



# Zertifikate und Genauigkeit des LILIAN Messgeräts

Chlor und pH-Wert



Stand: Februar 2024

# Inhalt

Das LILIAN erfüllt alle Anforderungen an die DIN19643. Die in der DIN geforderten Messbereiche und Genauigkeiten werden dabei sogar übererfüllt. Im Folgenden wird dieser Sachverhalt genauer beschrieben:

- Wie kann ich ein System zur Wasseranalyse objektiv bewerten und vergleichen?
- Die Zertifikate der Lilian Labs GmbH für Chlor und pH-Wert
- Die Zertifikate verstehen
  - a. Wo finde ich die Angaben zu Gesamtchlor und gebundenes Chlor?
  - b. Welche Methodik wurde verwendet?
  - c. Welche Vergleichsverfahren wurden verwendet?
  - d. Was bedeutet eigentlich Genauigkeit?
  - e. Standardabweichungen und Vertrauensbereich
  - f. Bestimmungs- und Nachweisgrenze
  - g. Das Bestimmtheitsmaß  $R^2$
  - h. Verfahrenskenndaten im LILIAN Zertifikat für pH-Wert
- Was wird bezüglich einer Hygienemessung konkret in der DIN19643 gefordert und wie belegt dies das vorgestellte LILIAN Zertifikat ?
- Fazit und Kontakt

## Wie kann ich allgemein ein System zur Wasseranalyse objektiv bewerten und vergleichen?

Es ist für Hersteller möglich, die entscheidenden Eigenschaften des Messsystems von unabhängigen Instituten und Einrichtungen bestimmen zu lassen. In der Regel erstellt dann der Hersteller ein Zertifikat, welches technisch belegbare und nachvollziehbare Werte liefert, mit denen ein objektiver Vergleich zwischen einzelnen Messsystemen möglich ist.

Im nächsten Abschnitt stellen wir Ihnen das Zertifikat der Lilian Labs für Chlor und pH-Wert vor. Die Messdaten und die Ergebnisse, die diesem Dokument zugrunde liegen, wurden von einem unabhängigen deutschen Institut ermittelt und berechnet.

Vergleichen Sie diese Werte mit den Zertifikaten anderer Hersteller, um die Qualität der Messungen mit anderen Messsystemen einschätzen zu können. Wir gehören zu den Besten! Und wundern Sie sich nicht: Nicht jeder Hersteller kann diese Zertifikate liefern – entscheiden Sie dabei selbst, ob Sie in diesem Fall den Marketingversprechen allein vertrauen wollen.

## Die Zertifikate der Lilian Labs für Chlor und pH-Wert

### Methodenvalidierungsdaten – Freies Chlor

#### Methode

Name	SensoStick Pool
Artikelnummer	#5012
Messung	Freies Chlor (fCl); Natriumhypochloridlösung
Methode	Photometrie DPD-Verfahren
Vergleichsverfahren	DIN EN ISO 7393-2
Messbereich	0,03 – 4,00 mg/l
Photometer	Lilian Pro
Küvette	10 mm, PMMA

#### Verfahrenskenndaten

Absolute Standardabweichung (N=10)	
Konzentrationslevel 0,060 mg/l Cl <sub>2</sub> [s <sub>1</sub> ]	0,0067 mg/l (12,7 %)
Konzentrationslevel 0,99 mg/l Cl <sub>2</sub>	0,013 mg/l (1,3 %)
Vertrauensbereich (95%) bei 1 mg/l	± 0,021 mg/l
Nachweisgrenze [3 · s <sub>1</sub> ]	0,020 mg/l
Bestimmungsgrenze [10 · s <sub>1</sub> ]	0,067 mg/l
Bestimmtheitsmaß R <sup>2</sup>	> 0,99, bezogen auf die Wiederfindungsfunktion im Arbeitsbereich von 0,03 mg/l – 4,00 mg/l Cl <sub>2</sub>

Das Dokument ist ohne Unterschrift gültig. Daten sind nach bestem Kenntnisstand aufgenommen und nach der Methode der guten Laborpraxis unabhängig bestätigt. Dennoch kann keine Gewähr, insbesondere für Schäden aufgrund von abgeleiteten Informationen aus diesem Dokument übernommen werden.

