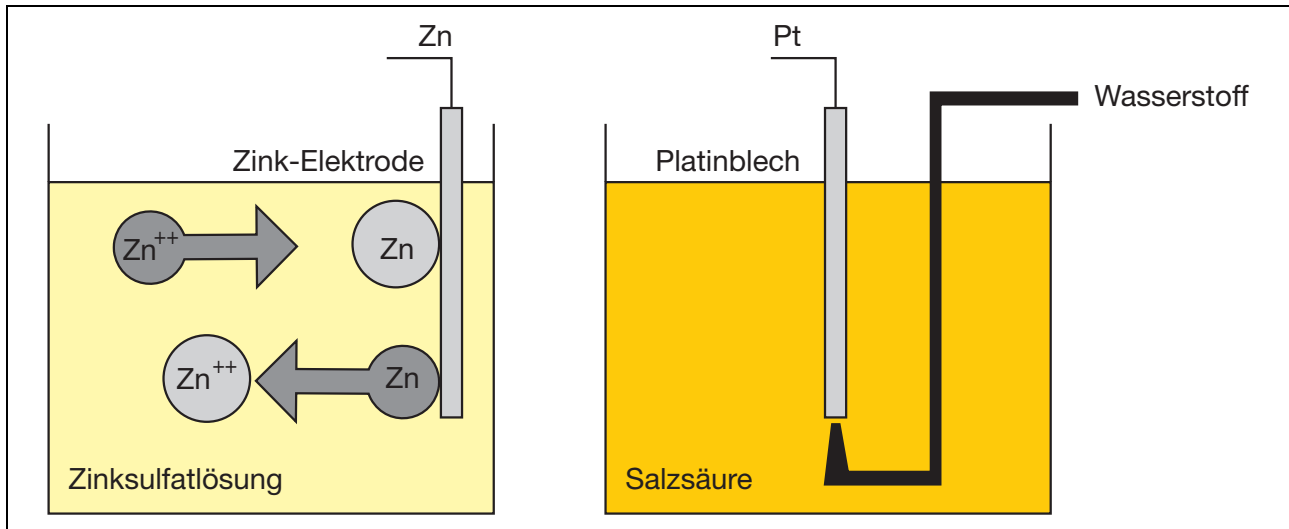


Abbildung 2: Halbelement (links) und Normal-Wasserstoff-Elektrode (rechts)

Die bekannteste galvanische Zelle ist die Taschenlampenbatterie. In ihr wird aus einem Zink-Manganoxid/Kohle-Element die Spannung von 1,5 V erzeugt. Im allgemeinen wird dieses Element daher auch als „Zink-Kohle-Batterie“ bezeichnet. In Abbildung 3 ist der schematische Aufbau der Batterie dargestellt.

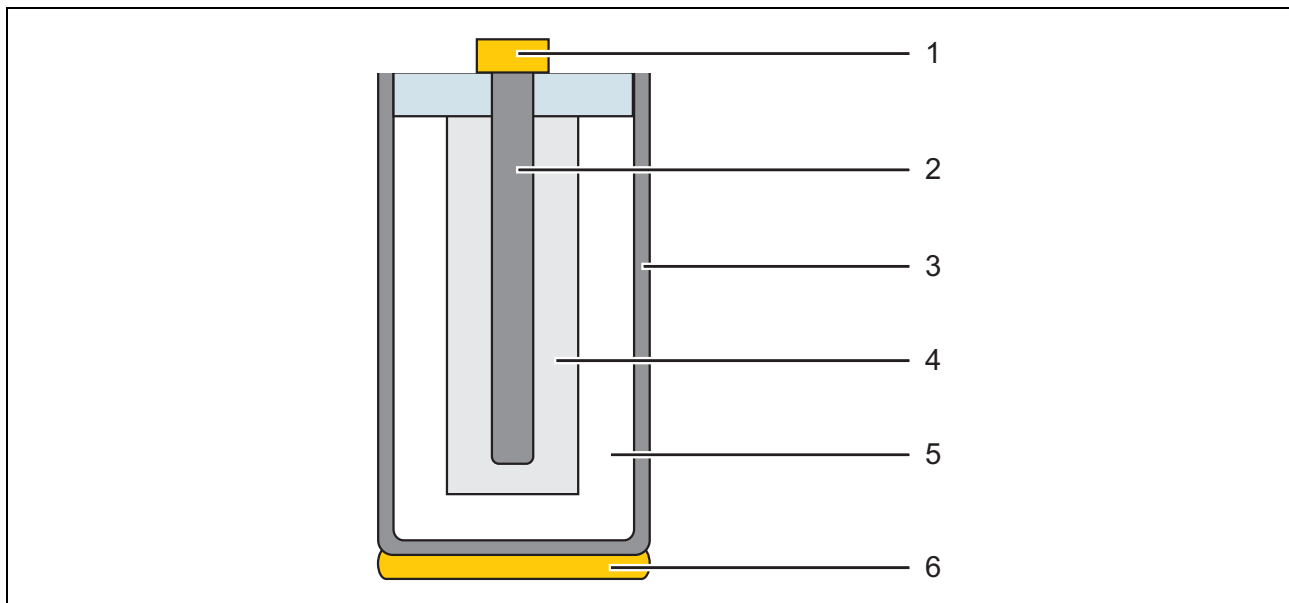


Abbildung 3: Zink-Kohle-Batterie

- | | | | |
|---|--|---|---------------------|
| 1 | Metallkappe (+) | 2 | Kohlestab (Kathode) |
| 3 | Zinkbecher (Anode) | 4 | Mangan(IV)oxid |
| 5 | mit Ammoniumchlorid getränkte Pappe (Elektrolyt) | 6 | Metallboden (-) |

2 Grundlagen

Für wissenschaftliche Arbeiten hat sich als zweites Halbelement die Normal-Wasserstoff-Elektrode (NWE) durchgesetzt. Alles was bisher über Metalle gesagt worden ist, trifft auch für den Wasserstoff zu. Das Potenzial (Spannung) wurde willkürlich für die NWE gleich Null gesetzt und ist der Referenzpunkt für die Ermittlung der Spannungswerte. Die so erhaltenen Spannungen werden als Standard- oder Normalpotenziale bezeichnet. Die Spannungen sind umso höher, je weiter die beiden Normalpotenziale auseinanderliegen. Alle Metalle, die in der Reihe über dem Wasserstoff stehen, verdrängen diesen aus verdünnten Säuren. So löst sich ein Zinkblech in einer verdünnten Salzsäurelösung unter Wasserstoffbildung auf. Wiederholt man den gleichen Versuch mit einem Kupferblech passiert nichts, weil Kupfer in der Reihe unter dem Wasserstoff steht und daher keine Elektronen an diesen abgeben kann. Da die Handhabung einer NWE für industrielle Anwendungen nicht geeignet ist, wird in der industriellen Messtechnik auf andere Bezugssysteme zurückgegriffen. Als ein Standard hat sich hierbei die Silber-Silberchlorid-Bezugselektrode (Ag/AgCl) etabliert (Abbildung 4).



Abbildung 4: Bezugselektrode

2.2 Gleichungen

Zahlenmäßig zu erfassen, ist dies über die aus der pH-Messung bekannte Nernst-Gleichung:

$$\Delta E = E_0 - \frac{RT}{nF} \cdot \ln K \quad (3)$$

Bei 25 °C erhält man mit dem Zehnerlogarithmus:

$$\Delta E = E_0 - \frac{0,059}{n} \cdot \lg K \quad K = \frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]} \quad (4)$$

K = Gleichgewichtskonstante der Reaktion

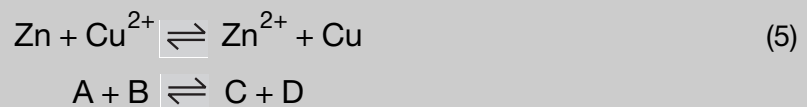
n = Anzahl der Elektronen

Mit Hilfe der Nernst-Gleichung kann nun rechnerisch der Wert bei unterschiedlichen Konzentrationen¹ ermittelt werden. Der Temperatureinfluss auf das Redoxpotenzial ergibt sich aus der Nernst-Gleichung. Zusätzlich kann die Gleichgewichtslage einer Redoxreaktion durch den pH-Wert beeinflusst werden. Zusammen mit dem Redoxpotenzial gibt man daher noch Temperatur und pH-Wert an.

