

Vom Handwerk des Kalibrierens

... und den vielen Fallstricken um diese täglichen Handgriffe.

In jeder Wasseraufbereitungs-Anlage eines öffentlichen Schwimmbades muss es getan werden: Das Messen und Protokollieren der chemischen Wasserwerte. Auch in den vergangenen Beiträgen haben wir es oft thematisiert, aber immer nur am Rande und nicht konzentriert auf die Tätigkeit des Kalibrierens. Denn bereits bei den Begriffen „scheiden sich die Geister“, der Eine spricht von der Kalibrierung der Sensoren, der Andere spricht von der Kalibrierung der Regler. Ich halte das Letztere für richtig.

Anders als in den letzten Beiträgen, geht es heute auch nicht in die Tiefen der Vorbereitung und Planung im Schwimmbad. Was nicht Temperatur, pH-Wert, Chlor-Wert oder Redox-Wert heißt, soll auf einen späteren Zeitpunkt verbannt werden. Doch nun von Anfang an:

Begriffe:

Zu finden bei Wikipedia: „Kalibrierung in der Messtechnik ist ein Messprozess zur zuverlässig reproduzierbaren Feststellung und Dokumentation der Abweichung eines Messgerätes (Sensors) ... gegenüber einem anderen Gerät (Referenzmessung), die in diesem Fall als Normal bezeichnet werden. In der Definition ... gehört zur Kalibrierung ein zweiter Schritt, nämlich die Berücksichtigung der ermittelten Abweichung bei der anschließenden Benutzung des Messgerätes (Transmitters oder Reglers) zur Korrektur der abgelesenen Werte. Die Kalibrierung erfolgt ohne Eingriff, der das Messgerät verändert.“

Mit eigenen Worten: Die Kalibrierung ist der Prozess, bei dem das Signal des Sensors mit dem Wert einer Referenz-Messung verglichen wird. Diese Abweichung wird dem Regler mitgeteilt, damit dieser aus dem Signal und der Abweichung einen Übertragungs-Faktor berechnen und für die Anzeige oder Regelung benutzen kann.

Alles was wir brauchen, ist also eine brauchbare Referenz-Messung

... und ausreichende Kenntnisse über diese Methode. Bitte an dieser Stelle nicht lachen, Ihr glaubt nicht, wie verbreitet der Irrglaube zur Allmacht der DPD-Messung ist. Kleiner Test: Fragt in Eurer Familie die Autofahrer: „Was ist die Kupplung in Deinem Auto?“ und zählt nach, welchen Anteil die Antwort „Das ist das (linke, mittlere, rechte oder wegen -ich fahr Automatik- fehlende) Pedal!“ hat. Die richtige Antwort wäre in etwa: „Die Kupplung ist ein Bauteil, dass die Kraftübertragung zwischen Motor und Getriebe an- oder ausschaltet.“ Ich war in den 90igern als Ausbilder für KFZ-Meister an einer Handwerkskammer tätig... und kenne die Fehlerquote unter den Profis der ersten Semester.

Für die Referenz-Messungen gibt es im Bereich der öffentlichen Bäder zwei wesentliche Methoden:

1. Man besitzt eine Flüssigkeit, die eine genau definierte Konzentration enthält oder
2. man misst in einer anderen Methode die Konzentration der aktuellen Flüssigkeit.

Die vorbereitete Flüssigkeit wird üblicherweise als Referenz für pH-Werte oder Redox-Werte eingesetzt. Wir beschäftigen uns später mit den Fallstricken dieser beiden Messungen. Aber lasst uns mit Nummer (2) starten. Zuerst die einfache Frage:

Warum gibt es keine Referenz-Flüssigkeit mit 0,5mg/l Freiem Chlor?

Weil „Freies Chlor“ ein Kunstbegriff ist. Im Artikel zur Desinfektion (und natürlich in den einschlägigen Lehrbüchern) stehen ein paar

Erläuterungen, hier nur so viel: Freies Chlor liegt dissoziiert vor, in Cl_2 , HOCl und OCl^- . Zusätzlich sind da auch noch die anderen Produkte des Chlors, zum Beispiel Chloride, Chlorite oder Chlorate, die sich unabhängig von unseren Wünschen in einer Referenz-Flüssigkeit bilden könnten. Uns bleibt also nichts weiter übrig, als die

DPD-Methode

... zu nutzen. Was ist das? DPD ist die Abkürzung für den Farbstoff N,N-Diethyl-1,4-phenylendiamin, der auf das Desinfektionsmittel mit einer Veränderung seiner Farbe reagiert. Hört sich wissenschaftlich an, die Bedienungsanleitung der Geräte ist verständlich, kann also nichts schief gehen, oder? Kann also der Schwimmmeister-Gehilfe oder der motivierte Lehrling losgehen und messen! Vielleicht machen wir uns deshalb zuerst Gedanken über die Wichtigkeit dieser Messung.

Erstes Ziel

Geht es darum, zu kontrollieren, ob unser Wert im vorgeschriebenen Bereich liegt? Nach DIN 19643 also zwischen 0,3 und 0,6mg/l? Dann sind alle zufrieden, wenn das Ergebnis eine Zahl im gewünschten Bereich ist. Was passiert, wenn nicht? Ohne etwas zu unterstellen, der motivierte Lehrling misst ein zweites Mal und freut sich über den Treffer. Aber der unmotivierte Lehrling nimmt den Stift und schreibt eine Wunsch-Zahl in das Betriebstagebuch. Das spart die Zeit, den Regler umzustellen. Wenn der Anspruch hier endet, dem ist das einfache Testkit zu empfehlen. Das Ergebnis ist durch die grobe Einteilung offen für alle Interpretationen. (Keine Aufforderung!)



Foto 1: visueller DPD-Farbvergleich, Quelle: Fotolia

Oder ist das Ziel, für die Zeit bis zur nächsten Kalibrierung eine möglichst exakte Regelung der Chlor-Konzentration zu ermöglichen?

Schauen wir mit dieser Frage in die DIN 19643-1:2012-11, 11.4.2 Messwerterfassung, so finden wir den schwergewichtigen Satz: „Eine Justierung des Messwertgebers muss durchgeführt werden, wenn es Abweichungen zwischen Anzeigegerät und den Ergebnissen der täglichen fotometrischen Kontrollmessungen nach der DPD-Methode gibt.“

Mal ehrlich, ich hatte mir fest vorgenommen, diesmal die Worte der DIN nicht zu in eine schlechtes Licht zu rücken. Wer nach dieser Regel handelt, muss doch ... (piiieep). Insbesondere wenn diese Abweichungen vom nächsten Satz definiert werden sollten „Die Fehlergrenzen müssen kleiner als 0,05 mg/l freies Chlor sein.“ Diese Realitätsferne schreit für mich gerade nach der Methode „unmotivierter Lehrling“!

Wirkliches Ziel

Ein sekundäres Ziel könnte sein, dass Risiko der Unter-Dosierung zu verringern, und dadurch die Badegäste besser zu schützen. Aber auch die Reduzierung des Verbrauches von Desinfektionsmitteln ist ein legitimes wirtschaftliches und umwelt-relevantes Ziel. Leider ist nicht alles auf die Motivation des oben beschriebenen Lehrlings zurück zu führen. Von der Ansprache an das Gewissen jetzt zum Aufruf an die Systematik des Vorhabens.

Ja, ich kann den Aufschrei hören. Alle Profis haben ein gutes Photometer! Zwei Nachkommastellen auf dem Display garantieren genaue Ergebnisse.

Nein, das tun sie nicht!