#### Literatur zur Methodik

B. Magnusson and U. Ornemark (eds.) Eurachem Guide: The Fitness for Purpose of Analytical Methods – A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics, (2nd ed. 2014). ISBN 978-91-87461-59-0. Bezug über [www.eurachem.org](http://www.eurachem.org).



Lilian Labs GmbH  
Salzdahlumerstraße 196  
38126 Braunschweig  
Germany  
[Lilianlabs.com](http://Lilianlabs.com)

## Methodenvalidierungsdaten – pH-Wert

### Methode

Name	SensoStick Pool
Artikelnummer	#5012
Messung	pH-Wert (pH)
Methode	Photometrie, Indikator Phenolrot
Vergleichsverfahren	DIN EN ISO 10523
Messbereich	6,3 – 8,4
Photometer	Lilian Pro
Küvette	10 mm, PMMA

### Verfahrenskenndaten

Messlösung	Mittelwert (N = 3) pH-Wert	Abs. Standardabweichung (N = 3) pH-Einheiten
pH 6,30 Pufferlösung	6,33	0,010
pH 6,50 Pufferlösung	6,48	0,029
pH 6,88 Pufferlösung	6,84	0,006
pH 7,00 Pufferlösung	7,03	0,021
pH 7,50 Pufferlösung	7,64	0,012
pH 8,00 Pufferlösung	8,13	0,000

Das Dokument ist ohne Unterschrift gültig. Daten sind nach bestem Kenntnisstand aufgenommen und nach der Methode der guten Laborpraxis unabhängig bestätigt. Dennoch kann keine Gewähr, insbesondere für Schäden aufgrund von abgeleiteten Informationen aus diesem Dokument übernommen werden.



Lilian Labs GmbH  
Salzdahlumerstraße 196  
38126 Braunschweig  
Germany

Lilianlabs.com

## Das Zertifikat verstehen

*Wo finde ich die Angaben zu Gesamtchlor und gebundenes Chlor?*

Die bekannten Chlorwerte freies Chlor und Gesamtchlor werden nach derselben Methode (DPD. Photometrie) bestimmt, gebundenes Chlor aus den erhaltenen Messwerten errechnet. Das Zertifikat der Lilian Labs GmbH validiert die Methodik und wird daher auf alle Chlorwerte angewandt.

*Welche Methodik wurde verwendet?*

Die Methode beschreibt die Art der Durchführung des Messvorganges. In unserem Fall erfolgt die Messung photometrisch in Kombination mit einem Nachweisverfahren (DPD-Methode für freies Chlor, Farbumschlagindikator Phenolrot für den pH-Wert).

**Freies Chlor (fCl):** Summe der Massenkonzentration von elementar gelöstem Chlor ( $\text{Cl}_2$ ), von hypochloriger Säure (HOCl) und Hypochlorit ( $\text{OCl}^-$ ) angegeben im mg/l.

**Gesamtchlor (tCl):** Die Summe aller oxidierend wirkenden (Chlor)-Verbindungen, einschließlich Chloramine in mg/l.

**pH-Wert:** Der pH-Wert (Abkürzung für Potential des Wasserstoffs, lat. pondus hydrogenii oder potentia hydrogenii) ist ein Maß für den sauren oder basischen Charakter einer wässrigen Lösung. Er ist die Gegenzahl des dekadischen Logarithmus (Zehnerlogarithmus) der Wasserstoffionen-Aktivität und eine Größe der Dimension Zahl. Je höher die Konzentration der Wasserstoffionen in der Lösung ist, desto niedriger ist auch der pH-Wert.