Beispiel

Galvanisches Zn/Cu-Element, c = 1 mol/l für beide Lösungen

Reaktionsgleichung:



Die Konzentration von festen Stoffen ist unveränderlich und wird gleich 1 gesetzt. Zn und Cu entfallen. Dadurch ergibt sich für die obige Gleichung folgende Formel:

$$\Delta E = E_0 - \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{[\text{Zn}^{2+}] \cdot [\text{Cu}]}{[\text{Zn}] \cdot [\text{Cu}^{2+}]} \rightleftharpoons \Delta E = E_0 - \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{c_{\text{Zn}^{2+}}}{c_{\text{Cu}^{2+}}} \quad (6)$$

$$\Delta E = E_0 - \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{1}{1} \rightleftharpoons \Delta E = 1,10\text{V} - \frac{0,059}{2} \cdot 0 = 1,10\text{V}$$

Ändert man jetzt die Konzentration der Kupfersulfatlösung auf einen Wert von c = 0,01 mol/l, ändert sich der Wert für das erhaltene Normalpotenzial wie folgt:

¹ Statt der Aktivität der Komponenten wurde hier näherungsweise die Konzentration verwendet.

2 Grundlagen

$$\Delta E = 1,10V - \frac{0,059}{2} \cdot \lg \frac{1}{0,01} \quad (7)$$

$$\Delta E = 1,10V - \frac{0,059}{2} \cdot \lg 100$$

$$\Delta E = 1,10V - 0,059 = 1,04V$$

Die Spannung ist kleiner geworden. Die Reaktion hat nicht mehr die gleich große Triebkraft wie zu Anfang mit der konzentrierten Lösung. Hieraus ist aber ersichtlich, dass man mit Hilfe der Normalpotenziale und der Konzentration der beteiligten Lösungen die Spannung des jeweiligen Redoxsystems auch rechnerisch ermitteln kann. Die hierbei erzeugte Spannung bezeichnet man auch als elektromotorische Kraft (EMK).

Die einzelnen Bestandteile, die zur ordnungsgemäßen Funktion einer Redox-Messung benötigt werden, sollen im Folgenden ausführlicher vorgestellt werden.

3.1 Armaturen

Elektrochemische Sensoren sind empfindliche Messgeräte. Um diese zum einen optimal in den Prozess einbinden zu können und zum anderen vor mechanischer Beschädigung zu schützen, ist der Einsatz von entsprechenden Armaturen notwendig. Durch optionale Zubehörteile wird zudem verhindert, dass die Sensoren bei abgelassenem Tank „trocken stehen“ und der Sensor zerstört wird. Andererseits sollte eine möglichst „trockene“ Entnahme des Sensors zur Prüfung, Reinigung und Kalibrierung möglich sein. Deshalb sind in der Förderleitung Absperrventile und eine passende Rohrleitungsführung vorzusehen. Bei Leitungen mit höherem Druck müssen die Sensoren vor Druckschlägen (Pumpenlauf oder Ventilabschaltungen) geschützt werden. Elektrochemische Sensoren sind optimaler Weise drucklos in einem Bypass zu montieren. Armaturen für einen Sensor sind zum Einsatz von pH- und Redox-Einstabmessketten geeignet. Es lassen sich typischerweise drei Arten von Armaturen unterscheiden:

- Eintaucharmaturen
- Durchflussarmaturen und
- Wechselarmaturen

3.1.1 Eintaucharmaturen

Eintauch-Armaturen ermöglichen nicht nur eine Messung an der Oberfläche der Flüssigkeit, sondern auch in der Tiefe. Diverse Befestigungselemente und Zubehörteile ermöglichen die Montage an fast allen Behältern. Gebräuchlicher Weise werden die Eintaucharmaturen aus Polypropylen (PP) gefertigt und in Eintauchlängen bis 2000 mm geliefert. Es stehen für besondere Zwecke aber auch andere Materialien (z. B. Edelstahl 1.4404) zur Verfügung. Enthält das Prozessmedium verschmutzende und verblockende Inhaltsstoffe, die die Sensorspitze und das Diaphragma des Sensors verblocken, so ist von Zeit zu Zeit eine Sensorreinigung erforderlich. Um diese Reinigung automatisiert durchzuführen, können Eintaucharmaturen mit einer Sprühreinigung ausgestattet werden (Abbildung 5). Dazu wird über eine Zuleitung das gewünschte Reinigungsmittel (z. B. Wasser, verdünnte Salzsäure) oder Luft druckbeaufschlagt über eine Reinigungsdüse an die Sensorspitze geführt. Die Reinigung findet direkt im Prozess statt. Die Reinigungsflüssigkeit wird folglich in den Prozess eingeblasen. Er ist hierbei zu berücksichtigen, dass der Prozess durch das Reinigungsmittel verunreinigt wird. Diese Art der Reinigung ist in Wasser- und Abwasseranwendungen eher unbedenklich, verhindert jedoch den Einsatz in hygienischen Anwendungen. Zudem ist die Reinigungswirkung per se begrenzt.

3 Messtechnik



Abbildung 5: Eintaucharmatur Typ 202821 mit integrierten Sprühreinigungsdüsen

2

Wird der Behälter oder Tank diskontinuierlich betrieben, so muss sichergestellt werden, dass die Sonde nach dem Entleeren nicht trocken steht. Zu diesem Zweck können Eintaucharmaturen mit einer sogenannten Nasshalteschale ausgerüstet werden. Diese wird am unteren Ende der Armatur (Abbildung 6) mittig befestigt und funktioniert nach dem Prinzip einer Schaukel. Die Schale besitzt an einer Seite einen Schwimmkörper. Ist der Behälter mit Flüssigkeit gefüllt, bewirkt der Auftrieb des Schwimmers, dass die Nasshalteschale sich vom Sensor wegdreht (Abbildung 6, links). Beim Entleeren des Behälters hingegen schwingt die Nasshalteschale zurück und stülpt sich über die Sensorspitze. Die verbliebene Restflüssigkeit in der Schale verhindert in diesem Fall das Austrocknen des Sensors (Abbildung 6, rechts).

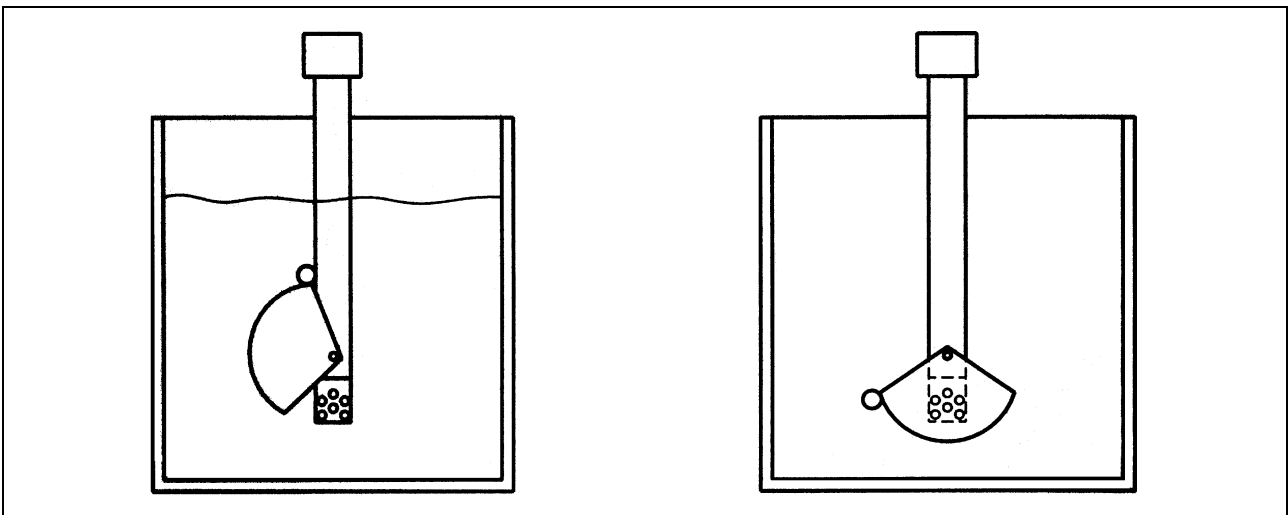


Abbildung 6: Einsatz einer Nasshalteschale bei gefülltem Behälter (links) und bei entleertem Behälter (rechts)