Die Photometer sind exakte Messgeräte, die die Farbe in der Küvette sehr genau bestimmen. Aber welche Farbe entsteht, dafür ist die manuelle Tätigkeit (korrekte Handhabung) zuständig. Die Firma SBF hat 2012 (Fischer, AB Heft 6/2012) eine Probe von 22 Personen per DPD auswerten lassen und eine maximale Abweichung von $\pm 0,1 \text{ mg/l}$ vom Mittelwert ermittelt. Nun kommen, vermutlich aus wirtschaftlichen Gründen, selten 22 Mitarbeiter am Beckenrand zusammen und untersuchen gleichzeitig eine Probe. 22 Individuen haben eben 22 unterschiedliche Ergebnisse. Zurück in der Realität, was wenn eine Mitarbeiterin die Probe 10-fach prüft? Nennen wir die Mitarbeiterin Sabine und zeigen die Ergebnisse in diesem Diagramm:

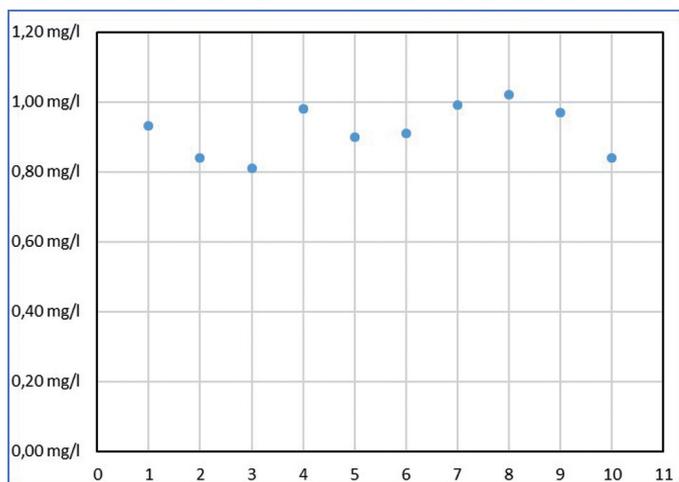


Diagramm 1: Sabines Werte

Trotz aller Mühe hat Sabine in einem Bereich von $0,21 \text{ mg/l}$ rund um seinen Mittelwert von $0,92 \text{ mg/l}$ gemessen. Dann kam Armin dazu und war der Meinung, dass dies viel zu ungenau sei. (Namen sind von der Redaktion frei erfunden, Ähnlichkeiten sind beabsichtigt!) Armin hat seine Ergebnisse der gleichen Probe als gelbe Punkte eingetragen.

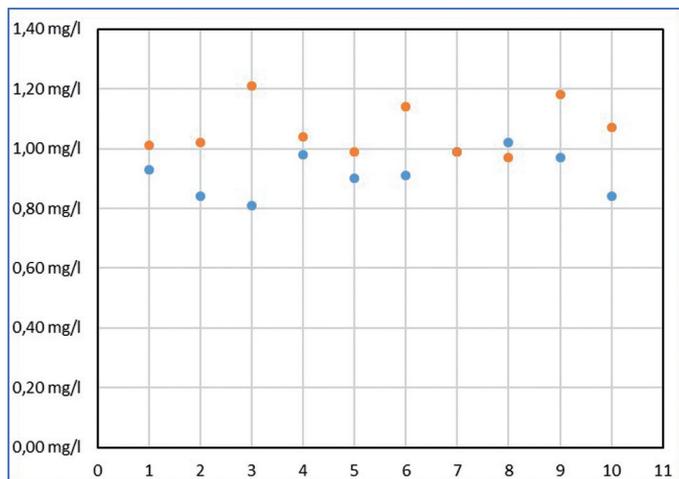


Diagramm 2: Gemeinsame Werte

NO LIMITS

*BEactive, die Fitness-
bekleidung für Sport
im und am Wasser.
Formstabil, blickdicht
und chlorresistent wie
Swimwear. Bequeme,
praktische Schnitte
wie Fitnesskleidung.
#YOURFREEDOM
for aqua fitness.*

BEactive
SWIMWEAR



BECO ist gemeinsam mit dem aqua college der Partner für Fitness im Wasser. Die enge Verbindung zur Aquafitness Community und viele Jahre Erfahrung in Entwicklung und Produktion sind die Grundlage für moderne und innovative Geräte, Schuhe und Bekleidung.

BECO – Kompetenz im Wasser

**BESUCHEN SIE UNS UND DAS AQUA COLLEGE
AUF DER INTERBAD VOM 23. - 26. OKTOBER 2018**

HALLE 6 /// STAND C53

Keep in touch with BECO
www.beco-beermann.com



BECO
the world of aquasports

Die Werte von Armin sind im Durchschnitt höher, er kommt auf einen Mittelwert von 1,06mg/l. Aber auch seine Werte schwanken noch stärker in einem Bereich von 0,24mg/l. Auch für Armin gilt, der Mittelwert ist einfach nur WAHRSCHEINLICHER als die zehn Einzel-Messungen. Niemand kann vorhersagen, wie nah die einzelne Messung am Mittelwert liegt. Durch Übung kann man wohl diese Streuung verringern, aber man übt dann auch seine individuellen Fehler mit ein. Damit es nicht langweilig wird, bleiben Sabine und Armin für diesen Artikel ohne Übung.

Jetzt kommt es nur noch auf die Verteilung der Autorität zwischen Sabine und Armin an, welcher Mittelwert sich durchsetzt. Das Erstaunliche ist, keiner der beiden hat den richtigen Wert ermittelt. Denn es gibt keinen Vergleich, was richtig und was falsch ist. Vielleicht später, wenn das Gesundheitsamt mit seiner maximalen Autorität kommt und eine Probe auswertet, kann man darüber sprechen, wie weit Sabines und Armins Werte vom Wert der Behörde entfernt sind.

Nr	Sabine	Armin	Gemeinsam
#01	0,93 mg/l	1,01 mg/l	
#02	0,84 mg/l	1,02 mg/l	
#03	0,81 mg/l	1,21 mg/l	
#04	0,98 mg/l	1,04 mg/l	
#05	0,90 mg/l	0,99 mg/l	
#06	0,91 mg/l	1,14 mg/l	
#07	0,99 mg/l	0,99 mg/l	
#08	1,02 mg/l	0,97 mg/l	
#09	0,97 mg/l	1,18 mg/l	
#10	0,84 mg/l	1,07 mg/l	
Ø10	0,92 mg/l	1,06 mg/l	0,9905 mg/l
Δ↑	0,10 mg/l	0,15 mg/l	0,22 mg/l
Δ↓	0,11 mg/l	0,09 mg/l	0,18 mg/l
ΣΔ	0,21 mg/l	0,24 mg/l	0,40 mg/l
Ø5	0,89 mg/l	1,05 mg/l	0,97 mg/l
Ø5	0,95 mg/l	1,07 mg/l	1,01 mg/l

Tabelle 1: Werte von Sabine und Armin

Nehmen wir an, Sabine und Armin sind ein Paar und wollen alle 20 Werte zusammenfassen. Keine gute Idee! Denn der Mittelwert

wäre 0,9905mg/l aber jetzt mit einer möglichen Schwankung von 0,4mg/l. Sabine und Armin bemerken den Denkfehler und weil diese Arbeit vorwiegend von Sabine ausgeführt wird, einigen sie sich auf Sabines Messungen. Wieder hat sich das Sprichwort „Viele Köche verderben den Brei!“ bewahrheitet. Welche Schlüsse ziehen wir jetzt aus Sabines Messungen?

Im Klartext:

Wenn Sabine später eine nächste Probe (#11) einmalig mit einem Wert von 1,20mg/l auswertet, dann kann in der Realität der Messwert der untere Rand ihrer persönlichen Streuung sein (#3 im Diagramm unten als ↑) und ein Wert von 1,41mg/l ist möglich aber weniger wahrscheinlich. Wenn der Messwert aber zufällig der obere Rand ihrer Streuung ist (#8 im Diagramm unten als ↓), dann ist ein realer Wert von 0,99mg/l weniger wahrscheinlich aber ebenso möglich.

