

Leitfaden Leitfähigkeit



METTLER TOLEDO
Prozessanalytik

Online-Prozess-
und Reinwasser-
systeme

Leitfaden für Online-Leitfähigkeitsmessungen

Theorie und Praxis

METTLER TOLEDO

1	Einleitung	5
2	Theorie	6
2.1	Elektrische Leitfähigkeit – Grundlagen	6
2.2	Definition von Leitfähigkeit	6
2.3	Leitfähigkeit von Lösungen	7
	2.3.1 Gelöste Ionen	8
	2.3.2 Dissoziation von Wasser	10
2.4	Messprinzip	11
2.5	Leitfähigkeitssensortypen	14
	2.5.1 2-Pol-Leitfähigkeits-Messzelle	14
	2.5.2 4-Pol-Leitfähigkeits-Messzelle	15
	2.5.3 Induktive Leitfähigkeits-Messzelle	16
	2.5.4 Werkstoffe	17
	2.5.5 Auswahl des richtigen Sensors	17
2.6	Temperatureffekte	18
	2.6.1 Lineare Temperaturkompensation	20
2.7	Störfaktoren in Leitfähigkeitsmessungen	21
	2.7.1 Gelöste Gase	21
	2.7.2 Blasen	22
	2.7.3 Beschichtung der Elektrodenoberfläche	23
	2.7.4 Geometrieabhängige Fehler – Feldeffekte	23
3	Überlegungen zur Praxis	24
3.1	Kalibrierung und Verifizierung	24
	3.1.1 Messkreiskalibrierung	24
	3.1.2 Sensorkalibrierung	24
	3.1.3 Standardlösungen	26
3.2	Messung	28
3.3	Messungen geringer Leitfähigkeit	29

3.4	Wartung und Lagerung	29
3.5	Alternative Maßeinheiten	30
	3.5.1 Widerstand	30
	3.5.2 TDS	30
	3.5.3 Konzentration	32
3.6	Spezielle Industriemessungen	33
	3.6.1 Pharmawasser	33
	3.6.2 Kraftwerkschemie	35
	3.6.3 Neutralisierte Leitfähigkeitsmessung industrieller Dampfkessel	36
4	Häufig gestellte Fragen	38
5	Glossar	42

1. Einleitung

Die elektrische Leitfähigkeit wird schon seit über 100 Jahren gemessen und ist auch heute noch ein wichtiger und häufig verwendeter Analyseparameter. Dank der äußerst zuverlässigen, schnell ansprechenden und relativ kostengünstigen Messgeräte ist die Leitfähigkeit eine wertvolle und praktische Größe zur Qualitätskontrolle. In manchen Anwendungen wird der Widerstand gemessen, also der Kehrwert der Leitfähigkeit, und mit reziproken Einheiten.

Die elektrische Leitfähigkeit ist ein nicht spezifischer Summenparameter für alle gelösten ionischen Stoffe (Salze, Säuren, Basen und einige organische Substanzen) in einer Lösung. Die Leitfähigkeit kann nicht zwischen Ionen verschiedener Arten unterscheiden. Der Messwert ist proportional zu dem kombinierten Effekt aller Ionen in der Probe. Aus diesem Grund sind Leitfähigkeitsmessgeräte wichtige Instrumente, um die unterschiedlichsten Arten von Wasser (Reinwasser, Trinkwasser, natürliches Wasser, Prozesswasser usw.) sowie andere Lösemittel zu überwachen. Mithilfe von Leitfähigkeitsmessungen wird auch die Konzentration leitfähiger Chemikalien gemessen.

Dieser Leitfaden enthält die wichtigen Grundlagen, die Sie für das Verständnis von Leitfähigkeits- und Widerstandsmessungen benötigen. Des Weiteren werden wichtige Faktoren und mögliche Fehlerquellen behandelt, die sich auf die Messung auswirken. Es werden sowohl theoretische als auch praktische Aspekte behandelt, die für die zuverlässige Kalibrierung und Messung in zahlreichen Anwendungen relevant sind.

2. Theorie

2.1 Elektrische Leitfähigkeit – Grundlagen

Elektrische Leitfähigkeit ist die Fähigkeit eines Stoffes, elektrischen Strom zu leiten. Der Begriff Leitfähigkeit kann auch in anderem Zusammenhang eingesetzt werden (z. B. Wärmeleitfähigkeit). In diesem Leitfadens bezieht sich der Begriff „Leitfähigkeit“ immer auf die elektrische Leitfähigkeit.

Die Leitung von Elektrizität durch Materie erfordert das Vorhandensein geladener Teilchen. Leiter lassen sich in zwei Hauptgruppen unterteilen, je nach Art des geladenen Teilchens. Leiter der ersten Gruppe (hauptsächlich Metalle) bestehen aus einem Atomgitter mit einer Außenhülle aus Elektronen. Die Elektronen in dieser „Elektronenwolke“ können sich nach Belieben von ihren Atomen lösen und Elektrizität durch das Gitter transportieren – also durch die Materie. Metalle, Graphit und einige andere chemische Verbindungen gehören in diese Gruppe.

Die Leiter in der zweiten Gruppe sind Elektrolyte, bei denen Ionen die Ladung tragen. Die Ladungsübertragung in Elektrolyten ist immer an den Transport von Materie in Form von Ionen gebunden. Die Ionisierung erfolgt durch Auflösung einer Substanz in einem polaren Lösemittel (beispielsweise Wasser) oder durch Schmelzen.