*Welche Vergleichsverfahren wurden verwendet?*

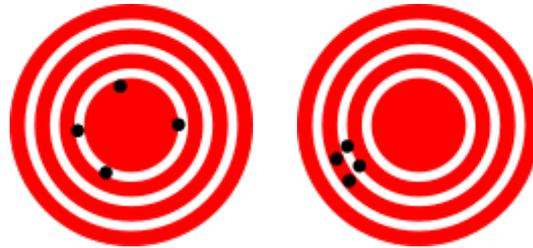
Vergleichsverfahren sind normierte Verfahren, nach denen die Vergleichs- bzw. Referenzwerte der Standardlösungen ermittelt werden. Für Chlor ist dies die DIN EN ISO 7393-2, für den pH-Wert die DIN EN ISO 10523.

Eine Standardlösung ist eine Lösung mit definierten und rückführbaren Eigenschaften, die nach einer Standardherstellungsvorschrift unter Laborbedingungen hergestellt und entsprechend des Vergleichsverfahrens überprüft wurde.

*Was bedeutet eigentlich Genauigkeit?*

Die Genauigkeit bezeichnet das Ausmaß der Annäherung von Einzelwerten an einen Bezugswert. Gemäß dieser Begriffsfestlegung ist ein Ergebnis dann genau, wenn es sowohl richtig als auch präzise ist: Genauigkeit = Präzision und Richtigkeit.

Die Präzision charakterisiert die Streubreite der erhaltenen Messwerte. Richtigkeit bedeutet das Richtigsein einer Aussage. Am einfachsten erklärt man dies an einem Bild:



In der linken Abbildung zeigen die Treffer eine hohe Richtigkeit, aber niedrige Präzision: Die Messwerte schwanken stark um den korrekten Wert. In der rechten Abbildung liegt eine niedrige Richtigkeit, aber hohe Präzision vor: Die Messwerte schwanken kaum aber um den falschen Wert (Bildquelle: Wikipedia).

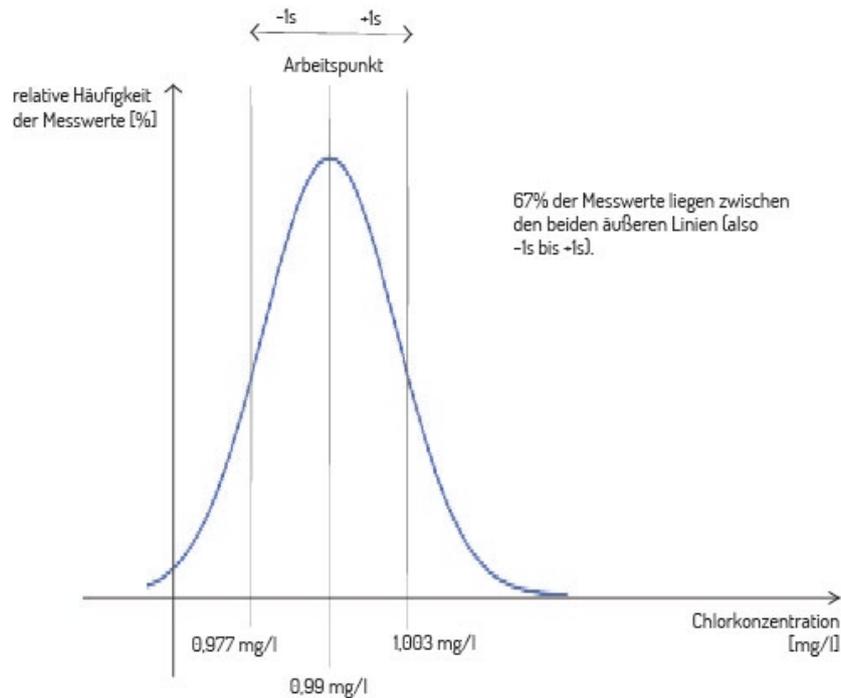
Ein Praxisbeispiel: Die Unterscheidung der Begrifflichkeiten ist auch bei der Unterscheidung von Kalibration und Justage wichtig. Bei der Kalibration wird das Messgerät auf die Genauigkeit eingestellt. In der Praxis kann es aber sein, dass bestimmte Faktoren die Richtigkeit „verschieben“. Wenn ich beim Bogenschießen zum Beispiel auf eine Zielscheibe schieße, muss ich den Wind einberechnen und leicht versetzt zielen. Das ist dann die Justage, zu der auch das „Nullen“ bei einer Messung dazugehört: Man setzt einen Offset der Richtigkeit so, dass die gewünschte Genauigkeit erzielt wird.