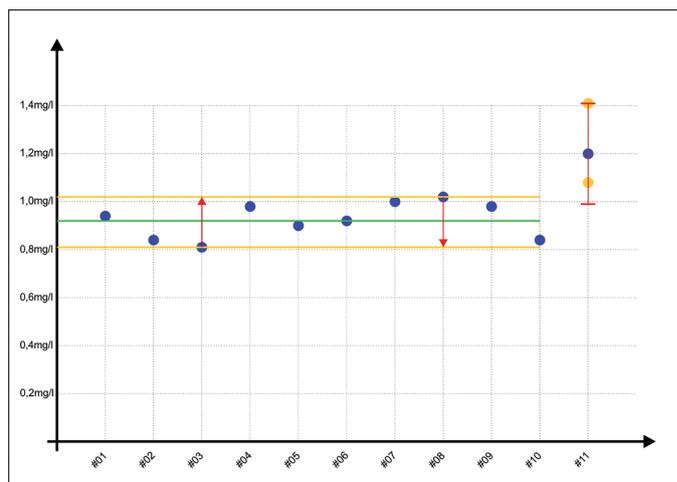


Diagramm 3: Fehler-Bereich mit Messung #11

Dieser Bereich für #11 ist im Diagramm als rotes Doppel-T eingezeichnet. Die gelben Punkte zeigen Beispiele, welche Werte auch möglich sind. Ohne Sabine zu nahe zu treten, egal in welcher Konzentration das Desinfektionsmittel in der Probe real enthalten ist, Sabines Fehlerbereich wird immer ±0,21 mg/l sein.

Zum Glück trifft das auf uns alle zu. Leider trifft es auch auf die Behörden zu, die aber zum Glück fast täglich mit dem Photometer üben. Zurück zur Praxis. Die Schritte bis zur Erkenntnis, welche persönliche Abweichung man selbst am Photometer hat, werden sicherlich bereits in jedem Betriebstagebuch erfasst sein, oder? Kann man ja nachholen... Es folgen die ...

QUAST WASSERTECHNIK

Schwimmbadtechnik

- VakuumschwemmfILTER - Adsorptionsfilter
- Neubau - Wartung - Service - Kundendienst
- MSR-Technik
- Dosiertechnik
- Anlagenbau - Schaltschrankbau
- Ersatzteile - Filterelemente für VakuumschwemmfILTER
- Filterhilfsstoffe

Ellinger Straße 5 - 7
51597 Morsbach

Tel. + 49 (0) 2294 909 111
info@quast-wassertechnik.de



WIR KÜMMERN UNS UMS WASSER!

www.quast-wassertechnik.de

Auswirkungen.

Nicht unabsichtlich hat Sabine als Probe #11 eine angenommene Konzentration von 1,2mg/l bekommen. An dieser Stelle sieht das Doppel-T im vorigen Diagramm so schön ungefährlich aus. Was passiert, wenn die Konzentrationen kleiner werden? Im nächsten Diagramm sind die Proben #12 bis #21 mit dem Fehler-Bereich dargestellt.

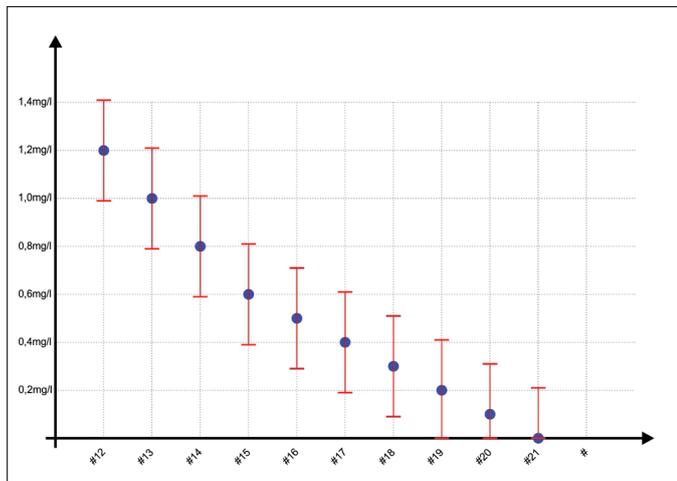


Diagramm 4: Fehler-Bereich bei kleineren Konzentrationen

Wenn Sabine eine Probe zieht und die Konzentration misst, welches Ergebnis garantiert die Einhaltung der Grenzen 0,3 ... 0,6mg/l? Keines! Denn jede Messung kann am oberen Rand oder am un-



Wir sind ein attraktives Familien-, Freizeit- und Wellnessbad mit vielfältigem Angebot für Jung und Alt, das zur Unternehmensgruppe der Stadtwerke Georgsmarienhütte gehört. Engagierte und kompetente Mitarbeiterinnen und Mitarbeiter zeichnen unser Bad aus.

Zum nächstmöglichen Termin suchen wir in **Voll- oder Teilzeit**

Fachangestellte für Bäderbetriebe (m/w)

Ihre Aufgaben:

- Schwimmaufsicht sowie Betreuung der Bade- und Saunagäste
- Planung und Durchführung von Schwimm- und Aquafitnesskursen
- Bedienung und Wartung der Bädertechnik
- Reinigungs- und Desinfektionsarbeiten

Ihr Profil:

- Erfolgreich abgeschlossene Ausbildung zur/m Fachangestellten für Bäderbetriebe
- Freundlicher und serviceorientierter Umgang mit unseren Gästen
- Bereitschaft zu wechselnder Schichtarbeit auch an Wochenenden und Feiertagen
- Wünschenswert sind Erfahrungen im Saunabereich
- Teamorientiertes Handeln ist für Sie selbstverständlich

Wir bieten Ihnen:

Ein abwechslungsreiches und interessantes Aufgabengebiet, Tarifvergütungen zzgl. Zulagen, betriebliche Altersversorgung sowie die Möglichkeit zum eigenverantwortlichen Handeln in einer teamorientierten Arbeitsatmosphäre.

Verstärken Sie unser Team!

Schicken Sie uns bitte Ihre aussagekräftigen Bewerbungsunterlagen. Gibt es Fragen? – Gerne hilft Ihnen unsere Badleitung Thomas Kaulingfrecks unter Telefon 05401/8292-54 weiter.

Panoramabad GmbH
Malberger Straße 13
49124 Georgsmarienhütte
oder per E-Mail an
bewerbungen@pb-gmhuette.de
www.pb-gmhuette.de

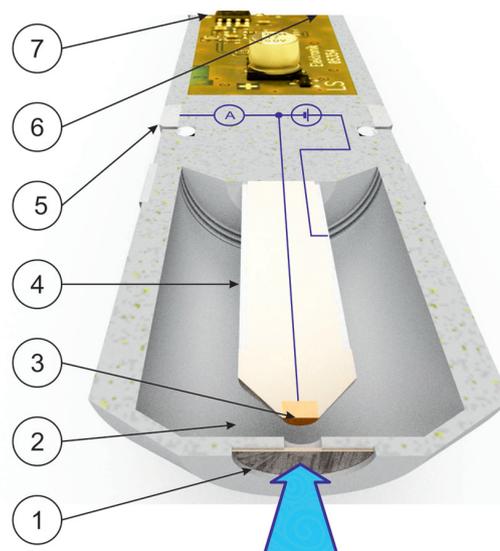
teren Rand der Streuung liegen. Sichtbares Beispiel: Wenn Sabine eine Anzeige von 0,2mg/l auf dem Gerät hat, dann kann 0,41 mg/l oder eben NULL Milligramm pro Liter im Wasser sein. Hilft nur eins:

Mittelwert bilden!

Zur Erinnerung, ob unser Mittelwert 0,92mg/l aus 10 Messungen ($\varnothing 10$) richtig ist, kann niemand wissen. Also erklären wir diesen einfach jetzt mal für richtig. Wenn wir die ersten drei Werte für einen Mittelwert ($\varnothing 3$) nutzen wollen, dann ist das Ergebnis 0,06mg/l entfernt. Aber schon mit den ersten fünf Werten als Mittelwert ($\varnothing 5$), ist das Ergebnis 0,89mg/l. Also nur 0,03mg/l von der erklärten Realität entfernt. Bei den letzten 5 Messungen ist die Abweichung zufällig identisch.