3.1.2 Durchflussarmaturen

Durchflussarmaturen ermöglichen die Messung direkt in Rohrleitungen oder im Bypass dieser Leitungen. Sie schützen die eingebauten Sensoren vor Bruch und sorgen durch Ihre spezielle Bauform für eine korrekte Anströmung des Sensors zur Vermeidung von Messfehlern. Sie sind für den Einbau von drei Messsensoren (Abbildung 7, links) oder einem Messsensor (Abbildung 7, rechts) erhältlich. Durch sofortiges Reagieren des Sensors auf Messwertänderungen im Medium werden die Totzeiten in der Regelstrecke gering gehalten. Bei Armaturen ohne eigenem Durchflussgefäß muss bauseits sichergestellt werden, dass der Sensor nicht „trocken steht“ (Einbaubeispiel siehe Abbildung 8).

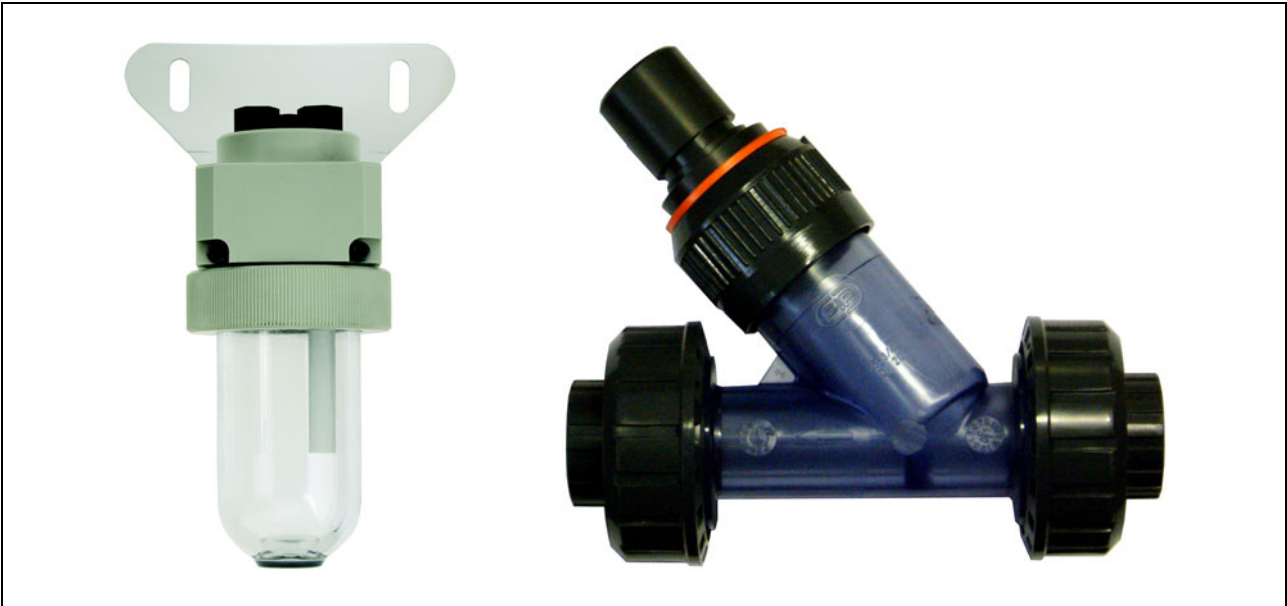


Abbildung 7: Durchflussarmatur Typ 202810/03 mit durchsichtigem Schauglas für den Einsatz von bis zu drei Sensoren (links)

Ein syphonartiger Aufbau stellt sicher, dass die Sensoren auch bei Unterbrechung des Durchflusses nicht trocken stehen (links)

und Schrägsitzarmatur Typ 202810/01 für einen Sensor (rechts)



Abbildung 8: Einbaubeispiel Schrägsitzarmatur Typ 202810/01

3 Messtechnik

3.1.3 Wechselarmaturen

Für Anwendungen, die keine Unterbrechung des Mediumflusses erlauben, ist der Einsatz von Wechselarmaturen sinnvoll. Diese fungieren als „Schleuse“ und ermöglichen das Herausnehmen der Sensoren aus dem Medium zwecks Reinigung, Kalibrierung oder Sensorwechsel unter Prozessbedingungen, ohne durch Absperrventile den Mediumfluss zu unterbrechen. Auch ist ein seitlicher Einbau in einen Behälter möglich, welcher dann eine Sensorentnahme ohne vorherige Behälterentleerung erlaubt. Wechselarmaturen können manuell oder pneumatisch betrieben werden. Zur optimalen Anbindung an den Prozess stehen dem Anwender unterschiedliche Materialien und Anschlussvarianten zur Verfügung. Einige Varianten bieten zudem eine mechanische Sicherungseinrichtung, die das Einfahren des Tauchrohres der Armatur in den Prozess verhindert, sobald kein Sensor eingebaut ist. Dies schützt den Bediener vor unbeabsichtigtem Kontakt mit dem Messmedium.



Abbildung 9: JUMO Manuelle Wechselarmatur Typ 202822 (links) und JUMO pneumatische Wechselarmatur Typ 202823 mit integrierter Spülkammer und Einfahrsperrung bei eingebautem Sensor (rechts)

- | | | | |
|---|---------------------------------|---|----------------------------------|
| 1 | Antriebseinheit mit Anschlüssen | 2 | Spülanschlüsse „IN“ |
| 3 | Spülanschluss „OUT“ | 4 | Tauchrohr (in Position „Messen“) |

Im Gegensatz zur manuellen Wechselarmatur (Abbildung 9, links) lässt sich mit einer pneumatisch betriebenen Wechselarmatur (Abbildung 9, rechts) mit integrierter Spülkammer die Reinigung des Sensors automatisieren. Zum Einsatz kommt diese Art von Armatur bei anspruchsvollen Prozessen, bei denen der Sensor besonderen Belastungen ausgesetzt ist und innerhalb kürzester Zeit verschmutzt (z. B. Messung in der Rauchgaswäsche, wo Feststoffpartikel am Sensor anbacken).

Der Sensor ist (wie auch bei der manuellen Version) in einem beweglichen Tauchrohr (4) fixiert. Um ihn in den Prozess zu fahren, wird über Pneumatikanschlüsse der Antriebseinheit (1) der Armatur

3 Messtechnik

3.2 Elektroden

Metallelektroden bestehen aus einem Glas- oder Kunststoffschaft, an dessen unterem Ende ein Metallstück bestimmter Form eingeschmolzen ist (Pt-Kuppe, Pt- oder Au-Stift). In Verbindung mit einer Bezugs elektrode entsteht eine komplette Messkette.