2.2 Definition der Leitfähigkeit

Gemäß dem Ohm'schen Gesetz (1) ist die an eine Lösung angelegte Spannung (V) proportional zum Strom (I), der durch die Lösung fließt.

$$V = R \times I \quad (1)$$

R = Widerstand (Ohm, Ω)

V = Spannung (Volt, V)

I = Strom (Ampere, A)

Der Widerstand (R) ist eine Konstante der Proportionalität und kann aus dem gemessenen Stromfluss errechnet werden, wenn eine bekannte Spannung angelegt wird:

$$R = \frac{V}{I} \quad (2)$$

Der Leitwert (G) wird definiert als Kehrwert des Widerstands:

$$G = \frac{1}{R} \quad (3)$$

G = Leitwert (Siemens, S)

Zur Messung des Widerstands oder Leitwerts einer Probe wird eine Messzelle benötigt. Die Messzelle besteht aus mindestens zwei elektrisch leitfähigen Elektroden (auch als Pole bezeichnet) mit gegensätzlicher Ladung. Die Elektroden bilden gemeinsam eine Messzelle. Die Zelle und das Gehäuse bilden zusammen den Sensor.

Der gemessene Leitwert hängt auch von der Geometrie der Messzelle ab, die durch die Zellkonstante (K) beschrieben wird. Sie ergibt sich aus dem Abstand zwischen den Elektroden (l) und der effektiven Querschnittsfläche des sich zwischen ihnen befindlichen Elektrolyten (A).

$$K = \frac{l}{A} \quad (4)$$

K = Zellkonstante (cm⁻¹)

l = Abstand zwischen den Elektroden (cm)

A = Elektrolytfläche zwischen die Elektroden (cm²)

Der Leitwert kann in Leitfähigkeit (κ) umgerechnet werden, dies hängt von der verwendeten Messzelle ab. Dazu multipliziert man den Leitwert mit der Zellkonstante:

$$\kappa = G \times \frac{l}{A} = G \times K \quad (5)$$

κ = Leitfähigkeit (S/cm)

Der Widerstand ist der Kehrwert der Leitfähigkeit:

$$\rho = 1 / \kappa \quad (6)$$

ρ = Widerstand (Ω•cm)

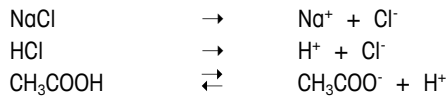
2.3 Leitfähigkeit von Lösungen

Die meisten reinen Lösemittel sind nichtleitend, ihre Leitfähigkeit liegt nahe Null. Gelöste Feststoffe mit ionischen oder sehr polaren Bindungen

dissoziieren in Lösung und machen es möglich, dass sie Elektrizität transportiert. Die Auswirkungen gelöster Ionen werden in Abschnitt 2.3.1 erläutert. Wasser dissoziiert in sehr geringem Umfang ebenfalls in Ionen, deshalb hat selbst absolut reines Wasser eine gewisse Leitfähigkeit. Diese Dissoziation von Wasser wird in Abschnitt 2.3.2 beschrieben.

2.3.1 Gelöste Ionen

Der Zerfall von Stoffen, die Ionen bilden, wird als elektrolytische Dissoziation bezeichnet. Beispiele für elektrolytische Dissoziation sind:



Es gibt einen Unterschied zwischen starken und schwachen Elektrolyten. Starke Elektrolyte, wie Natriumchlorid und Salzsäure, dissoziieren vollständig zu Natrium- und Chloridionen oder Protonen und Chloridionen. Im Gegensatz dazu dissoziieren schwache Elektrolyte wie Essigsäure nur teilweise, was durch den beidseitigen Pfeil darüber symbolisiert wird. Das bedeutet, dass die Elektrolytlösung Acetat-Ionen (CH_3COO^-) und Protonen (H^+) sowie nicht-ionische Essigsäuremoleküle enthält (CH_3COOH). Die Dissoziation ist stark temperaturabhängig und kann mit einer Dissoziationskonstante quantifiziert werden. Nur der dissoziierte, ionische Anteil trägt zur Leitfähigkeit bei.

Der Beitrag eines Ions zur Leitfähigkeit hängt von seiner Konzentration, seiner Ladung und seiner Mobilität im Lösemittel ab. Die Leitfähigkeit einer Probe kann ausgedrückt werden als Funktion der Konzentrationen von gelösten Ionen und deren elektrochemischen Eigenschaften:

$$\kappa = \sum_i c_i Z_i \lambda_i \quad (7)$$

c = Ionenkonzentration [mol/L]

Z = Ionenladungszahl

λ = Ionenäquivalentleitfähigkeit [S·cm²/mol]

Die Ionenäquivalentleitfähigkeit ist eine spezifische Eigenschaft jedes Ionentyps. Sie hängt nicht nur vom Ionentyp ab, sondern auch von der Konzentration und der Temperatur.