Sabine hat sich also entschieden, ab sofort ihre Probe immer 5 Mal zu analysieren und daraus den Mittelwert zu bilden. Der Fehlerbereich ist dadurch mit hoher Wahrscheinlichkeit auf 0,06mg/l geschrumpft. Wieder zur Erinnerung: Eine Abweichung von einem fast willkürlich festgelegten persönlichen Ergebnis. Mit der Genauigkeits-Forderung der DIN steht das nicht im Zusammenhang! Bevor Sabine diesen Mittelwert auf den Regler überträgt, sind Kenntnisse über die Funktion des Sensors notwendig. Als Beispiel nutzen wir einen membranbedeckten amperometrischen 3-Elektroden-Sensor.

Funktion eines membranbedeckten amperometrischen Sensors



Grafik 1: Schematischer Aufbau eines Sensors,
Quelle: aqua&pools

Eine Düse der Durchfluss-Armatur mit 6mm Durchmesser in etwa 15 Millimeter Entfernung bringt einen konstanten Strahl der Flüssigkeit (symbolisiert durch blauen Pfeil) mit dem Desinfektionsmittel in senkrechter Richtung auf die Membran (1). Die Membran lässt vorwiegend Moleküle des Desinfektionsmittels passieren. Diese Moleküle legen einen Weg in der Elektrolyt-Flüssigkeit (2) bis zur Arbeitselektrode (3) zurück. Die Arbeitselektrode (3) ist aus einem Edelmetall (Gold oder Platin) damit sie nicht korrodiert. Die Arbeitselektrode (3) steht unter einer sehr kleinen aber genauen elektrischen Spannung. Deshalb gibt das Desinfektionsmittel an der Oberfläche der Arbeitselektrode Elektronen ab. Diese Elektronen fließen im 3-Elektroden-System zur Gegen-Elektrode (5) und bilden einen sehr kleinen elektrischen Arbeits-Strom. Die Gegen-Elektrode (5) ist als Ring aus Edelstahl erkennbar. Durch diese Methode wird die Referenz-Elektrode (4) stromfrei gehalten. Der elektrische Arbeits-Strom wird gemessen und mit der Temperatur zu einem elektrischen Signal (6) verarbeitet. Dieses Signal kann ein Standard-Spannungs-Signal von 0 bis -2000 Millivolt oder ein Standard-Strom-Signal 4

bis 20 Milliampere oder eine Standard-Bus-Signal „Modbus RTU“ sein. Abhängig vom Typ des Ausgangssignales ist eine Spannungsversorgung (7) erforderlich.



Grafik 2: Membranbedeckter amperometrischer Sensor geöffnet, Quelle: aqua&pools

Wichtig ist das Ausgangs-Signal. Unabhängig vom Hersteller des membran-bedeckten Sensors ist das Ausgangs-Signal immer proportional zur Konzentration des Desinfektionsmittels. Natürlich sind in Asien Sensoren mit gleichem Namen verfügbar, aber nicht überall wo „membran-bedeckt“ draufsteht, ist dieses Versprechen auch drin.

Mein positives Beispiel soll ein Sensor der Marke DOSASens CC1 mit einem Signal 0 ... -2000mV und einem nominellen Messbereich von 0 ... 2,0mg/l sein. Dieser Sensor liefert also theoretisch am Nullpunkt bei 0,0mg/l eine Spannung von 0mV und bei 2,0mg/l eine Spannung von -2000mV.

Der große Moment

... ist gekommen. Sabine hat während des Betriebes eine Probe gezogen, analysiert und den Mittelwert (\bar{x}) mit 0,32mg/l errechnet. Sie weiß, ihr Fehlerbereich ist mit großer Wahrscheinlichkeit $\pm 0,03$ mg/l. Diese 0,32mg/l überträgt sie im Moment X auf den Regler. Zum gleichen Zeitpunkt bekommt der Regler vom Sensor ein Signal von -350mV. In der Grafik sieht das so aus:

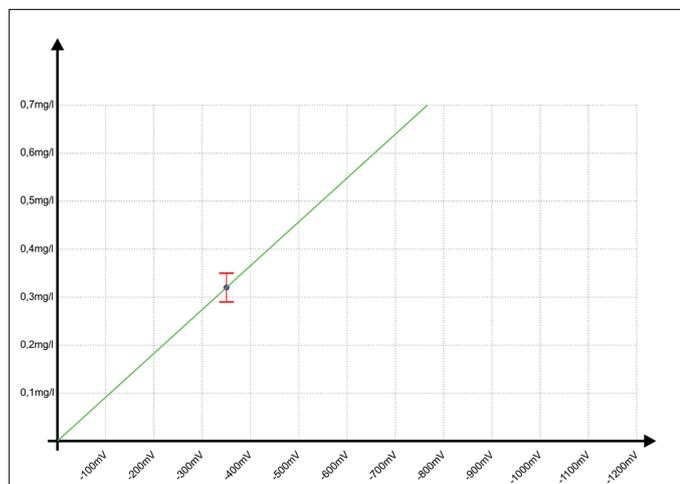


Diagramm 5: Kalibrierung des Reglers bei -350mV

Bei Knopfdruck kombiniert der Regler die beiden Werte zu

$$\alpha = \frac{0,320 \text{ mg/l}}{-350 \text{ mV}} = -9,143 \text{ E}^{-4} \text{ mg/l/mV}$$

Dieses Verhältnis α , es wird auch als Steigung des Sensors bezeichnet, wird als Faktor im Regler abgespeichert. Da membranbedeckte amperometrische Sensoren, wie schon beschrieben, bei 0,00mg/l

Konzentration ein Signal von 0mV ausgeben, ist ein zweiter Punkt vorhanden, so dass eine Gerade berechnet werden kann. Der Regler kann aus der Gerade im Diagramm für jedes Signal einen Wert berechnen. Im Diagramm 5 ist diese Gerade grün eingezeichnet. Man könnte glauben, hier kann der Beitrag enden.

Ein Ausflug nach New York

Manchmal ist es aber nicht nur wichtig zu wissen, wo man ist, sondern auch wo man sein könnte. Als Schiffe noch nach den Sternen navigierten, hat sich dieses Verlangen sprichwörtlich „im Nebel entwickelt“. Eine Überfahrt von London nach New York mit Ihren 5500km Luftlinie hat etwa 20 Tage gedauert. Das sind 275km pro Tag. Mit Wolken am Himmel oder Nebel über dem Wasser konnte niemand den (damals) genauen Standort anhand der Sterne ermitteln. Für alle Jüngeren, ein GPS-Display war nicht am Steuer-Rad. Die Referenz-Messung fehlte. Lediglich die Erfahrungen in der Schätzung der Geschwindigkeit und das Können des Steuermannes bei der Einhaltung der Richtung konnten das Schiff zum Ziel bringen. Auch damals hatte kein Lehrling Lust, über die Fehler nachzudenken. Wenn die Schätzung $\pm 10\%$ genau war, war das der Fehler-Bereich „nur“ 27,5km groß. Aber es macht einen Unterschied, ob am 20. Tag das Schiff (20 Tage x 27,5km =) 550km Wasser zwischen dem Schiff und New York hatte (-) oder theoretisch schon 550km auf dem Festland gefahren ist (+). Der erfahrende Kapitän wusste also, dass er spätestens am 18. Tag eine Referenzmessung zu den Sternen brauchte oder SEHR VORSICHTIG weiterfahren musste.

Sabine kennt ihren Fehler-Bereich

Deshalb weiß sie auch, dass die Realität im Moment der Eintragung auch 0,35mg/l oder 0,29mg/l sein könnte. Die Unterschreitung macht Sabine dabei nicht unsicher.

Zur besseren Darstellung schauen wir uns die Darstellung von den Temperaturprognosen einiger TV-Sender an. Dort wird die erwartete Temperatur als grüne Linie gezeigt, aber der Zuschauer mit einem Keil informiert, in welchem Bereich die Temperatur in den nächsten Tagen sein könnte.