### *Standardabweichungen und Vertrauensbereich*

Die erste Angabe im Zertifikat unter „Verfahrenskenndaten“ ist die Absolute Standardabweichung. Eine Standardabweichung ist in der beschreibenden Statistik ein Maß für die Streuung von einer endlichen Anzahl von reellen Werten um ihren Mittelwert, oder einfacher: Sie beschreibt die Präzision des Messinstruments. Die Angabe kann absolut (Absolute Standardabweichung) oder relativ (Relative Standardabweichung) angegeben werden.

Bei einer einfachen Standardabweichung liegen ca. 67% aller Messwerte in dem genannten Intervall. Im LILIAN Zertifikat heißt es konkret: Bei einer Konzentration freien Chlors von 0,060 mg/l beträgt die absolute einfache Standardabweichung 0,0067 mg/l. Das bedeutet: Wenn die mittlere gemessene Konzentration von freiem Chlor bei 0,060 mg/l liegt, zeigt das LILIAN in 67% aller Fälle einen Wert zwischen 0,0533 mg/l bis 0,0667 mg/l an.

Bei einer Konzentration freien Chlors von 0,99 mg/l beträgt die Standardabweichung 0,013 mg/l, also liegen 67% der Messungen zwischen 0,977 mg/l bis 1,003 mg/l. Dies soll die folgende Abbildung nochmal veranschaulichen:



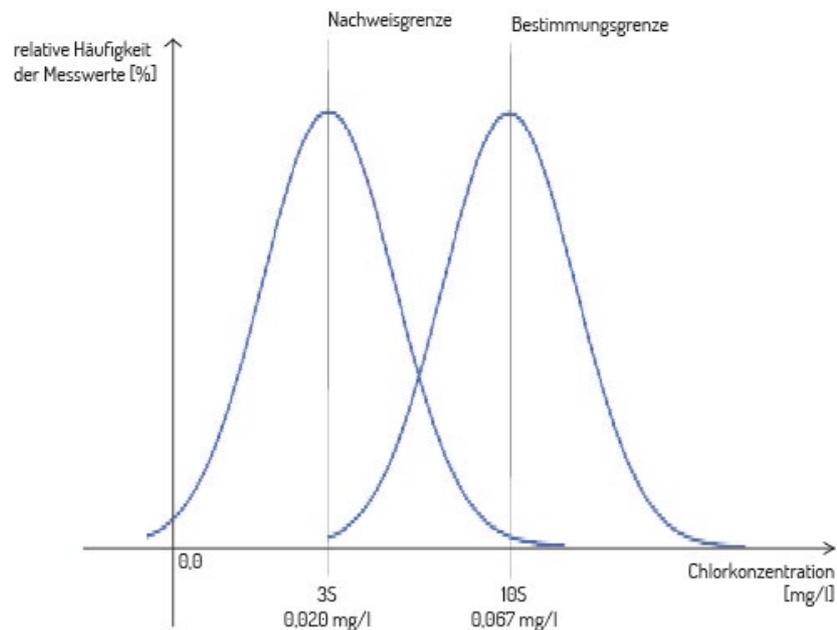
Hier zeigt sich ein Problem: Wenn ein Messgerät in nur 2 von 3 Fällen diese Präzision erreicht, ist die Aussage für eine praktische Anwendung eher niedrig. Daher wurde noch der Vertrauensbereich bei 1,00 mg/l freien Chlors angegeben (+- 0,021 mg/l): In 95 von 100 Messungen liegen die Messwerte zwischen 0,979 mg/l bis 1,021 mg/l. Der Arbeitspunkt liegt hierfür bei 1,00 mg/l freien Chlors, da dies ein typischer Arbeitswert für die Anwendung im Schwimmbad ist.