Ionenäquivalentleitfähigkeit λ [25 °C, in H ₂ O bei sehr hoher Verdünnung]			
Kationen [$S \cdot \text{cm}^2/\text{mol}$]		Anionen [$S \cdot \text{cm}^2/\text{mol}$]	
H ⁺	349,8	OH ⁻	198,6
Li ⁺	38,7	Cl ⁻	76,4
Na ⁺	50,1	HCO ₃ ⁻	44,5
NH ₄ ⁺	73,4	½ CO ₃ ²⁻	69,3
½ Mg ²⁺	53,1	NO ₃ ⁻	71,5
½ Ca ²⁺	59,5	½ SO ₄ ²⁻	80,0

Tabelle 1: Ionenäquivalentleitfähigkeit unterschiedlicher Ionenarten

Die Ionenäquivalentleitfähigkeit steigt allgemein mit der Ladungszahl und sinkt mit der Größe. Die vorhergesagten Werte können sich aber von den tatsächlichen Messwerten in Tabelle 1 unterscheiden. Das kleine Lithium-Ion ist beispielsweise viel weniger leitfähig als das größere Ammonium-Ion. Das liegt daran, dass die Größe des solvatisierten Ions, nicht die Größe des Ions selber, der für die Mobilität entscheidende Faktor ist. Ein kleineres, stark geladenes Ion wie Lithium kann mehr Wassermoleküle anziehen und eine Solvathülle bilden, als ein größeres, aber weniger stark geladenes Ion. Die sehr hohen Leitwerte eines Protons (H⁺) und Hydroxid-Ions (OH⁻) stechen ebenfalls hervor. Der Transportmechanismus dieser beiden Ionen beruht nicht auf ionischer Migration. Protonen wandern leicht von Oxonium (H₃O⁺) zum umgebenden H₂O oder von H₂O zu Hydroxid (OH⁻). Die Ladung wird hauptsächlich durch schnellen Elektronenaustausch befördert, nicht durch die langsamere Ionenmigration. Deshalb sind Säuren und Basen viel leitfähiger als Salze. Dies zu wissen kann in vielen Anwendungen wichtig für das Verständnis der Aussagekraft der Leitfähigkeitswerte sein.

Wie bereits erwähnt ist die Ionenäquivalentleitfähigkeit kein feststehender Wert. Mit steigender Konzentration nimmt die Ionenäquivalentleitfähigkeit ab, da die Interferenzen durch Ionen, die sich in entgegengesetzte Richtungen bewegen, zunehmen. Bei schwachen Elektrolyten nimmt der Leitwert auch aufgrund der geringeren Dissoziationsrate bei höheren Konzentrationen ab.

Auch die Temperatur beeinflusst die Ionenäquivalentleitfähigkeit. Höhere Temperaturen führen zu gesteigerter Teilchenbewegung und senken die Viskosität des Lösemittels. Dadurch werden die Ionen beweglicher und die Leitfähigkeit steigt. Da die Viskosität ein Merkmal des Lösemittels ist, steigt meistens die Mobilität aller Ionen mit steigender Temperatur gleich stark. Dies vereinfacht die Temperaturkompensation bei allgemeinen Messanwendungen. Bei schwachen Elektrolyten kann jedoch eine höhere Temperatur den Betrag der Dissoziation ändern und so die Leitfähigkeit zusätzlich beeinflussen. Das erschwert die Temperaturkompensation.

Die Leitfähigkeit einer Lösung hängt von verschiedenen Parametern ab, die sich manchmal gegenseitig beeinflussen. Die wesentlichen Einflussfaktoren auf die Leitfähigkeit lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Art des gelösten Elektrolyts (Ionenladung, Ionenradius, Ionenbeweglichkeit)
- Konzentration des gelösten Elektrolyten
- Dissoziationsgrad des Elektrolyten
- Lösemittel (Viskosität)
- Temperatur

2.3.2 Dissoziation von Wasser

Reinwasser ohne Verunreinigungen hat eine Leitfähigkeit von $0,055 \mu\text{S}/\text{cm}$ und einen Widerstand von $18,18 \text{ MOhm}\cdot\text{cm}$ bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Diese geringe Leitfähigkeit kommt von den Oxonium- (H_3O^+) und Hydroxid- (OH^-) Ionen, die durch die Dissoziation des Wassers entstehen. Das Gleichgewicht dieser Dissoziation liegt stark auf der Wasserseite, und nur zwei von je einer Milliarde Wassermolekülen liegen in ionischer Form vor. Der Einfluss dieser Dissoziation ist in allgemeinen Messanwendungen unerheblich, ist jedoch in Reinwasser dominant. Der Grad der Dissoziation von Wasser ist sehr temperaturabhängig, deshalb muss man bei Reinwassermessungen der Temperaturkompensation besondere Aufmerksamkeit schenken.

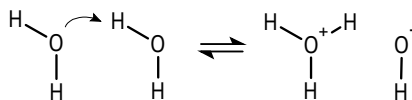


Abbildung 1: Dissoziation von Wasser

2.4 Messprinzip

Eine Leitfähigkeits-Messzelle besteht aus einem Elektrodenpaar, an das Spannung angelegt wird. Die Instrument misst den fließenden Strom und berechnet die Leitfähigkeit (siehe Kapitel 2.2). Diese Erklärung des Messprinzips ist jedoch stark vereinfacht.