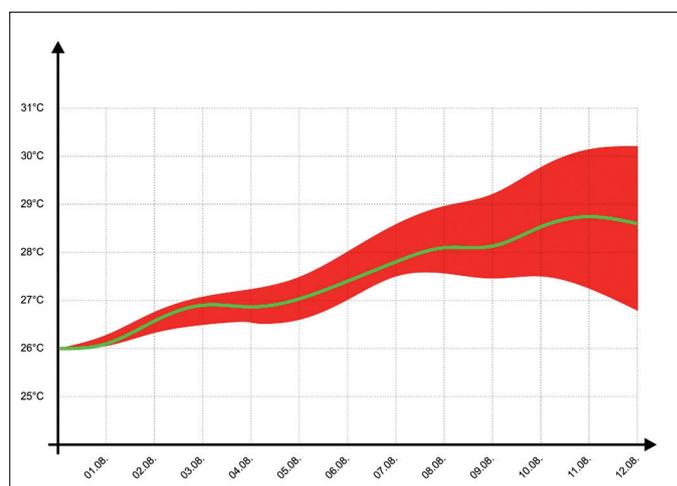


Diagramm 6: Fehlerbereich eines Temperatur-Trends

Dazu tragen wir die beiden roten Linien in das „Diagramm 7: Kalibrierung des Reglers mit Fehlerbereich“ ein und sehen, dass der Fehler mit größeren Millivolt-Signalen immer größer wird.

IHR
HYGIENE-
SPEZIALIST

Wir sorgen für den **Glanz...**

... Ihre Kunden für
das **Strahlen!**

DRNÜSKEN
Chemie GmbH

Dr. Nüskens Chemie GmbH · Poststrasse 14 · D-59174 Kamen
Telefon 02307.705.0 · Fax 02307.705.49 · info@drnuesken.de
www.drnuesken.de

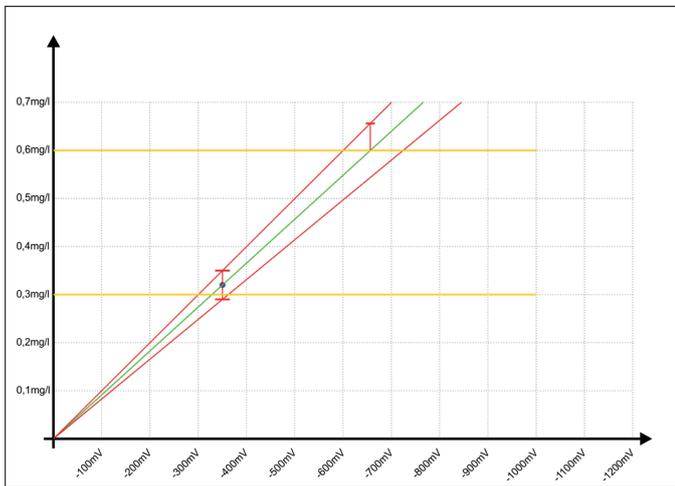


Diagramm 7: Kalibrierung des Reglers mit Fehlerbereich

Wenn der Regler einen Messwert von 0,6mg/l anzeigt, dann hat sich der Fehler fast auf $\pm 0,06\text{mg/l}$ verdoppelt und die Realität könnte der Messwert bei 0,66mg/l angekommen sein.

Faulheit ist allen Menschen angeboren. Die Frage, warum 5 Mal messen, wenn es dann keiner sieht, wird sich täglich bei jedem stellen. Damit es deutlicher wird, hier in Rot der unsichere Bereich, wenn Sabine nur mit einer einzelnen Analyse gearbeitet hätte.

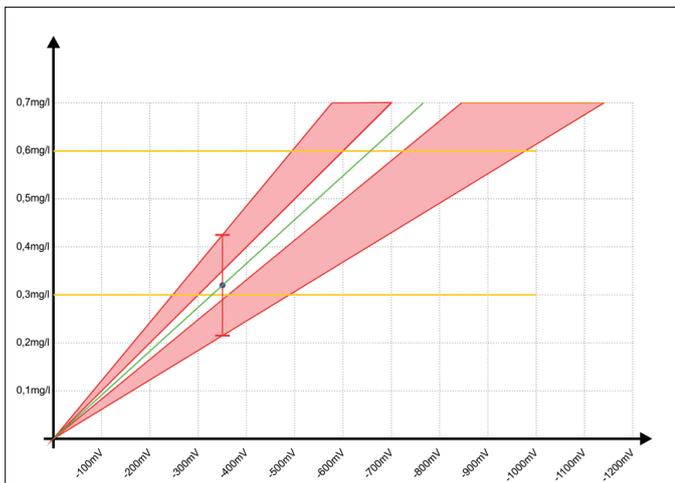


Diagramm 8: Kalibrierung des Reglers mit Ungenauigkeit der Einzelmessung

Armin hat dieses Diagramm für Sabine im Deckel des Photometers befestigt. Es motiviert sie so sehr, dass Sabine jetzt ihre ...

Genauigkeit erhöhen

... will. Sabine kennt ihren Fehler-Bereich. Bevor sie ihre Probe entnimmt achtet Sabine also darauf, dass die Konzentration des Desinfektionsmittels nahe 0,6mg/l liegt. Allein dadurch kann sie den Fehler-Bereich im Regler weiter einschränken. Die Messung ist verschoben, die roten Bereiche zeigen jetzt an, welche Verbesserung

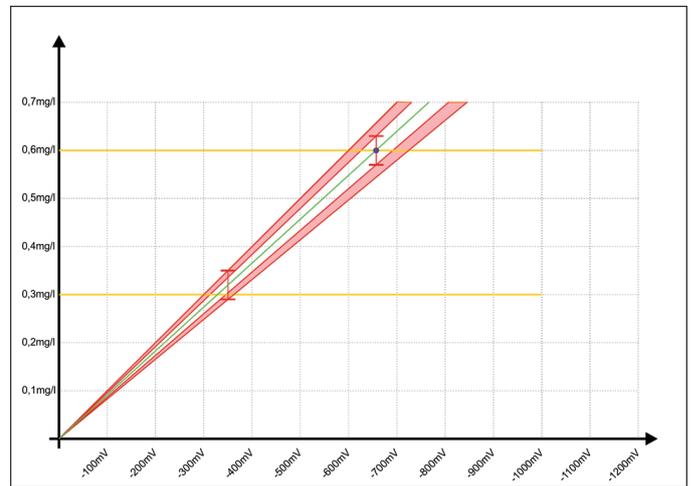


Diagramm 9: Kalibrierung des Reglers mit Genauigkeit der oberen Messung

der Genauigkeit mit dieser kleinen Veränderung erreicht wurde.

Wir haben jetzt die menschlichen Fehler-Möglichkeiten bei der Referenz-Messung ausreichend beleuchtet. Natürlich ist es verpflichtend, auch einen kritischen Blick auf die Sensoren zu werfen. Was berechtigt mich, eine dünne grüne Linie in der Grafik zu nutzen? Es die Elektronik im Sensor, die das ermöglicht und den großen Unterschied zu Systemen ohne Elektronik im Sensor ausmacht. Wer sich mit diesen Unterschieden tiefer auseinandersetzen möchte, innerhalb eines Tutorials zu diesen Sensoren sind hier die Unterschiede ausführlich beschrieben.

<https://www.aquaandpools.de/category/tutorials/>

Bei allen Vorteilen, es sind elektrochemische Sensoren, die wie alle technischen Systeme einem Verschleiß unterliegen. Dieser natürliche Verschleiß betrifft den Elektrolyten in der Membran-Kappe. Die sehr langsame chemische Veränderung des Elektrolyten verursacht eine Abschwächung des Signals. Wird am Tag der Inbetriebnahme das Signal vielleicht 1050mV bei einem Milligramm pro Liter betragen, so kann es einen Monat später zum Beispiel 995mV sein. Dieser Prozess ist unter den Bedingungen eines Schwimmbades sehr langsam. Die Spezialisten sprechen davon, dass *die Steigung des Sensors abnimmt*.