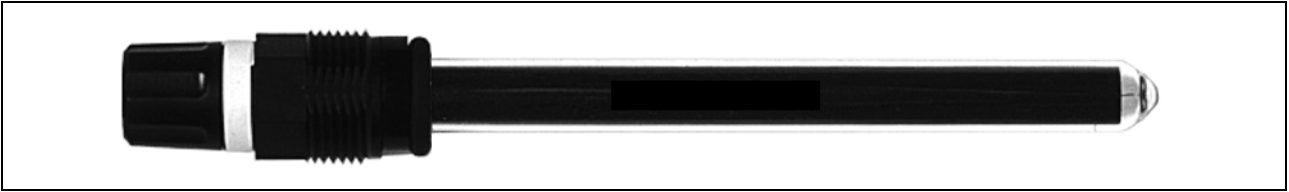


Abbildung 11: Platin-Metallelektrode

Die **Bezugselektrode** hat die Aufgabe, bei potenziometrischen Messungen ein konstantes Potenzial zu liefern, gegen welches das Potenzial der Metallelektrode gemessen wird. Sie besteht aus einem Glas- oder Kunststoffschaft, der mit dem Bezugselektrolyten (häufig 3 molare bzw. gesättigte Kaliumchloridlösung flüssig oder geliert oder mit einem Kaliumchlorid-Festelektrolyt) gefüllt und mit einem Ableitsystem versehen ist. Ein Diaphragma (Keramik, Glasseide oder PTFE) in der Schaftwand, stellt die leitende Verbindung zwischen dem Elektrolyten und dem Messmedium her.



Abbildung 12: Bezugselektrode

Eine **Redox-Einstabmesskette** enthält Metall- und Bezugselektrode in einem Schaft und stellt somit eine komplette Messkette dar. Es wird nur eine Einbaustelle benötigt.



Abbildung 13: Redox-Einstabmesskette

3.3 Messleitung

Um eine einwandfreie Übertragung des Messsignals zu erhalten, werden in der pH- und Redox-Messtechnik nur spezielle Koaxialleitungen verwendet. Sie stellen die elektrische Verbindung zwischen dem Sensor und dem Messumformer her.

Die Leitungen weisen einen speziellen Aufbau auf. Zusätzlich zu einer Kupferschirmung ist eine halbleitende Schicht vorhanden. Ungeeignet sind handelsübliche Antennen- oder Computerkabel. Die Kabel dürfen nicht über Klemmen geführt werden. Außerdem ist die Kabelleitungslänge möglichst kurz zu halten – alleine schon wegen der Notwendigkeit der Messkettenkalibrierung.

Bei Leitungslängen > 15 m wird der Einsatz eines Impedanzwandlers (JUMO-Typenblatt 202995) empfohlen. Dieser wird direkt auf die Elektrode aufgeschraubt und kann bei Redox-Messungen zur Stabilisierung des Signales verwendet werden. Zudem erlaubt er die fehlerfreie Messwertübertragung an einen nachgeschalteten Messumformer.

3.4 Messumformer

Regelung

Der Messumformer hat die Aufgabe, das Signal der Redox-Elektrode aufzubereiten. Im einfachsten Fall ist dies mit einem Zweidraht-Messumformer zu realisieren. Hierbei wird das Elektrodensignal in ein Signal von 4 ... 20 mA umgewandelt und kann so direkt an eine nachgeschaltete SPS weitergegeben werden. Hier wird der Redox-Wert angezeigt und geregelt.

Ist eine Anzeige vor Ort erforderlich, kommen Schalttafeleinbaugeräte zum Einsatz. Für die Montage vor Ort sind Geräte mit Vor-Ort-Gehäusen oder separate Aufbaugehäuse lieferbar.

Die meisten der heute erhältlichen Geräte sind Mikroprozessorgeräte, die individuell an die jeweilige Messstrecke angepasst werden können. Der Messbereich liegt im Bereich von ± 1200 mV. Für die Regelung einer Redox-Reaktion kommen Grenzwertregler zum Einsatz. Eine punktgenaue Dosierung der eingesetzten Chemikalien ist meist nicht erforderlich. Ein Überschwingen des Redox-Wertes ist nicht so problematisch wie bei der pH-Messung, da z. B. bei Entgiftungsreaktionen im Allgemeinen ein Überschuss des Entgiftungsmittels eingesetzt wird.

Der Einsatz eines Impedanzwandler ist normalerweise nicht notwendig. Er kann aber gerade bei großen Leitungslängen verwendet werden, um das Signal der Messung zu stabilisieren.



Abbildung 14: JUMO AQUIS 500 pH (links), JUMO ecoTRANS pH 03 (mitte) und JUMO dTRANS pH 02 (rechts)

3 Messtechnik

3.5 Inbetriebnahme der Messung

Je nach Anwendungsfall muss für die Redoxmessung auch auf die richtige Wahl der Elektrode geachtet werden. Für stark oxidierende Medien, wie z. B. die Chromatreduktion oder die Cyanidentgiftung, eignen sich Goldelektroden bzw. Einstabmessketten mit Goldstiften. Für Anwendungen im Schwimmbadbereich oder bei der Nitritoxidation kommen Elektroden mit Platin als Elektrodenmetall zum Einsatz. Ein weiteres wichtiges Kriterium stellen der Elektrolyt und das Diaphragma dar. Für Mediumstemperaturen bis 90 °C können gel-gefüllte Elektroden verwendet werden. Liegen die Temperaturen höher, empfiehlt sich der Einsatz von Flüssig-KCl-Elektroden oder der Einsatz von Einstabmessketten mit speziellem Hochtemperatur-Elektrolyten. Ist das Messmedium mit starken Verunreinigungen behaftet, werden Elektroden mit Schmutz abweisendem PTFE-Diaphragma eingesetzt. Es können aber auch Einstabmessketten mit einem festen Bezugselektrolyt und Loch- oder Ringspalt-Diaphragma verwendet werden. Hier ist eine „offene Verbindung“ zwischen Messmedium und Elektrolyt vorhanden. Besteht die Gefahr der Verblockung durch Ausfällungen oder Ähnliches nicht, kann die Elektrode mit einem Keramik-Diaphragma versehen sein.

Hat man die geeignete Elektrode ausgewählt, so ist beim Einbau der Elektrode darauf zu achten, dass das Metallteil und das Diaphragma gut in die Messlösung eintauchen, da sonst die Messung nicht funktioniert. Bei industriellen Anwendungen (z. B. Entgiftungsreaktionen) empfiehlt sich der Einsatz eines Reinigungssprühkopfes um anfallende Verunreinigungen zu entfernen.

Eine Kalibrierung zu Beginn der Messung, wie bei pH-Messungen üblich, ist nicht notwendig. Die Elektroden sind sofort einsatzbereit. Sollte sich der Messwert nur langsam einstellen, so kann die Ursache hierfür in einer Passivierung der Metalloberfläche liegen. Abhilfe kann man hier schaffen, in dem man die Elektrodenoberfläche vorbehandelt.

Hinweise hierzu enthält z. B. die DIN 38404, Teil 6:

- Entfetten und Reinigen mit Reinigungsmitteln
- Spülen mit Wasser
- Behandeln mit Salzsäure
- Spülen mit Wasser

Die weitere Vorbehandlung richtet sich nach der Höhe der zu erwartenden Redox-Spannung und nach der verwendeten Metallelektrode. Bei Einsatz von Goldelektroden ist keine weitere Vorbehandlung notwendig.

Platinelektroden werden wie folgt weiterbehandelt:

- bei Messung im oxidierenden Medium:
Spülen mit einer Ammoniak-Lösung, $w(\text{NH}_3) = 25 \%$
- bei Messung im reduzierenden Medium:
Spülen mit Eisen(II)-sulfat- oder Eisen(III)-citrat-Lösung, Spülen mit Wasser in beiden Fällen

Hat man diese Hinweise beherzigt, steht einer fehlerfreien Redoxmessung nichts mehr im Wege.