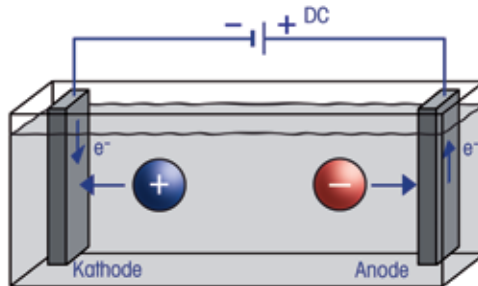


Abbildung 2: Schematische Darstellung des Aufbaus einer Leitfähigkeits-Messzelle

Wenn Gleichstrom (DC) an die Elektroden angelegt wird, wandern die positiv geladenen Ionen (Kationen) zur negativ geladenen Elektrode (Kathode) und die negativ geladenen Ionen (Anionen) bewegen Sie zur positiv geladen Elektrode (Anode) (siehe Abbildung 2). Dies kann zu einer Anhäufung von Ionen in der Nähe der Elektrodenoberflächen führen, einer Situation, die als Polarisation bezeichnet wird und die chemische Reaktionen verursacht. Diese Elektrolyse beeinflusst die Zusammensetzung der Lösung und deshalb auch die Leitfähigkeit. Zur Verhinderung unerwünschter Polarisation und Elektrolyse-Reaktionen wird Wechselspannung (AC) zur Leitfähigkeitsmessung verwendet. Bei Wechselspannung wandern die Ionen nicht in eine Richtung; sie oszillieren im Rhythmus der angelegten Frequenz an ihren Positionen (siehe Abbildung 3).

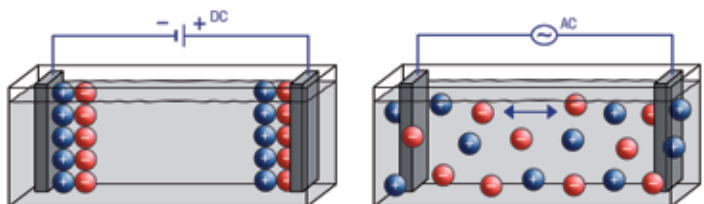


Abbildung 3: Unterschiedliche Wanderung von Ionen, wenn Gleichstrom oder Wechselstrom an die Messzelle angelegt wird

Auch die Verwendung von Wechselstrom eliminiert die Anhäufung von Ionen nicht vollständig. Alle Effekte, die beim Anlegen von Strom an der Grenzoberfläche zwischen Elektroden und Lösung auftreten, werden unter dem Sammelbegriff Polarisation zusammengefasst. Der wichtigste Effekt ist die Bildung einer doppelten Ionenschicht, welche die Mobilität der Ionen nahe der Oberfläche behindert. Diese Schicht hat den gleichen Effekt, wie die Verunreinigung der Elektrodenoberfläche und verursacht einen zusätzlichen Widerstand. Polarisation beeinflusst die Messung von Proben mit mittlerer bis hoher Elektrolytkonzentration negativ und senkt die Linearität am oberen Ende des Bereichs (siehe Abbildung 4). Polarisationseffekte können verringert oder ausgeschlossen werden durch:

- Einstellung der Messfrequenz: Je höher die Messfrequenz, desto weniger Zeit bleibt den Ionen zur Anhäufung an einer Elektrode und zum Aufbau einer Doppelschicht; hohe Messfrequenzen verringern die Polarisation.
- Optimierung der Elektrodenoberfläche: Durch Aufrauen der Oberfläche der Elektroden wird ihre Oberfläche vergrößert, die Stromdichte reduziert und damit ebenfalls die Polarisation verringert (siehe Kapitel 2.5.4).
- Durch Verwendung einer 4-Pol-Leitfähigkeits-Messzelle: Diese Art Leitfähigkeits-Messzelle unterliegt deutlich geringeren Polarisationseffekten (siehe Kapitel 2.5.2)

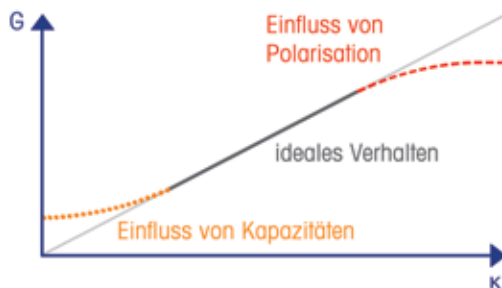


Abbildung 4: Negative Auswirkungen von Polarisation und Kapazitäten auf Leitfähigkeitsmesswerte

Die Linearität im unteren Messbereich wird durch die Auswirkungen der Kapazität begrenzt (siehe Abbildung 4). Zwei Elektroden in einem nicht leitenden Medium verhalten sich wie ein Kondensator. Wird an diese Elektroden Gleichspannung angelegt, kann keine Elektrizität fließen. Der kapazitive Widerstand ist unendlich hoch, und der Leitwert ist Null. Wird jedoch Wechselfspannung an die Elektroden angelegt, fällt der kapazitive Widerstand, und der Leitwert steigt entsprechend. Noch wichtiger bei Prozessmessungen ist, dass lange Kabel zwischen Sensor und Messgerät die Kapazität signifikant erhöhen können. Der Einfluss der Kapazität lässt sich verringern oder vermeiden durch:

- Einstellung der Messfrequenz: Je niedriger die Messfrequenz, desto geringer ist der Einfluss der Kapazität.
- Durch Verwendung einer Leitfähigkeits-Messzelle mit niedriger Kapazität: Je kleiner die Elektrodenoberfläche und je größer der Abstand (l) zwischen den Elektroden, desto niedriger ist die Kapazität. Dies stellt jedoch keine praktikable Option dar, denn für Messungen in einem niedrigen Leitfähigkeitsbereich braucht man Zellen mit kleiner Zellkonstante (großer Elektrodenoberfläche und kleiner Abstand zwischen den Elektroden), um den Widerstand ausreichend gering für eine zuverlässige Messung zu halten.
- Die Verwendung spezieller Schaltungen und Kabel: Ein Aufbau des Messsystems mit sorgfältiger Signalverarbeitung kann die Effekte durch Kabelkapazität verringern.
- Die Verwendung digitaler Sensoren: Wenn Messkreise sowie die analog-digital-Wandlung im Sensor integriert sind, wird der zu überwindende Abstand für das Gleichstrommesssignal vernachlässigbar kurz, sodass Kabelkapazität eliminiert wird. Über das lange Kabel zum Instrument wird nur ein stabiles Digitalsignal übertragen.