Grafik 3: Aufbau eines membranbedeckten amperometrischen Sensors, Quelle: aqua&pools



Unser Service für Sie:
Beratung unter:
Tel.: 04101-31061
Musterbearbeitung:
durch unser Pers. ggf. vor Ort

SUPERGRIP Anti-Rutsch-Behandlung
dauerhafte Sicherheit für:

- Schwimmbäder
- Krankenhäuser
- Eingangsbereiche

Fragen Sie uns oder Ihren Fachhandel

SUPERGRIP

ANTI-RUTSCH-BEHANDLUNG

SUPERGRIP · Adlerstraße 78 · 25462 Rellingen ...auf Fliesen und Natursteinböden
 Tel.: 0 41 01 - 3 10 61 · Fax: 0 41 01 - 3 52 77 · info@supergrip.de
www.supergrip.de

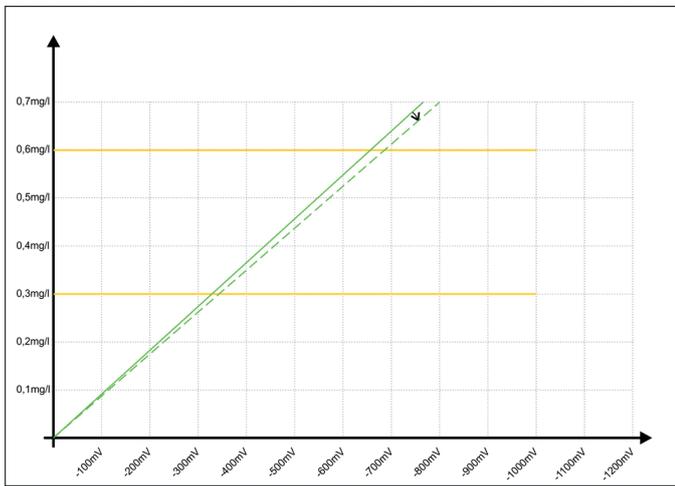


Diagramm 10: Veränderung Steilheit des Sensors

Mit jeder neuen Berechnung des Verhältnisses auf Knopfdruck im Regler wird die Abweichung aufgehoben.

Was sind die häufigsten technischen Fehler?

Natürlich ist es wie zu Hause: Die Bedienungsanleitungen von Photometer, Sensor und Regler wird nicht gelesen. Bei unseren Mitgliedern tritt es selten auf, aber vielen Nutzern fehlen die Kenntnisse des Prozesses.

Das Lesen der Bedienungsanleitungen würde vermeiden, dass man den Referenz-Wert falsch bewertet. Einige Regler „verweigern“ ohne Meldung die Annahme des neuen Faktors, wenn die große Veränderung des Referenzwertes auf einen manuellen Fehler hinweist. Diese Frage beinhaltet ganz oft auch, bitte nicht lachen, den Grund „falsches Desinfektionsmittel gemessen“ und „Photometer nicht korrekt eingestellt“ oder „Nullabgleich benutzt“.

Besonders häufig wird ignoriert, wenn der Sensor kein Signal hat (und haben kann). Die Mathematiker unter uns wissen, dass Division durch Null niemals gut ausgeht. Einige Regler fangen diesen Fehler im Algorithmus ab, andere brauchen danach ein Werks-Reset. Die Ursache ist häufig eine

- nicht oder falsch ausgeführte Inbetriebnahme oder
- falsche Kabelverbindung oder
- fehlende Bedingungen für den Sensor.

Dabei ist es so einfach: Moderne Regler zeigen das Signal des Sensors im Display an. Das alles ist aber nichts gegen ...

Die Missachtung der Zeit!

Wenn Sabine ihre Probe entnimmt, 5-mal analysiert, manuell den Mittelwert ausrechnet sind mindestens 10 Minuten vergangen, bis sie den Kalibrier-Knopf drücken kann. In dieser Zeit haben sich vielleicht die Bedingungen im Schwimmbecken plötzlich verändert oder der Regler spielt „Irrer Ivan“ und stellt ohne ersichtlichen Grund alle Maschinen auf Stopp.

Dann kann das Signal des Sensors eine ganz andere Konzentration repräsentieren wie die, die Sabine mühsam in ihrer Probe berechnet hat. Am Ende war die Arbeit umsonst! Lösungsvorschläge weiter unten im Text.

Der größte taktische Fehler!

Ist da noch jemand, der glaubt, es ginge um die Ermittlung einer RICHTIGEN Konzentration vom Desinfektionsmittel? Dann möge sich dieser Jemand bei erheblichen Abweichungen auch mit den Behörden darum streiten, welche Konzentration die richtige Konzentration ist. Sabine hat in unserer Geschichte erkannt, dass es immer nur um die Nähe zur behördlichen Kontrolle geht. Statt zu streiten entnimmt sie ihre Probe absichtlich an der gleichen Position im Becken, zur gleichen Zeit, unter gleichen Bedingungen mit gleichen Temperaturen und deren Kompensationen. Kurzum, sie ahmt die Behörde nach, um fast identische Ergebnisse zu erhalten. Ihr Ziel ist es, mit diesen Werten den Regler zu kalibrieren.

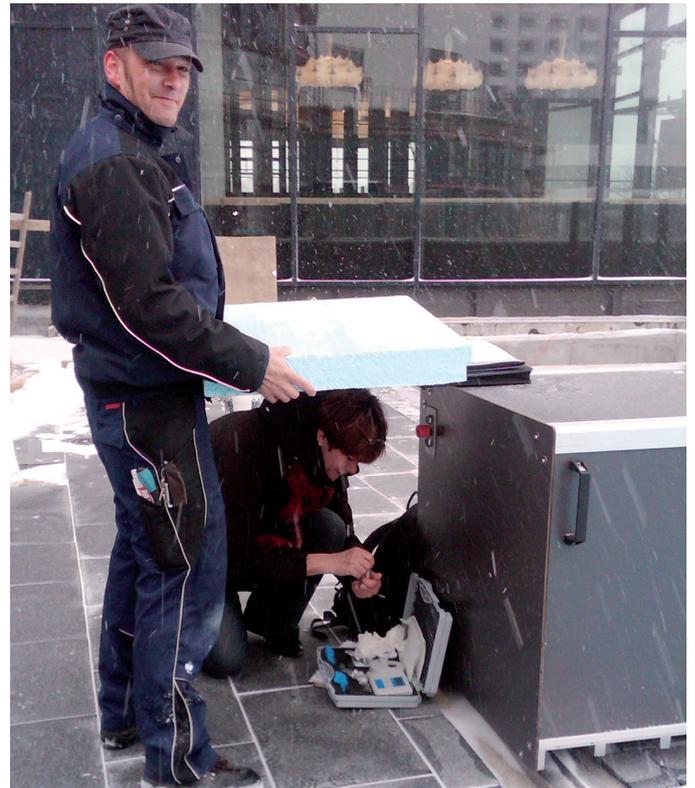


Foto 2: DPD-Messung der Behörden unter widrigsten Bedingungen, Quelle: aqua&pools

Wenn die Behörde die Probe im Becken entnimmt und der Regler weit entfernt ist, dann hat Sabine ein Problem – und 3 Lösungswege:

Not-Abhilfe gegen das Zeitproblem

Klar: Armin! Bevor es losgeht machen beide im Stil eines schlechten Krimis einen Uhrenabgleich und begeben sich an ihre Einsatzorte. Gleichzeitig bei X=00:00 notiert Armin das Signal des Sensors und Sabine entnimmt die Probe. Wenn der Mittelwert errechnet ist,



IBA
TechnikCenter

• **Wasserpflegeprodukte**

• **Reinigung und Desinfektion**

• **Gefahrstoffschulungen**

IBA GmbH • Bruchstückler 56-58 • 76661 Philippsburg
Tel. +49 7256 92308-0 • info@iba-aqua.com

www.iba-aqua.com



Das IBA Team sagt DANKE für Ihr Vertrauen!