### *Bestimmungs- und Nachweisgrenze*

Im Zertifikat sind auch die sogenannten Bestimmungs- und Nachweisgrenzen angegeben. Die Nachweisgrenze bezeichnet den extremen (niedrigen) Wert eines Messverfahrens, bis zu dem die Messgröße gerade noch zuverlässig nachgewiesen werden kann. Als nachgewiesen gilt, wenn der Messwert mindestens drei Standardabweichungen über Null liegt. In einfachen Worten ausgedrückt bedeutet das: In 99 von 100 Fällen erkennt das Messgerät, dass es sich nicht um den Wert „0“ handelt.

Die Bestimmungsgrenze ist die kleinste Konzentration eines Analyten, die quantitativ mit einer festgelegten Präzision bestimmt werden kann. Ein Messwert gilt als quantitativ, wenn die Präzision 3,33x besser ist als bei der Nachweisgrenze. Dabei liegt in der Regel das gesamte mögliche Messintervall vollständig über der Nachweisgrenze.

Das folgende Diagramm soll diesen beschriebenen Zusammenhang nochmal veranschaulichen:



In Blau eingezeichnet sind die möglichen Messergebnisse des Messgeräts mit ihrer relativen Häufigkeit bei verschiedenen Chlorkonzentrationen. Dies nennt man eine Messwertverteilung. Sie ist gaussförmig, d.h. am wahrscheinlichsten wird der mittlere Messwert gemessen und nach höheren und niedrigeren Messwerten hin sinkt die Wahrscheinlichkeit zur Messung entsprechender Werte bis hin zu 0% Wahrscheinlichkeit.

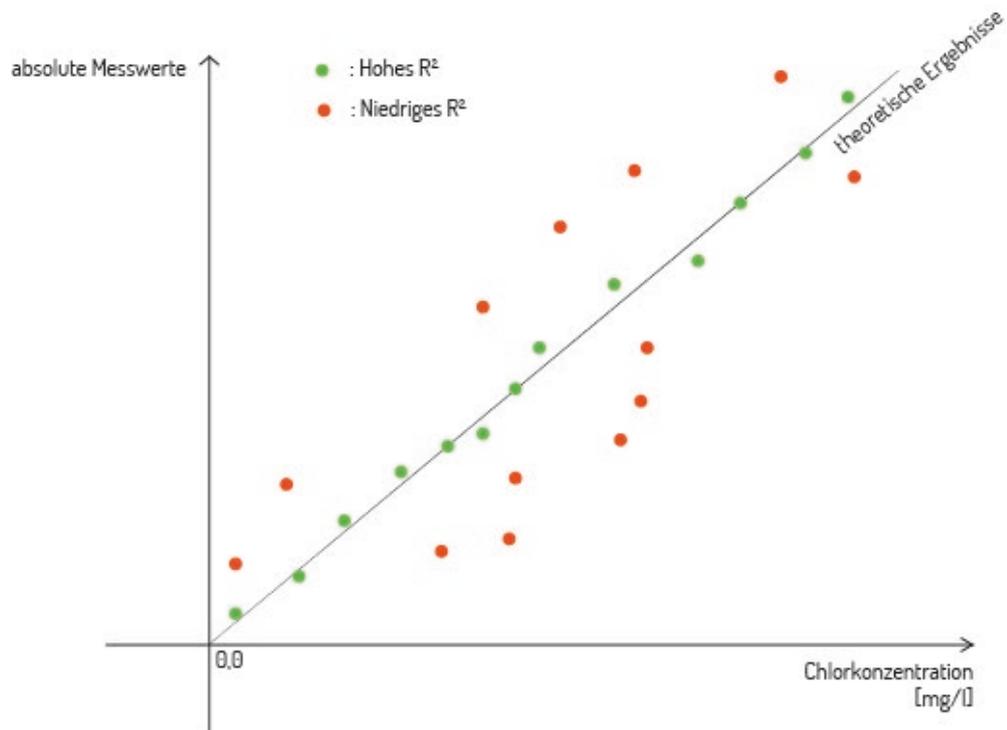
Bei der Nachweisgrenze (3S = 3-fache Standardabweichung) ist die Messwertverteilung so, dass in 99 % der Fälle Messwerte von größer 0 detektiert werden. Daher der Name „Nachweisgrenze“, im LILIAN Zertifikat angegeben bei 0,020 mg/l Chlorkonzentration. Dies ist noch in dem Bereich, der von LILIAN als „Under Range (UR)“, bzw. „<0,03 mg/l“, also noch nicht messbar, angezeigt wird. Erst ab 0,030 mg/l wird ein Messwert angezeigt, um hier für mehr Sicherheit zu sorgen.