Die optimale Messfrequenz hängt vom Messbereich ab. Deshalb wird die Frequenz an die Leitfähigkeit der Probe angepasst. Im Allgemeinen kommen bei niedriger Leitfähigkeit niedrige Frequenzen zur Anwendung, wenn Polarisierungseffekte unerheblich sind und Kapazität eine Rolle spielt. Hohe Frequenzen kommen bei hohen Leitfähigkeiten zur Anwendung, damit die Polarisierungseffekte reduziert werden.

Modernste Leitfähigkeitsmesskreise passen die Messfrequenz und Spannung automatisch an den gemessenen Bereich an. Die Algorithmen für

diese Anpassungen unterscheiden sich je nach Instrumentenhersteller. Es gibt deshalb sehr unterschiedliche Messbereichsspezifikationen für eine bestimmte Zellkonstante. UniCond® Digitalsensoren von METTLER TOLEDO Thornton sind für außergewöhnlich weite Messbereiche geeignet.

2.5 Leitfähigkeits-sensortypen

Die Verschiedenheit der Anwendungen macht naturgemäß den Einsatz unterschiedlicher, auf die jeweilige Situation optimal abgestimmter Messtechnologien erforderlich. Folgende drei Technologien werden zur Prozessleitfähigkeitsmessung eingesetzt:

- 2-Pol-Leitfähigkeits-Messzelle
- 4-Pol-Leitfähigkeits-Messzelle
- Induktive Leitfähigkeits-Messzelle

2.5.1 2-Pol-Leitfähigkeits-Messzelle

Die klassische 2-Pol-Leitfähigkeits-Messzelle besteht aus zwei parallelen Platten. Die Platten werden durch einen strukturellen Isolator gehalten und sind dadurch optimal gegen mechanische Beschädigung geschützt. Dies verringert Fehler durch Feldeffekte. In den Anfangstagen kamen Platinelektroden zum Einsatz, die anfällig für Biegung waren. Dies führt schon bei nur geringfügig falscher Handhabung zu Änderungen der Zellkonstanten (siehe Abbildung 5a). Eine neuere und momentan häufig eingesetzte konzentrische Bauweise, die durch Thornton und Partner in den 1960er Jahren entwickelt wurde, beruht auf einer inneren Elektrode, um die herum eine zweite, äußere Elektrode angeordnet ist (siehe Abbildung 5b). Diese konzentrischen Sensoren bestehen aus robusten Materialien wie Titan, Edelstahl oder Monel und sind sehr beständig gegenüber Veränderungen der Zellkonstante, mechanischer Beschädigung oder Temperatureinflüssen.

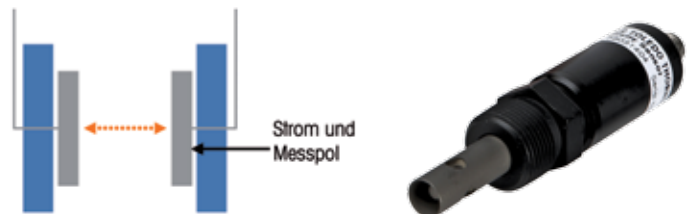


Abbildung 5a und 5b: Bauweisen von 2-Pol-Leitfähigkeits-Messzellen

Die Stärke der 2-Pol-Leitfähigkeits-Messzelle ist die Messung geringer bis mittlerer Leitfähigkeit mit hoher Genauigkeit. Der Messbereich eines digitalen, 2-Pol-UniCond-Sensors von METTLER TOLEDO Thornton aus Titan mit Zellkonstante $0,1 \text{ cm}^{-1}$ wie in Abbildung 5b dargestellt liegt zwischen $0,02 \text{ }\mu\text{S/cm}$ und $50\,000 \text{ }\mu\text{S/cm}$. Sein weiterer Einsatzbereich macht ihn zu einem hervorragend geeigneten Sensor für allgemeine Anwendungen in Wasseraufbereitungssystemen. Zu den Anwendungsbereichen eines 2-Pol-Sensors gehören die genaue Messung nichtwässriger Lösemittel und Reinstwassers bis hin zu salzhaltigen Lösungen.

2.5.2 4-Pol-Leitfähigkeits-Messzelle

4-Pol-Leitfähigkeitssensoren verwenden ein zusätzliches Elektrodenpaar (siehe Abbildung 6). Es gibt unterschiedliche Konfigurationen für 4-Pol-Messzellen, doch das Funktionsprinzip ist identisch.

Die äußeren Elektroden sind die stromführenden Elektroden, an denen Wechselstrom angelegt wird. Sie werden genauso betrieben, wie im 2-Pol-Sensor. Die inneren Messelektroden liegen im elektrischen Feld der stromführenden Elektroden und messen die Spannung mit einem hochohmigen Verstärker. Der Stromfluss durch die äußeren Elektroden und die Lösung kann durch die Schaltung genau gemessen werden. Sind die Spannung an den inneren Elektroden und der Strom bekannt, lassen sich Widerstand und Leitwert errechnen. Zur Berechnung der Leitfähigkeit wird der Leitwert mit der Zellkonstanten der inneren Elektroden multipliziert (siehe Kapitel 2.2).