45
JAHRE

■ **Dosiertechnik**

■ **Wasserdesinfektion**

■ **Wasseraufbereitung**



23.-26. Oktober 2018
Messe Stuttgart

Besuchen Sie uns! Halle 6, Stand B50
Kostenfreie Eintrittscodes bitte bei uns anfordern.



TUV
SUD

Fachbetrieb nach DIN EN ISO 9001

www.iba-technikcenter.de

dann startet der Geduldigere von Beiden, also Sabine, auf das Display des Reglers und wartet bis das Signal wieder mit dem notierten Wert übereinstimmt ... und drückt dann den Knopf.

Voraussetzung: Der Regler zeigt das Signal. Wenn nicht, dann sollte man das Signal des Sensors fachgerecht auf den Klemmen des Reglers mit einem Multimeter auslesen ... oder einen modernen Regler einbauen.

Intelligente Abhilfe gegen das Zeitproblem

Auch hier ist Armins Hilfe beim Notieren erforderlich. Wenn die Wartezeit bis das Becken sich wieder beruhigt hat zu lang ist, dann entstehen zwei Möglichkeiten der Abkürzung. Die **praktische** Methode ist, das Signal des Sensors mit einem anderen Gerät zu simulieren.

Die **intelligente** Methode ist die Verhältnis-Rechnung. Index „O“ ist die Zeit der Probenahme, Index „K“ die Zeit der „Kalibrierung“ oder des „Knopf-Drückens“. Mit „S“ ist Signal in Millivolt und mit „W“ ist der Wert der Konzentration in Milligramm pro Liter beschrieben. Das Verhältnis sieht so aus:

$$\frac{W_0}{S_0} = \frac{W_K}{S_K}$$

Armin hat $S_0 = 350\text{mV}$ notiert während Sabine, wie am Anfang, einen Mittelwert von $W_0 = 0,32\text{mg/l}$ berechnet hat. Sie hatten sogar Zeit, nebenbei gemeinsam einen Kaffee zu trinken und das Ergebnis zu diskutieren. Ein Blick auf den Regler zeigt ein relativ stabiles Signal von jetzt 432mV . Die Konzentration des Desinfektionsmittels ist also in der Zwischenzeit angestiegen. Keine Panik, Sabine stellt die Formel etwas um und ermittelt:

$$W_K = \frac{W_0 * S_K}{S_0} = \frac{0,32 \text{ mg/l} * 432\text{mV}}{350\text{mV}} = 0,395 \text{ mg/l}$$

Diesen Wert gibt Sabine bei 432mV in den Regler ein und spart sich die Wartezeit.

Elegante Abhilfe gegen das Zeitproblem

Elegant ist, wenn Armin nicht gebraucht wird. Erste Möglichkeit, der Regler speichert die Signale mit einem Zeitstempel und Sabine kann W_0 später einfach auslesen und in der Berechnung nutzen.

Zweite Möglichkeit, Sabine kann von jedem Ort im Schwimmbad das aktuelle Signal sehen, sich selbst notieren und in der Berechnung nutzen.

Dritte Möglichkeit, Sabine kann von jedem Ort im Schwimmbad dem Regler sagen „Ich nehme jetzt die Probe“, der Regler merkt sich das Signal und berechnet W_K am Ende sogar selbst. Ihr ahnt es sicherlich. Gibt's schon!

Beschrieben im Artikel zum **Internet of water**, inzwischen bekannt als *DOSAControl DCW 400ip*.

Kalibrierung pH-Sensor

Nach so viel Theorie machen wir es einfacher. Hier benötigt man 2 Flüssigkeiten mit unterschiedlichen pH-Werten. Meistens 4,0 und 7,0, aber auch andere sind möglich. Das ist von den Freiheiten des Reglers abhängig, welche Werte er benutzen kann. Den beiden pH-Werten ordnet der Regler eine Spannung in Millivolt zu und errechnet eine Gerade aus diesen Punkten.

Häufig kommt es zur (falschen) Meinung, dass der Messwert zwischen diesen Punkten liegen müsse. Im Umkehrschluss müsste dann die Konzentration einer Flüssigkeit über dem oberen Grenzwert liegen. Was dabei oft nicht bedacht wird, sind die Haltbarkeiten der Flüssigkeiten und deren Kosten. Je höher der pH-Wert der Puffer-Flüssigkeit, je niedriger die Haltbarkeitsdauer und je höher die Kosten.

Das Schwimmbad und sein Personal · 44. Jahrgang, Heft 10/2018

Auch hier nimmt mit der Lebensdauer die Steilheit ab. Im Gegensatz zum membran-bedeckten amperometrischen Sensor kann aber der Elektrolyt nur bei der Anschaffung mit Mehrkosten nachgefüllt werden.

Vermutlich ist ohnehin für die Behörde eine grobe Genauigkeit ausreichend. Wird doch der pH-Wert des Wassers nur zur **EinSCHÄTZUNG** der Wirksamkeit des Freien Chlors genutzt. In den seltensten Fällen erfolgt eine Anzeige oder Bewertung der Wirksamkeit der Desinfektion.

Kalibrierung Redox-Sensor

Man könnte die Redox-Sensoren tatsächlich kalibrieren. Dazu sind Flüssigkeiten mit definierten Werten wie 468mV verfügbar. Wenn der Regler einen Faktor zur Umrechnung eingebaut hat, was häufig nicht der Fall ist, dann kann das Signal verändert werden. Aber warum eigentlich?

Bei der Redox-Messung wird das Signal genutzt, es ist gleichzeitig der Wert! Das Signal bildet sich aus anderen Faktoren, die in einer Referenz-Flüssigkeit nicht enthalten sein können. Der (in DIN 19643 für den unteren pH-Bereich) vorgeschriebene Wert von 750mV kann durchaus auch gänzlich ohne Vorhandensein von Chlor erreicht werden. Darüber hinaus ist das Signal vom Redox-Sensor nicht linear, also für einen Regler nicht wirklich geeignet. Zum Vergleich:

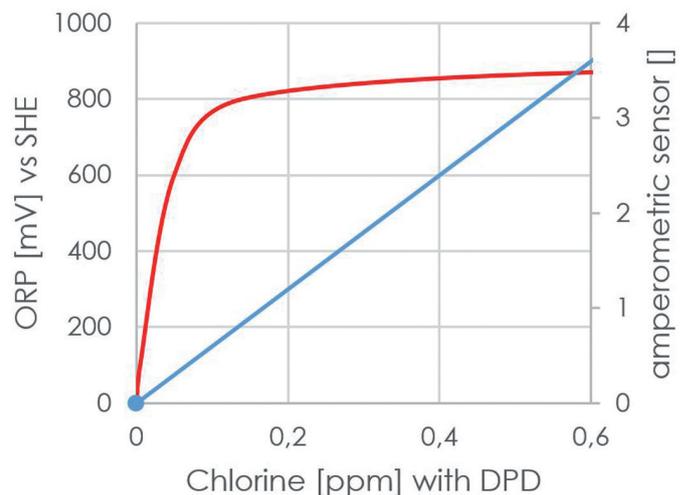


Diagramm 11: Signalverlauf Redox

Die rote Linie symbolisiert das Signal. Es hat schon bei $0,1\text{mg/l}$ nach DPD die 750mV deutlich überschritten.

Diesen Aufwand kann Sabine sich sparen, sie hat anhand der Daten gesehen, dass ihr Redox-Sensor arbeitet und bereits ohne Kalibrierung einen plausiblen Wert über 750mV anzeigt.