Bei der Bestimmungsgrenze (10S = 10fache Standardabweichung) erkennt man, dass die Messwertverteilung vollständig über der Nachweisgrenze liegt. Im LILIAN Zertifikat ist die Bestimmungsgrenze bei einer Chlorkonzentration von 0,067 mg/l angegeben.

### *Das Bestimmtheitsmaß $R^2$*

Die letzte Angabe bei den Verfahrenskenndaten im LILIAN Zertifikat ist das Bestimmtheitsmaß  $R^2$ . Das Bestimmtheitsmaß ist in der Statistik eine Kennzahl zur Beurteilung der Anpassungsgüte einer Regression – beispielsweise, um zu bewerten, wie gut Messwerte zu einem Modell passen.

Im Diagramm sind die absoluten Messwerte über die Chlorkonzentration aufgetragen (nur anschaulich, nicht quantitativ).



Die verschiedenen Farben der Messwerte (rot und grün) stellen dabei zwei Messreihen dar. Die theoretischen Soll-Werte sind als Linie eingezeichnet. Es gilt: Je dichter die Messwerte an der Linie liegen, umso höher ist die Genauigkeit (nicht nur die Präzision) des Messgeräts.

Die grünen Messwerte sind sehr nah an den theoretischen Soll-Werten und man würde ein entsprechend hohes  $R^2$  berechnen. Die roten Messwerte sind weiter von den theoretischen Soll-Werten entfernt, daher würden diese Messwerte ein niedriges  $R^2$  ergeben.

Man gibt das  $R^2$  als Zahl zwischen 0 und 1 an, wobei ein Wert von 1 bedeuten würde, dass alle gemessenen Messwerte exakt den theoretischen Ergebnissen entsprechen. Im LILIAN Zertifikat ist ein  $R^2$  von mehr als 0,99 angegeben. Entsprechend genau sind demnach die Messergebnisse bezüglich der Chlorwerte, die Sie mit dem LILIAN erzielen. Die Wiederfindungsfunktion, im Arbeitsbereich von 0,03 – 4,00 mg/l  $Cl_2$ , wird also mit einer entsprechen hohen Korrelation über den gesamten Bereich abgebildet, also: Einen genauen Messwert erhält man über dem gesamten Messbereich.

#### *Verfahrenskenndaten im LILIAN Zertifikat für pH-Wert*

Mit den Erklärungen bezüglich des Chlor-Zertifikats lässt sich das Zertifikat bezüglich des pH-Werts jetzt einfach verstehen. Für Messlösungen mit vorgegebenen pH-Werten wurde

der mittlere Messwert aus drei Messungen bestimmt. Man kann in der zweiten Spalte ablesen, wie nah diese Mittelwerte an den Sollwerten liegen.

In der dritten Spalte ist zusätzlich noch der Wert für die einfache Standardabweichung angegeben, ebenfalls bei einem Probenumfang von 3. Für einen pH-Wert von 7,03 ergibt sich beispielsweise damit: In 67% aller Fälle misst das LILIAN Messgerät einen pH-Wert zwischen 7,01 und 7,05.

## Was wird bezüglich einer Hygienemessung konkret in der DIN19643 gefordert und wie belegt dies das vorgestellte LILIAN Zertifikat?