Der Vorteil der 4-Pol-Sensoren liegt darin, dass nur vernachlässigbar niedriger Strom durch die inneren Elektroden, an denen die Messung erfolgt, fließt. Daher treten keine Polarisierungseffekte auf, die sich sonst auf die Messung auswirken würden. Die 4-Pol-Leitfähigkeits-Messzelle ist auch weniger anfällig für Messfehler durch Elektrodenverschmutzung.



Abbildung 6: Digitaler 4-Pol-Leitfähigkeitssensor mit Temperaturfühler in einem Polymergehäuse

Die Stärke einer 4-Pol-Leitfähigkeits-Messzelle sind Leitfähigkeitsmessungen über einen großen Bereich von $10 \mu\text{S}/\text{cm}$ bis $1000 \text{ mS}/\text{cm}$. Die wichtigsten Anwendungen dieses Sensortyps sind Messungen mittlerer bis hoher Leitfähigkeit wie in Meerwasser, Reinigungslösungen, Prozesswasser sowie Säuren und Basen für die Regeneration von Ionenaustauschern. Die flachen Oberflächen machen sie weniger anfällig für Verschmutzung durch suspendierte Feststoffe. Die fünfte Metallelektrode in Abbildung 6 enthält den Temperaturfühler.

2.5.3 Induktiv Leitfähigkeits- messzelle

Ein induktiver Sensor ist aufgebaut wie ein Paar Transformatorspulen, wobei sich die zu messende Lösung im Kern des Transformators befindet. Die parallelen Spulen liegen eng beieinander in einem Kunststoffgehäuse wie ein Donut, der in die Lösung eingetaucht wird (siehe Abbildung 7). Es sind keine Elektroden vorhanden, und normalerweise steht kein Metall im Kontakt mit der Lösung. Eine Spule wird mit Wechselstrom versorgt und das in die zweite Spule induzierte Signal steht in Relation zur Leitfähigkeit der Lösung, die durch und um den Sensor herum fließt. Die Zellkonstante hängt unter anderem vom Durchmesser der Öffnung ab.

Induktive Sensoren eignen sich für Messungen mittlerer bis sehr hoher Leitfähigkeit, und da keine Elektroden im Spiel sind, unterliegen Sie keinen Problemen durch Polarisierung oder Verschmutzung. Das elektrische Messfeld verläuft um die Außenseite des Donut sowie durch die Öffnung hindurch, deshalb muss um den Sensor herum freier Raum sein, um die Integrität der Zellkonstante zu wahren. Daher werden induktive Sensoren üblicherweise in großen Rohren oder eingetaucht in offenen Tanks montiert. Wo Rohrleitungen oder andere physikalische Barrieren das Messfeld beeinträchtigen, ist in-situ-Kalibrierung erforderlich, um der veränderten Zellkonstante Rechnung zu tragen, und der Sensor muss immer in derselben Ausrichtung montiert werden. Induktive Sensoren bieten hervorragende Chemikalienbeständigkeit, da es keine medienberührten Teile aus Metall und ihre Körper aus PEEK oder PFA-Polymer bestehen.



Abbildung 7: Induktiver Leitfähigkeitssensor mit Messspulen und Temperaturfühler, abgedichtet in einem Polymergehäuse

	2-Pol-Zelle	4-Pol-Zelle	Induktive Zelle
Vorteile	<ul style="list-style-type: none"> - Höchste Genauigkeit bei geringer Leitfähigkeit - Leitfähigkeitsmessungen im niedrigen bis mittleren Bereich - Kompakte Montage 	<ul style="list-style-type: none"> - Leitfähigkeitsmessungen im mittleren bis hohen Bereich - Geringer Einfluss von Oberflächenverunreinigungen - Kompakte Montage 	<ul style="list-style-type: none"> - Für die Messung mittlerer bis sehr hoher Leitfähigkeit - Kein Einfluss von Oberflächenverunreinigungen - Hervorragende Chemikalienbeständigkeit

Tabelle 2: Die Vorteile der drei Leitfähigkeitssensortypen

2.5.4 Werkstoffe

Beim Aufbau von Leitfähigkeits-Messzellen werden verschiedene Materialien eingesetzt. Titan, Edelstahl, Monel, Hastelloy, Graphit, Platin und platiniertes Platin werden für Elektroden verwendet, während PEEK, CPVC, PFA, andere Polymere und Glas als strukturelle und Isoliermaterialien verwendet werden. Wichtige Eigenschaften von medienberührten Teilen sind chemische und Temperaturbeständigkeit (gegen Prozessmedien und zur Desinfektion, Reinigung oder ähnliche zur Wartung verwendete Flüssigkeiten), mechanische Langlebigkeit und die Fähigkeit, Elektrodenoberflächen zu konditionieren, um die Polarisierung zu minimieren.

Chemische Reaktionen zwischen Sensormaterialien (insbesondere den Elektroden) und der Probenflüssigkeit sind sehr unerwünscht, da sie Fehler verursachen und dauerhaft die Zelle und möglicherweise auch die Probe verändern.

Die Oberflächentextur der Elektrode hat Einfluss auf die Polarisationsbeständigkeit. Raue Oberflächen verringern Polarisierungseffekte. Wären die Elektrodenoberflächen zu rau oder porös, würde das Abbremsen und langsame Auswaschen ionischer Verunreinigungen zu sehr langen Ansprechzeiten bei Reinwassermessungen führen.