3.6 Fehlerursachen

3.6.1 Fehler Bezugselektrode

Steilheitsänderungen kommen bei Redoxelektroden nicht vor. Treten trotzdem falsche Messwerte auf, so ist meist eine verschmutzte (kontaminierte) Oberfläche der Elektrode hierfür verantwortlich. Abhilfe kann hier leicht erreicht werden, indem man die Elektrode einer Reinigung unterzieht (destilliertes Wasser, Überschleifen des Elektrodenmetalls mit feinem Scheuerpulver ohne Bleichmittel auf Chlor- oder Sauerstoffbasis).

Das Ansprechverhalten der Elektrodenmetalle Gold und Platin hängt von deren Vorgeschichte und Vorbehandlung ab. Bei einem Wechsel des Mediums mit oxidierenden Eigenschaften zu einem Medium mit reduzierenden Eigenschaften oder umgekehrt, muss ggf. eine längere Wartezeit in Kauf genommen werden, bis sich ein konstantes Potenzial einstellt. Dies gilt z. B. auch für die JUMO-Pufferlösung 468 mV.

Auch bei den vermeintlich inerten Metallen Gold und Platin kann ein oxidierendes Medium zu einer Veränderung der Oberfläche (Bildung einer Oxidschicht) führen. Platin kann in stark reduzierenden Lösungen Hydride bilden. Die Oberfläche von Redoxelektroden stellt sich erst allmählich auf ein neues Medium ein. Um diese Zeit abzukürzen, kann man die in DIN 38404, Teil 6 empfohlenen Vorbehandlungen für oxidierende bzw. reduzierende Medien einsetzen (Kapitel 3.5 „Inbetriebnahme der Messung“).

Pauschale Ratschläge können hier nicht gegeben werden. Die Vorbehandlung ist von dem vorliegenden Messmedium abhängig, ggf. muss eine geeignete Vorbehandlung durch eigene Versuche ermittelt werden. Die Vorbehandlung, die sich als beste Möglichkeit erwiesen hat, sollte dann immer in der gleichen Weise praktiziert werden.

Die beschriebenen Oberflächenphänomene an den Elektrodenmetallen können dazu führen, dass die Redoxpotenziale manchmal relativ schlecht reproduzierbar sind. Abweichungen von ± 25 mV gelten als normal. Gut reproduzierbare Ergebnisse erhält man nur in stark beschwerten Redoxsystemen mit guter Reversibilität. Der Begriff „Beschwerung“ bei Redoxsystemen findet seine Analogie in „Pufferung“ bei Säure-/Basen-Systemen. Bei maximal beschwerten Systemen gilt $c_{\text{red}} = c_{\text{ox}}$, hierzu gehören beispielsweise auch Redoxpuffer.

3.6.2 Kalibrierung

Bei einer Verschiebung der Messwerte kann man eine Ein-Punkt-Kalibrierung durchführen. Bei der Ein-Punkt-Kalibrierung wird der Elektroden-Nullpunkt mit Hilfe einer Pufferlösung (z. B. JUMO-Pufferlösung 468 mV) neu bestimmt. Der Abgleich auf den neuen Nullpunkt geschieht automatisch im Messumformer nach Starten des Kalibrierprozesses.

3 Messtechnik

3.6.3 Negative Einflüsse auf die Messung



Abbildung 15: Kritische Einflüsse auf das Bezugssystem

- | | | | |
|---|--|---|---|
| 1 | Reduktion | 2 | Vergiftung (Elektrolyt) |
| | <ul style="list-style-type: none">• Kurzschluss• Feuchtigkeit im Kabel/Stecker• Falsche Leitung• Halbleiterschicht nicht entfernt | | <ul style="list-style-type: none">• Sulfide• Cyanide• Ammoniak• Schwermetalle• Reduktionsmittel |
| 3 | Beläge (Diaphragma) | | |
| | <ul style="list-style-type: none">• Ablagerungen• Fette• Protein• Organische Substanzen | | |

Fehlfunktion im Bezugssystem durch

- Feuchtigkeit in der Leitung
- falsche Kontaktierung
- Halbleiterschicht nicht entfernt
- Nebenschluss im Steckerkopf

3.7 Digitale pH-/Redox-Sensoren

Die Miniaturisierung leistungsfähiger Elektronik ist in den letzten Jahren stark vorangeschritten. Dies hat auch die Entwickler von Sensoren und Messgeräten dazu beflügelt, neue Ansätze bei der Messwertbestimmung zu suchen.

Der klassische Aufbau der analogen Messtechnik – insbesondere bei elektrochemischen Messgrößen wie pH und Redox – ist die Trennung des Sensors von weiterführender Elektronik. Dies hat gute Gründe. Die meisten elektrochemischen Sensoren haben ein vergleichsweise kurzes „Leben“, da es sich um Verschleißteile handelt. In bestimmten Anwendungen haben pH-Sensoren oft nur eine Lebensdauer von wenigen Wochen und Monaten. Eine im Sensor integrierte elektronische Schaltung zur Vorverstärkung oder digitalen Messwertumformung wird damit ebenfalls zum „Wegwerfprodukt“. Ist der Sensor verschlissen, so werden alle Teile zu Sondermüll. Neben der ökologischen Seite ist es auch eine ökonomische Frage, ob dies der Anwender auf Dauer möchte. Alles hat seinen Preis: Die Sensoren mit integrierter digitaler Elektronik sind deutlich teurer als herkömmliche analoge.

In einigen Nischenanwendungen oder bestimmten Prozessbereichen kann es sinnvoll sein, dass der Sensor durch eine „Elektronik an Bord“ bestimmte Betriebsdaten, Maximal- und Minimalwerte oder Grenztemperaturen abspeichert. Solche Daten bringen aber meist nur dem Sensorhersteller Vorteile: Er kann schnell sehen, ob der Kunde den Sensor stark belastet hat. Damit lassen sich Gewährleistungsansprüche leichter ablehnen.

Ein echter Vorteil kann sein, dass der Sensor bereits im Betriebslabor kalibriert werden kann. Bei Messpunkten im Freien oder an schwer zugänglichen Orten wird es der Anwender zu schätzen wissen, wenn er nicht mit Puffer- und Prüflösungen bei Minustemperaturen hantieren muss.

Nicht zu unterschätzen ist auch die verbesserte Signalübertragung. Ein digitalisiertes Sensorsignal hat bei der Übertragung Vorteile gegenüber hochohmigen analogen Sensor-Originalsignalen.

Ein Nachteil aller am Markt heute schon erhältlichen digitalen Sensorsysteme ist die fehlende Absprache der Hersteller untereinander. Die Systeme sind durch die Bank weg proprietär, d. h. man kann die Sensoren verschiedener Hersteller nicht untereinander austauschen. Die Variantenvielfalt ist oft noch sehr eingeschränkt. Hat man mit den Sensoren eines Herstellers Probleme, kann man nicht einfach zu einem Sensor eines anderen Herstellers greifen. Gleiches gilt für das damit verbundene Preis- und Belieferungsdiktat. Damit begibt man sich freiwillig in eine absolute Abhängigkeit von einem bestimmten Elektrodenhersteller.

Lockangebote („bundles“) sollen den Kunden für ein solches digitales Paket bestehend aus Sensor, Kabel und Messverstärker (warum wird der eigentlich noch benötigt?) begeistern. Spätestens beim Nachkaufen der verschlissenen Sensoren wird dann richtig Geld verdient. Die Vorgehensweise wurde hier wohl von den Tintenstrahldruckern abgeschaut – verdient wird mit der Tintenpatrone (= Verschleißteil) und nicht am Gerät.

Der Anwender muss sich also die Frage stellen, ob ein schneller Einstieg in eines der digitalen Sensorsysteme für den eigenen Anwendungsbereich aus ökonomischer, ökologischer und technischer Sicht sinnvoll und notwendig ist.