In der aktuellen Fassung der DIN19643 (Stand Juni 2023) sind die Vorgaben für die Hygienemessungen in „Kapitel 11.4.2 Messwerterfassung“ geregelt. Im Folgenden sind kursiv Zitate angegeben, dahinter steht in normaler Schriftart unsere Bemerkung dazu.

*Die Zeitverzögerung durch Messwassertransport darf 0,5 min und die Trägheit des Messsystems sollte 1 min nicht überschreiten.*

Hier wird dem Problem bei Messungen von Chlor begegnet, dass das Chlor aus der Wasserprobe entweicht. Laut DIN19643 soll also die Zeit von der Probenentnahme bis zum Messergebnis 90 Sekunden nicht überschreiten. Das ist mit dem LILIAN gegeben.

*Der Messbereich für freies Chlor muss mindestens bis zum 1,5-fachen des oberen Wertes für den Gehalt an freiem Chlor nach 5.3, Tabelle 2, Fußnote d) reichen. Die Fehlergrenzen müssen kleiner als 0,05 mg/l freies Chlor sein.*

Das LILIAN Messgerät hat für Chlor einen Messbereich von 0,03 mg/l - 4,00 mg/l und erfüllt damit die Anforderung bezüglich des „oberen Wertes für den Gehalt an freiem Chlor“ laut DIN19643. Die Fehlergrenze liegt mit  $\pm 0,021$  mg/l deutlich unter den geforderten 0,05 mg/l (laut LILIAN Zertifikat für freies Chlor, Vertrauensbereich bei 1,00 mg/l)!

*Die pH-Wert-Messung muss kontinuierlich mit einer elektrometrischen pH-Elektrode erfolgen. Die tägliche Funktionskontrolle dieser fest installierten pH-Elektrode sollte durch eine elektrometrische pH-Wert-Messung (Handmessgerät) vorgenommen werden. Die Messung kann auch mittels Photometer mithilfe von Phenolrot als Indikator vorgenommen werden, wenn das Puffervermögen bzw. der Salzgehalt des Wassers diese Methode nicht einschränken. Weiterhin ist der begrenzte Messbereich von pH 6,4 bis pH 8,2 zu beachten. Abweichungen zwischen dem kontinuierlichen Anzeigegerät und dem Kontrollgerät dürfen nicht größer als  $\pm 0,2$  pH-Einheiten sein und sind bei immergleicher Abweichung zu tolerieren oder mittels Offseteinstellung am Regelungsgerät zu hinterlegen.*

Das LILIAN Messgerät misst im geforderten Mesbereich und hat laut dem LILIAN Zertifikat abhängig vom pH-Wert eine Abweichung deutlich unter den geforderten  $\pm 0,2$ . Sie können das LILIAN also auch für pH-Wert-Messungen bedenkenlos einsetzen.

*Bei der photometrischen Bestimmung des freien Chlors und des Gesamtchlors von Hand ist die Verwendung von Einmalküvetten zu bevorzugen. Bei Mehrfachmessung mit derselben Küvette können durch Verschleppung der Nachweisreagenzien falsche Messwerte erhalten werden.*

Dies ist mit der Verwendung des LILIAN Wasseranalysesystem gegeben. Dadurch, dass für jede Messung ein neuer SensoStick verwendet wird, folgen Sie automatisch der Empfehlung der DIN - Norm und vermeiden dadurch Verschleppungen von Nachweisreagenzien.

## Fazit und Kontakt

Wie Sie dem Dokument entnehmen konnten, können Sie das LILIAN Wasseranalyse-System bedenkenlos im Bäderbereich einsetzen. Wenn Sie Fragen haben oder mehr Informationen zum LILIAN wünschen, kontaktieren Sie uns gerne.



Lilian Labs GmbH  
Salzdahlumer Str. 196  
38126 Braunschweig  
Deutschland

Tel. +49 531 387 274 36  
E-Mail: [info@lilianlabs.com](mailto:info@lilianlabs.com)  
Web: <https://pools.lilianlabs.com>

Autoren: Dr.-Ing. Alexander Rohr, Dr.-Ing. Torsten Rabe