Praktische Empfehlung

Armin und Sabine sind unzufrieden mit dem Aufwand, den sie wegen einer Klausel in einer DIN betreiben müssen. Sie verfügen über einen sehr genauen Sensor, den sie regelmäßig pflegen, aber sie haben nur eine sehr aufwendige Referenz-Methode. Ich würde den beiden, wenn sie mich den fragen, folgende „Interpretation“ der Regeln empfehlen.

1. Guten Regler anschaffen, damit Armin nicht immer da sein muss.
2. Einmalige Kontrolle des eigenen Fehlerbereichs am Beginn jeder Saison mit 10 Messungen.
3. Am Beginn jeder Saison eine Anfangskalibrierung, am Besten mit dem Mittelwert (\varnothing 10).

4. Tägliche DPD-Messung der Konzentration. Wenn das erste Ergebnis im gewollten Bereich ist (0,3 ... 0,6mg/l) dann keine weitere Maßnahme. Denn der Sensor ist ohnehin genauer und langzeitstabiler.
5. Wenn der erste Wert nicht im Bereich ist, dann Mittelwert aus 2 ... 5 Messungen an dieser Probe bilden. Wenn der Mittelwert im Bereich ist, dann keine weitere Maßnahme.
6. Wenn auch der Mittelwert nicht im Bereich ist und wesentlich vom Wert des Reglers abweicht, dann (und erst dann) den Regler neu kalibrieren und den Faktor Wert/Signal abspeichern oder notieren.
7. Nach jeder Kalibrierung die Veränderung zum Vor-Faktor kontrollieren und bewerten. Bei starken Veränderungen Ursachen suchen und eventuell den Zeitpunkt der Wartung des Sensors anpassen.

Man könnte glauben, hier kann der Beitrag enden. Aber in dieser Welt sind nicht nur Sabine und Armin unterwegs. Wie üblich, es folgt ein Ausflug in eine andere Branche. Hier reicht schon der Wechsel zum anderen Desinfektionsmittel als ...

Bonus-Material.

Weil die Stadt die Anlage besser ausnutzen möchte, wird von Hans-Georg aus der Stadtverwaltung das kleine Becken unseres Beispiels als Therapie-Becken mit 28 ... 32°C angeboten. Axel vom Ingenieurbüro muss die Wasseraufbereitungsanlage überarbeiten und wird die Anlage mit einer Ozon-Dosierung versehen. Vor einem Aktiv-Kohle-Filter wird ausreichend Ozon (1,0mg/l) dosiert. Nach DIN 19643-3:2012-11, Absatz 4.4.4 müssen nach einer Reaktionszeit von 3min vor dem Aktiv-Kohle-Filter mindestens 0,3mg/l übrig sein. Der Aktiv-Kohle-Filter soll dann soviel Ozon aufnehmen, dass weniger als 0,05mg/l Ozon im Filtrat verbleiben.

Fußnote „j“ zu diesem Punkt 4.4.4 könnte so verstanden werden, dass eine DPD Methode genutzt werden sollte, die die parallele Anwesenheit von Freiem Chlor berücksichtigt. Das ist etwas irritierend, denn der Farbstoff DPD reagiert auf beides. Für die Methode nach Palin wird ein Mangan(II)diphosphat-Komplex in saurem Medium mit Ozon in Richtung violett reagieren. In Sabines Bedienungsanleitung für das Photometer ist diese Methode nicht beschrieben, Geld für ein weiteres Photometer ist im Etat von Hans-Georg nicht geplant, also muss Sabine sich anders behelfen. Über eine kurze Abschaltung der Ozon-Dosierung hat sie aber mit ihrem aktuellen Photometer festgestellt, dass ohnehin kein Freies Chlor durch den Aktiv-Kohle-Filter kommt. Dann kann man also mit der notwendigen Kreativität auch die DPD-Methode für Ozon nutzen.

Sabine hat sich sofort nach der Inbetriebnahme der Ozon-Anlage an die Arbeit gemacht und ihre Fehlergrenzen für (\varnothing 10) auch für das Ozon bestimmt. Weil bis auf wenige Details alles gleichgeblieben ist (und wir mit dem ersten Beispiel einfacher rechnen können) ist sie mit dem Mittelwert (\varnothing 5) auf die gleichen $\pm 0,3\text{mg/l O}_3$ zufrieden.

Für die Messung der Konzentration im Reaktionsbehälter mit 1,0mg/l kann Sabine sich zufrieden zurücklehnen. Aber wie soll sie jetzt wissen, ob der 0,05mg/l Grenz-Wert im Filtrat eingehalten wird? Jedes DPD-Ergebnis größer als 0,02mg/l kann eine Überschreitung bedeuten!

Damit nicht genug, auf der Suche nach Abhilfe sieht Sabine in die Bedienungsanleitung des Photometers und muss feststellen, dass dort eine untere Mess-Grenze beschrieben ist. Natürlich, die Grenze des Gerätes ist bei 0,05mg/l ausgewiesen. Die Messung mittels

Photometer kann Sabine, zumindest um Sicherheit für die Badegäste zu gewährleisten, nicht benutzen.

Aber, zu allem Unglück, da steht in der DIN 19643-3:2012-11 4.7.4: „Während des gesamten Filterlaufs müssen im Filtrat die in Tabelle 7 aufgeführten Werte eingehalten werden.“ Soll Sabine jetzt täglich oder besser stündlich messen? Hat Hans-Georg die Mehraufwendungen berücksichtigt? Aber Sabine erinnert sich an die Erfahrungen beim Chlor und setzt einen membranbedeckten amperometrischen Sensor für Ozon „DOSASens OZ“ ein und baut sofort auch eine Umschaltung der Messwasser-Zufuhr mit ein paar Schläuchen dazu. Während des Kalibrierens arbeitet der Sensor mit Wasser aus dem Reaktor 1,0mg/l. Wenn der membranbedeckte amperometrische Sensor dann das Filtrat auf maximal 0,05mg/l überwacht ist der theoretische Fehler-Bereich auf ein Zwanzigstel gesunken. Dies sind $\pm 0,0025\text{mg/l}$. Nutzbar!

Der Blick über den Tellerrand!

Oft stecken wir alle in der Schwimmbad-Denkweise fest. Der Aktiv-Kohle-Filter erfüllt seinen Zweck, wenn KEIN Ozon im Filtrat zu finden ist. Also ist auch das Ziel dieser Messung ein ganz Anderes als am Anfang beschrieben. Vorwiegend wird also KEIN Ozon den Sensor erreichen. Sabine kann es nicht wissen, aber dafür hat sie ja ihren Chemikalien-Lieferanten! Jeder bisher besprochene Sensor braucht eine Mindestkonzentration des Desinfektionsmittels „zum Überleben“. Das System benötigt eine Sicherheits- und keine Mess-Einrichtung.

Wird der Sensor DOSASens OZ unter diesen Bedingungen eingesetzt, dann hat der Sensor kleinere Wartungsintervalle, und was noch viel wichtiger ist, das Risiko wird vom Sensor nicht abgedeckt. Wenn Sabine in die Auswahl-Tabelle für Sensoren auf der Webseite (Web-Adresse wie oben) schaut, dann findet sie einen Sensortyp für die „Abwesenheit von Chlor“. Und, welcher glücklicher Zufall, der Sensor (DOSASens CN) hat eine 1:1-Querempfindlichkeit für Ozon, zu finden in den Spalten rechts daneben. Querempfindlichkeit bedeutet in diesem Fall, der Sensor zeigt auch Konzentrationen von Ozon an.

Natürlich muss die Funktion der Sicherheit regelmäßig geprüft werden. Auch dafür reicht es, das Wasser aus dem Reaktor mit 1,0mg/l auf den Sensor zu leiten.

Zusammenfassung

Zu diesen und ähnlichen Themen gibt es auf meiner Webseite www.aquaandpools.de einige Tutorials. Abgesehen von einem anderen Stil der Beschreibung sind dort tiefere Informationen, zum Beispiel über die Funktionsweise der Sensoren, zu finden.

Vielen Dank für das Interesse!
Ich freue mich über jede Rückmeldung.