In den meisten Anwendungen sind die Vorteile eines digitalisierten pH- oder Redox-Sensors unterrangig. Der analoge Sensor mit seiner herstellerunabhängigen Verfügbarkeit und seinem für Verschleißteile unschlagbaren Preis-/Leistungsverhältnis ist und bleibt der Marktstandard. Dies kann man auch der entsprechenden DIN 19263 entnehmen. Dort wird die klassische (analoge) pH- oder Redox-Elektrode beschrieben und der Standard definiert.

Die folgenden typischen Anwendungsfälle sollen nachstehend etwas genauer betrachtet werden:

- die Cyanid-Entgiftung
- die Chromat-Reduktion
- die Nitritoxidation und
- die Schwimmbadwasser-Überwachung

Auf die rechtlichen Aspekte wird im Kapitel 5 „Qualitätssicherung“ eingegangen.

4.1 Cyanid-Entgiftung

Entfernung von Cyaniden

Ein Beispiel der industriellen Anwendung einer Redox-Messung ist die Entfernung von Cyaniden aus Abwässern. Cyanidhaltiges Abwasser wird in Durchlaufbehandlungsanlagen aufbereitet. Diese bestehen aus den Komponenten:

- Reaktor (Behälter)
- Mischer (Rührer)
- Mess- und Regeleinrichtung (Erfassung verschiedener Parameter)
- Dosierglieder (Ventile und Pumpen)
- Chemikalienspeicher (Vorratsbehälter) und
- Konzentratspeicher (Zwischenlagerung)

Cyanid fällt an im Abwasser von:

- Galvanikbetrieben
- Wärmebehandlungsbetrieben
- Leiterplattenfertigung und bei
- mechanischen Werkstätten

Cyanid und die Stammverbindung Cyanwasserstoff (HCN) sind sehr giftige Substanzen. Die Giftigkeit beruht darauf, dass beide Stoffe mit schwermetallhaltigen Fermenten (Enzymen) des menschlichen Organismus sehr stabile Komplexe bilden und die Fermente dadurch in ihrer Wirkungsweise blockiert werden. Aus diesem Grund ist die Entfernung des Cyanids aus dem Abwasser zwingend notwendig. Die wässrige Lösung des Cyanwasserstoff ist unter dem Namen Blausäure allgemein bekannt.

Die Entgiftung des cyanidhaltigen Abwassers erfolgt in Teilreaktionen, die im Nachfolgenden beschrieben werden:

- Oxidation des Cyanid zu Chlorcyan
- Hydrolyse des Chlorcyan zu Cyanat und
- Oxidation des Cyanat zu Kohlensäure und Stickstoff

Entgiftung

Wie schon erwähnt, wird die Entgiftung in Durchlaufbehandlungsanlagen durchgeführt. Hier wird das Abwasser zunächst dem Reaktor zugeführt. Für die Entgiftung ist ein pH-Wert von \geq pH 10 notwendig, der hier eingestellt wird. Im sauren pH-Bereichen kommt es sonst zur Bildung von Cyanwasserstoff. Durch Zugabe von Natriumhypochlorit-Lösung (NaOCl) setzt sich das Cyanid zu Chlorcyan (ClCN) um (Reaktion 1). Chlorcyan ist ein ebenfalls giftiges Gas mit einer hohen Lös-

4 Anwendungen

lichkeit in Wasser (25 Liter C1CN-Gas/Liter Wasser).

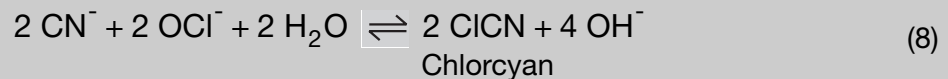
Im nächsten Reaktionsschritt erfolgt die Umwandlung in das ungiftige Cyanat (CNO^-) (Reaktion 2). Diese Reaktion läuft nur bei sehr hohen pH-Werten ab. Da die erste Teilreaktion nicht pH-abhängig verläuft, wird schon zu Beginn der Entgiftung der hohe pH-Wert eingestellt. Im Allgemeinen wird die Gesamtreaktion mit einem 20%-igen Überschuss an NaOCl durchgeführt.

Bei den erwähnten Bedingungen ist die Entgiftung innerhalb von max. 20 Minuten abgeschlossen. Um sicherzustellen, dass alles Cyanid umgesetzt wurde, bestehen aber die genehmigenden Behörden auf Verweilzeiten zwischen 40 und 60 Minuten.

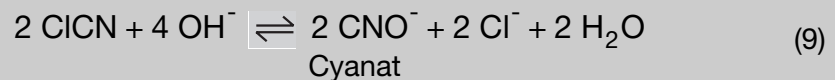
Im letzten Teilabschnitt wird das oben erhaltene Cyanat bei pH-Werten um 7 - 8 zu Kohlensäure und Stickstoff oxidiert. Diese Reaktion verläuft innerhalb von 30 Minuten (Reaktion 3).

Ist die Entgiftung abgeschlossen, folgen als weitere Schritte die Neutralisation, die Sedimentation, die Filterpresse und die Endkontrolle, bevor das gereinigte Abwasser dem Kanalnetz zugeführt wird.

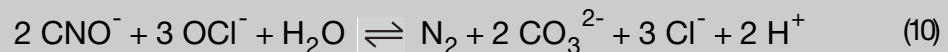
Reaktion 1:



Reaktion 2:



Reaktion 3:



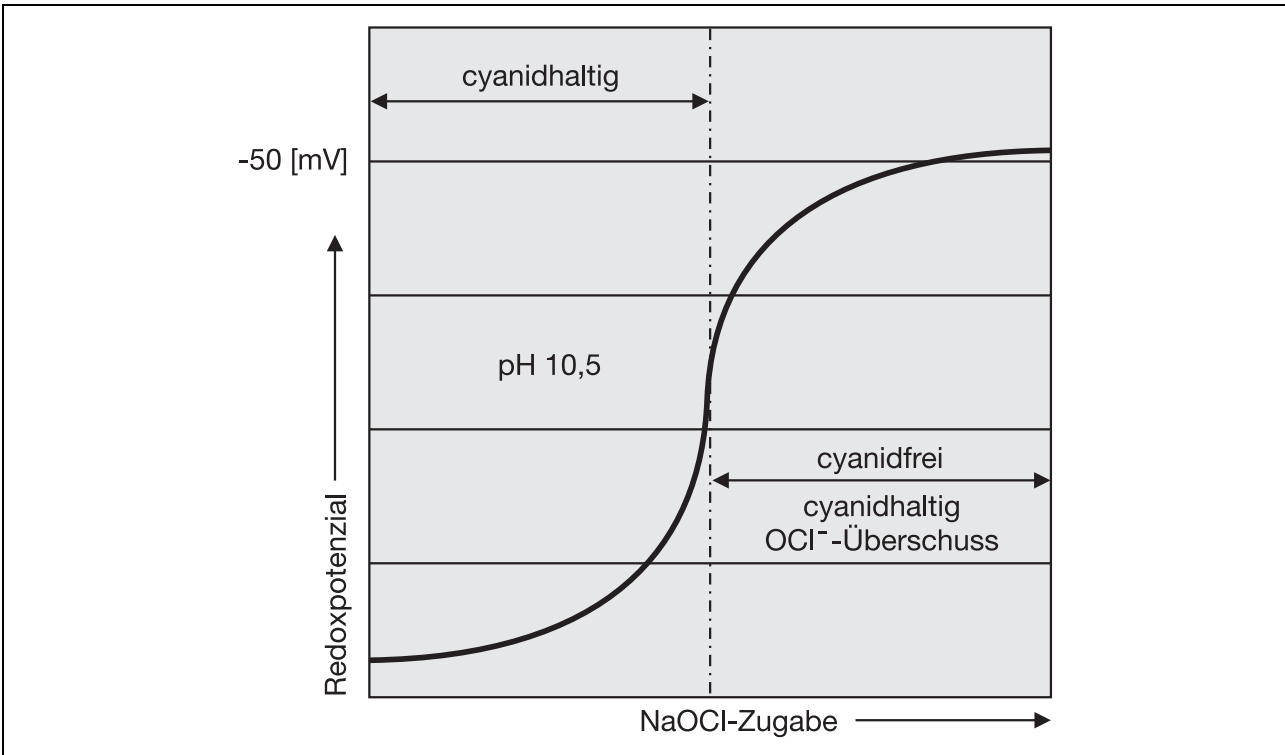


Abbildung 16: Reaktionsverlauf der Cyanidentgiftung

4.2 Chromat-Reduktion

Bei der Chromat-Reduktion wird das giftige Cr^{6+} in Cr^{3+} umgesetzt. Chromat fällt an bei:

- Elektrolysen (Glanz- und Hartchrom)
- Beiz- und Ätzbädern
- Herstellung von Aluminium und
- Chromatierbädern

Chromat-Entgiftung

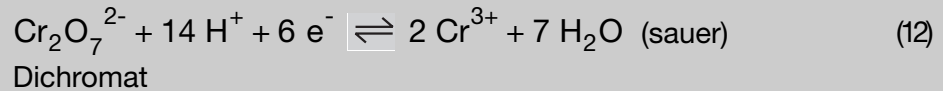
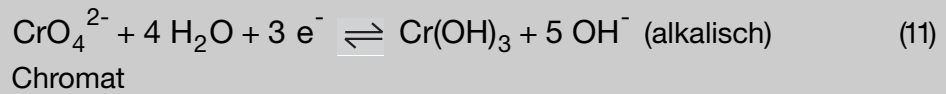
Chromat wird im sauren Bereich aus dem Abwasser entfernt. In Abhängigkeit von der Konzentration an H^+ -Ionen bildet sich im alkalischen Bereich Chromat (CrO_4^{2-}); im sauren Bereich Dichromat ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$).

Im Reaktor wird der pH-Wert und die Redoxspannung mit einer pH-Einstabmesskette bzw. einer Gold-Einstabmesskette erfasst. Liegt der pH-Wert über 2,5, wird entweder mit verdünnter Schwefelsäure oder mit Salzsäure der pH auf 2,5 eingestellt. Ein konstanter pH-Wert ist für die quantitative Umsetzung der Reaktion erforderlich. Die Umwandlung von Chrom-(VI) in Chrom-(III) verläuft spontan und äußert sich durch einen Potenzi sprung von einigen 100 mV in Richtung negativer Werte. Bei der Chromat-Entgiftung ist darauf zu achten, dass keine anderen sauren Abwässer in die Anlage eingeleitet werden. Diese könnten durch enthaltene Metalle weitere Redoxsysteme bilden, die letztendlich dazu führen, dass der Potenzi sprung nur noch als Drift zu erkennen ist.

Abhilfe kann hier geschaffen werden durch die Zugabe eines starken Reduktionsmittels (z. B. Natriumdithionit). Dadurch werden die anderen Redoxsysteme lahm gelegt. Geringe Mengen sind hier bereits ausreichend.

4 Anwendungen

Die Umwandlung der giftigen Chrom-(VI)-Verbindungen in Chrom-(III)-Verbindungen erfolgt nach den folgenden Reaktionsgleichungen:



Als mögliche Entgiftungsmittel können Schwefeldioxid, Sulfite oder Eisen-(III)-verbindungen verwendet werden. Bei Einsatz von Schwefeldioxid (SO₂) müssen diese Anlagen abgedeckt und mit einer Absaugereinrichtung versehen werden.

2

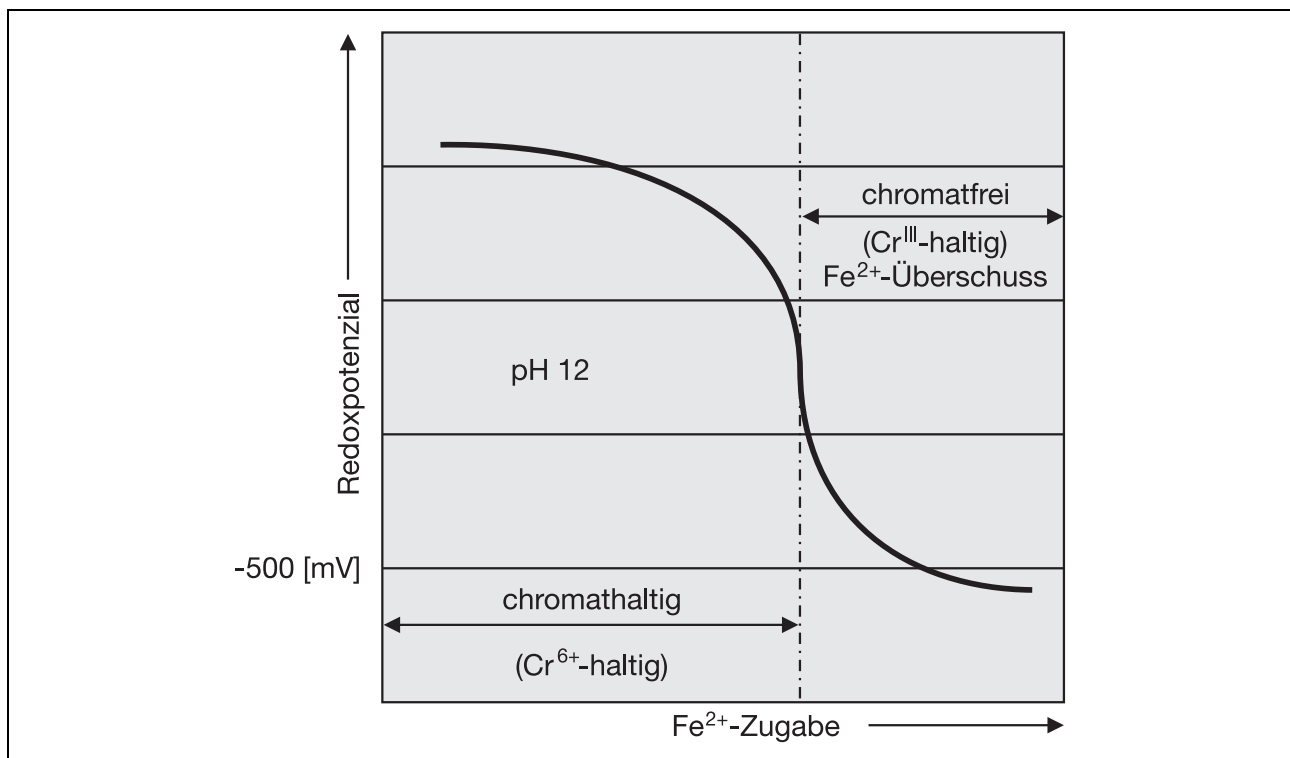


Abbildung 17: Reaktionsverlauf bei der Chromatentgiftung

Da man Chrom als Schwermetall aus dem Abwasser entfernen möchte, fällt man das im sauren pH-Bereich lösliche Cr³⁺ durch Neutralisation als Cr(OH)₃ aus.

4.3 Nitritoxidation

Nitrite sind die Salze der salpetrigen Säure HNO₂. Als Zwischenprodukte treten Nitrite auch bei der Nitrifikation und Denitrifikation auf. Diese Zwischenprodukte müssen durch entsprechende Behandlungsmaßnahmen aus dem Abwasser entfernt werden. Dabei werden die Nitrite zu Nitrat oxidiert. Die gebräuchlichste Variante der Nitritoxidation ist die Behandlung des Abwassers mit Natriumhypochlorit-Lösung. Diese Reaktion verläuft am schnellsten in schwach saurem Medium bei

4 Anwendungen

4.4 Schwimmbadbeckenwasser-Überwachung

Im Bundesseuchengesetz ist im §11 festgelegt, wie Schwimm- oder Badebeckenwasser beschaffen sein muss. Es muss so beschaffen sein, dass für den menschlichen Organismus keine Schädigung zu befürchten ist.