2.5.5 Auswahl des richtigen Sensors

Die Auswahl des richtigen Leitfähigkeitssensors ist ein wichtiger Aspekt für genaue und zuverlässige Resultate. Die verschiedenen Bauweisen und Materialien gewährleisten eine Vielzahl von Optionen, die für bestimmte Anwendungen optimiert werden können. Darüber hinaus ist ein kompatibler Prozessanschluss erforderlich.

Eine grundlegende Voraussetzung ist, dass keine chemischen Reaktionen zwischen Probe und Sensor auftreten. Für Prozessanwendungen sind die mechanische Stabilität und Druckbelastbarkeit des Sensors wichtige Faktoren. Titanelektroden mit PEEK-Polymerisolator haben sich als mechanisch stabil und chemikalienbeständig in praktisch allen 2-Pol-Anwendungen erwiesen.

Der Zellkonstante und Bauweise des Sensors sind auch von Bedeutung. Eine geeignete Zellkonstante deckt den Leitfähigkeitsbereich der Probe ab. Üblicherweise sollte die Zellkonstante parallel zu einer erwarteten geringeren Leitfähigkeit der Probe niedriger angesetzt werden. Die neuesten Entwicklungen im Bereich digitaler Sensoren haben den Einsatzbereich von 2-Pol-Sensoren erheblich ausgedehnt. Ein 2-Pol-UniCond-Sensor mit $0,1 \text{ cm}^{-1}$ kann alles, von Reinstwasser bis hin zu Meerwasser, messen. Abbildung 8 zeigt Beispielanwendungen und die für die jeweiligen Bereiche geeigneten Sensortypen. Bei der Auswahl eines Sensors gilt allgemein: für Messungen niedriger bis mittlerer Leitfähigkeit sollte man einen 2-Pol-Sensor einsetzen. Für Messungen mittlerer bis hoher Leitfähigkeit sollte ein 4-Pol oder ein induktiver Sensor zum Einsatz kommen, insbesondere für Messungen am oberen Ende des Leitfähigkeitsbereichs. Induktive Sensoren sind die beste Wahl für die höchsten Leitfähigkeitsbereiche, bei denen suspendierte Feststoffe die Elektroden verschmutzen können und bei denen große Rohrleitungen oder Tanks zur Unterbringung dieser großen Sensoren vorhanden sind.

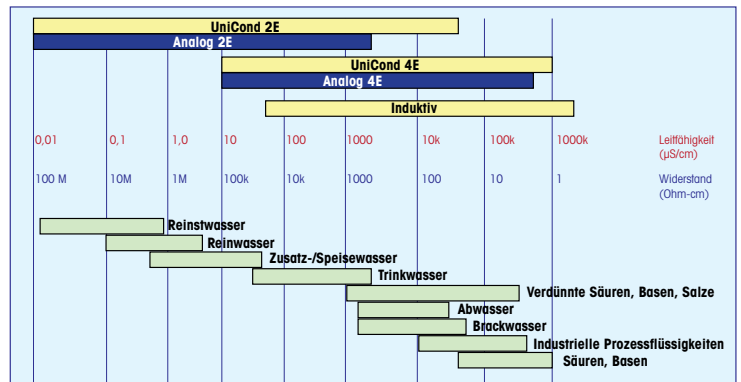


Abbildung 8: Anwendungen und Bereiche verschiedener METTLER TOLEDO Thornton-Sensortypen (andere 2-Pol-Sensorbereiche sind eingeschränkter)

2.6 Temperatur Effekte

Die Leitfähigkeit ist sehr temperaturabhängig. Wenn die Temperatur einer Probe ansteigt, nimmt die Viskosität der Probe ab und die Mobilität der Ionen zu. Daher steigt die gemessene Leitfähigkeit der Probe ebenfalls, obwohl die Ionenkonzentration konstant bleiben kann (siehe Kapitel 2.3.1). In Reinwasser steigt die Ionenkonzentration durch Temperatureinflüsse auf die Dissoziation von Wasser ebenfalls. Dies führt zu weiteren Veränderungen der Leitfähigkeit mit der Temperatur.

Jedes Leitfähigkeitsergebnis muss deshalb bei einer bestimmten Temperatur spezifiziert oder temperaturkompensiert werden, normalerweise auf den Industriestandard von 25 °C. Beispielsweise beträgt die Leitfähigkeit von 0,01 mol Kaliumchlorid bei 20 °C 1278 $\mu\text{S}/\text{cm}$, bei 25 °C sind es aber 1413 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Da die Leitfähigkeit oft stellvertretend für die Konzentration verwendet wird, bezieht man die Messwerte (oder kompensiert sie) auf eine Referenztemperatur. Dadurch kann man bei unterschiedlichen Temperaturen erzielte Messergebnisse mit einem Normwert vergleichen.

Da die Temperaturabhängigkeit verschiedener Proben, insbesondere von Reinwasser, unterschiedlich sein kann, wurden verschiedene Verfahren dafür entwickelt, diesem Umstand Rechnung zu tragen. Die Spezifikationen der Pharmaindustrie verwenden für die endgültige Online-Wasserqualität Grenzwerte, die auf Tabellen, in denen die Leitfähigkeit bei bestimmten Temperaturen aufgeführt wird, beruhen. Dies schließt Unklarheiten durch Temperaturkompensation aus. Messinstrumente für diese Anwendungen verwenden oft diese pharmazeutischen Grenzwerttabellen, damit Warnungen ausgegeben werden können, bevor die Grenzwerte erreicht werden. Trotzdem verwenden die meisten pharmazeutischen Leitfähigkeitsmessungen in Wasseraufbereitungssystemen im Vorlauf des endgültigen Wassers, das in die Fertigung gelangt, temperaturkompensierte Messwerte zur Vereinfachung des Leistungsvergleichs (siehe 3.6.1).