Aus diesem Grund muss Schwimmbeckenwasser einer besonderen Behandlung zugeführt werden. Dabei spielen der pH-Wert und die Redoxspannung eine wichtige Rolle. Der pH-Wert ist wichtig für die Flockung, die Filtration und die Desinfektion des Wassers. So setzt z. B. ein zu hoher pH-Wert die desinfizierende Wirkung von Hypochlorit herab.

Über die Redoxspannung kann eine Aussage über die keimtötende Wirkung des Schwimmbadwassers gemacht werden. Im Idealfall liegt die Redoxspannung im Bereich von etwa 700 mV. Wird dieser Wert in größeren Bereichen über- oder unterschritten, müssen entsprechende Eingriffe bei der Chlordosierung eingeleitet werden.

Die DIN 34408, Teil 6 empfiehlt zur Messung der Redoxspannung in Gewässern eine Durchflussarmatur, um den störenden Einfluss des Luftsauerstoffs auszuschalten.

Abwasserbehandlungsanlagen sind genehmigungspflichtig. Dadurch ergeben sich für den Betreiber einer solchen Anlage eine Reihe von Pflichten. Diese sind unter anderem:

- Einleitungsgenehmigung der Behörde muss vorliegen
- bei Neuerrichtung bzw. Umbau von Anlagenteilen müssen die Einleitgenehmigungen neu beantragt werden
- festgelegte Grenzwerte sind einzuhalten
- Abwasser ist, falls gefordert, den Anforderungen entsprechend zu untersuchen und zu kontrollieren

Die rechtlichen Grundlagen sind in entsprechenden EU-Richtlinien, Bundesgesetzen, Landesgesetzen und kommunalen Bestimmungen festgelegt. Die in der Übersicht aufgeführten EU-Richtlinien werden kurz oder mittelfristig in nationales Recht umgesetzt. Anhand der nachfolgenden Tabellen kann man sehr gut erkennen, dass Planung, Bau, Inbetriebnahme von Abwasserbehandlungsanlagen keine leichte Aufgabe darstellt und man eine Vielzahl von Paragraphen und Bestimmungen zu beachten hat.

5.1 EU-Richtlinien

- 98/83/EG
Trinkwasserrichtlinie
- 91/271/EWG
Behandlung von kommunalem Abwasser
- 80/778/EWG
Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch
- 79/869/EWG
Messmethoden, Häufigkeit der Probenahmen und Analysen des Oberflächenwassers für die Trinkwassergewinnung
- 76/160/EWG
Qualität der Badegewässer
- 75/440/EWG
Oberflächenwasser für die Trinkwassergewinnung
- Abwasser-/Entwässerungssatzungen der Gemeinden und Zweckverbände

- Hollemann-Wiberg
Lehrbuch der Anorganischen Chemie,
de GruyterVerlag Berlin,
1976
- J. Falbe, M. Regitz
Römpp - Chemie Lexikon,
Thieme Verlag Stuttgart,
1992
- W. Funk, P. Schär
Praktikerwissen - Analysenmesstechnik,
Verlag J. Mainz GmbH Aachen,
1996
- L. Hartinger
Handbuch der Abwasser- und Recyclingtechnik,
Hanser-Verlag München,
1991
- H. Ebert
Elektrochemie,
Vogel Verlag Würzburg,
1979
- M. Kawecki, G. Braun
Neue Grenzwerte zur Wasser- und Abwasserqualität,
Forum Verlag, Merching
- DIN 38404, Teil 6,
Mai 1984
Bestimmung der Redoxspannung

6 Quellenangabe

2

Fachliteratur von JUMO – Lehrreiches für Einsteiger und Praktiker

Nicht nur bei der Herstellung von JUMO-Produkten, auch beim späteren Einsatz ist Know-How gefragt. Deshalb bieten wir unseren Anwendern von uns erstellte Publikationen zu Themen der Mess- und Regelungstechnik an.

Die Publikationen sollen Einsteigern und Praktikern die unterschiedlichsten Anwendungsgebiete schrittweise näher bringen. Hierbei werden überwiegend allgemeine Themenbereiche, zum Teil aber auch JUMO-spezifische Anwendungen, erläutert.

Zusätzlich zur JUMO-Fachliteratur, bieten wir Ihnen neben unseren Software-Downloads die Möglichkeit der direkten Online-Bestellung von Prospekten und CD-ROM-Katalogen.



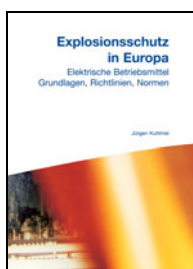
Elektrische Temperaturmessung mit Thermoelementen und Widerstandsthermometern *Matthias Nau*

FAS 146
Teile-Nr.: 00074750
ISBN: 978-3-935742-06-1
kostenfrei



Regelungstechnik Grundlagen für den Praktiker *Manfred Schleicher*

FAS 525
Teile-Nr.: 00314836
ISBN: 978-3-935742-00-9
kostenfrei



Explosionsschutz in Europa Elektrische Betriebsmittel Grundlagen, Richtlinien, Normen *Jürgen Kuhlmei*

FAS 547
Teile-Nr.: 00324966
ISBN: 978-3-935742-08-5
kostenfrei



Reinstwassermessung *Reinhard Manns*

FAS 614
Teile-Nr.: 00369643
kostenfrei



Messung der Redoxspannung *Ulrich Braun*

FAS 615
Teile-Nr.: 00373848
kostenfrei



Amperometrische Messung von freiem Chlor, Chlordioxid und Ozon *Dr. Jürgen Schleicher*

FAS 619
Teile-Nr.: 00394969
kostenfrei



Thyristor-Leistungssteller Grundlagen und Tipps für den Praktiker *Manfred Schleicher, Winfried Schneider*

FAS 620
Teile-Nr.: 00398728
ISBN: 978-3-935742-04-7
kostenfrei



Messung des pH-Wertes *Matthias Kremer*

FAS 622
Teile-Nr.: 00403231
kostenfrei

Fachliteratur von JUMO – Lehrreiches für Einsteiger und Praktiker



Leitfähigkeitsmessung, Konzentration, TDS *Reinhard Manns*

FAS 624
Teile-Nr.: 00411335
kostenfrei



Messunsicherheit einer Temperaturmesskette mit Beispielrechnungen *Gerd Scheller, Stefan Krummeck*

FAS 625
Teile-Nr.: 00413510
ISBN: 978-3-935742-12-2
kostenfrei



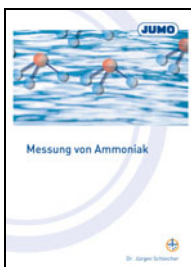
Messung von Wasserstoffperoxid/ Peressigsäure *Dr. Jürgen Schleicher*

FAS 628
Teile-Nr.: 00420695
kostenfrei



Funktionale Sicherheit SIL *Dr. Thomas Reus Matthias Garbsch*

FAS 630
Teile-Nr.: 00463374
kostenfrei



Messung von Ammoniak *Dr. Jürgen Schleicher*

FAS 631
Teile-Nr.: 00481786
kostenfrei



Analysemesstechnik in flüssigen Medien Ein Handbuch für Praktiker *Dr. Öznur Brandt, Ulrich Braun, Matthias Kremer, Reinhard Manns, Dr. Jürgen Schleicher*

FAS 637
Teile-Nr.: 00526103
ISBN: 978-3-935742-16-0
kostenfrei

Besuchen Sie unsere Website auf www.jumo.net und überzeugen Sie sich von der umfangreichen Produktpalette für die verschiedensten Einsatzgebiete. Dort finden Sie weitere Informationen und die richtigen Ansprechpartner für Ihre Wünsche, Fragen, Anregungen und Bestellungen.



More than **sensors + automation**

www.jumo.net