In anderen Branchen werden temperaturkompensierte Messungen erwartet. METTLER TOLEDO Thornton hat einen „Standard“-Temperaturkompensationsalgorithmus entwickelt, der genau der Dissoziation und sich ändernden Viskosität von Reinstwasser entspricht und auch eine große Bandbreite von Verunreinigung mit neutralen, mineralischen

Kombinationen abdeckt. Diese Standardkompensation lässt sich bis zu Wasser mit hohem Salzgehalt einsetzen. Daher wird sie bei der Entsalzung und in Reinwasseraufbereitungssystemen ebenso verwendet wie für Reinstwasser und allgemeine Überwachungsanwendungen.

In Transmittern von METTLER TOLEDO Thornton stehen auch andere, speziellere Temperaturkompensationsalgorithmen zur Verfügung, siehe Tabelle 3.

Temperaturkompensationsalgorithmus	Einsatz
Standard	Reinstwasser bis hin zu stark salzhaltigem Wasser, geeignet für Entsalzungs- und Reinwasseraufbereitungssysteme
Keine	Unkompensierte Messung unter Einhaltung der Anforderungen für die Überwachung des endgültigen pharmazeutischen Wassers
Einstellung linear % pro °C	Spezielle Prozesse normalerweise mit Säuren oder Basen; können auf 20 oder 25 °C referenziert werden
Ammoniak	Proben aus der Kraftwerkschemie, die Ammoniak und/oder Amine enthalten
Kationen	Proben aus der Kraftwerkschemie, die einen Kationentauscher passiert haben und Säurespuren enthalten
Light 84	Identisch mit „Standard“, aber mit geringfügigen Unterschieden durch Verwendung älterer von T.S. veröffentlichter Reinstwasserdaten von 1984 Light
Standard 75 °C	Identisch mit „Standard“, aber bezogen auf 75 °C für spezielle Reinstwasseranwendungen in der Mikroelektronik
Alkohol	Reinwasser mit ungefähr 50 % Isopropylalkohol
Glykol	Reinwasser mit ungefähr 50 % Isopropylalkohol oder 100 % Isopropylalkohol (wählbar)

Tabelle 3: Algorithmen zur Leitfähigkeitstemperaturkompensation, die in Transmitter von METTLER TOLEDO Thornton zur Verfügung stehen

Wenn man an Transmittern von METTLER TOLEDO Thornton die direkte Anzeige der chemischen Konzentration auswählt, wird die eindeutige Temperaturcharakteristik dieser speziellen Chemikalie für die Kompensation verwendet, ungeachtet der Einstellung der Temperaturkompensation.

2.6.1 Lineare Temperaturkorrektur

Für die Temperaturkorrektur des Mediums und stark leitfähige Lösungen kann die lineare Temperaturkompensation die höchste Genauigkeit bieten. Die folgende Gleichung wird zur experimentellen Bestimmung des Koeffizienten eingesetzt:

$$\kappa_{T_{ref}} = \frac{\kappa_T}{1 + \frac{\alpha}{100\%} \times (T - T_{ref})} \quad (8)$$

Sie ordnet den Temperaturkoeffizienten α , der die Leitfähigkeitsänderung in $\%/^{\circ}\text{C}$ ausdrückt, zu. Die Werte für α finden sich in der einschlägigen Literatur oder werden experimentell ermittelt. Zur empirischen Ermittlung werden zwei Leitfähigkeitsmessungen durchgeführt, eine bei der Referenztemperatur, die zweite bei der Prozesstemperatur. Dann kann der Wert α mit der Gleichung (9) errechnet werden:

$$\alpha = \frac{(\kappa_{T_2} - \kappa_{T_1}) \times 100\%}{(T_2 - T_1) \times \kappa_{T_1}} \quad (9)$$

Proben	Temperaturkoeffizient $\alpha(\%/^{\circ}\text{C})$
Säuren	1,0 – 1,6
Basen	1,8 – 2,2
Salze	2,0 – 3,0
Trinkwasser	2,0

Tabelle 4: Typische Temperaturkoeffizienten verschiedener Elektrolytarten

2.7 Störfaktoren bei Leitfähigkeitsmessungen

Leitfähigkeitsmessungen können durch mehrere Faktoren verfälscht werden. Die vier wichtigsten werden in diesem Kapitel erläutert.

2.7.1 Gelöste Gase

Neben Feststoffen und Flüssigkeiten können auch Gase in der Probe gelöst werden und Ionen bilden, welche die Leitfähigkeit beeinflussen. Kohlendioxid (CO_2) ist das einzige Gas in normaler Umgebungsluft, das die Leitfähigkeitsmessung signifikant beeinflussen kann. In Wasser bildet gelöstes Kohlendioxid Kohlensäure (H_2CO_3), die zunächst zu

Hydrogencarbonat (HCO_3^-) zerfällt und dann zu Carbonat (CO_3^{2-}) (Abbildung 9). Kohlendioxid ist gut wasserlöslich, das Reaktionsgleichgewicht liegt stark auf der CO_2 -Seite und nur rund 0,2 % der Moleküle reagieren zur Bildung von Kohlensäure. Unter Standardbedingungen erhöht Kohlendioxid in der Umeabunasluff die Leitfähigekeitsanzeiae um ca.1 $\mu\text{S}/\text{cm}$

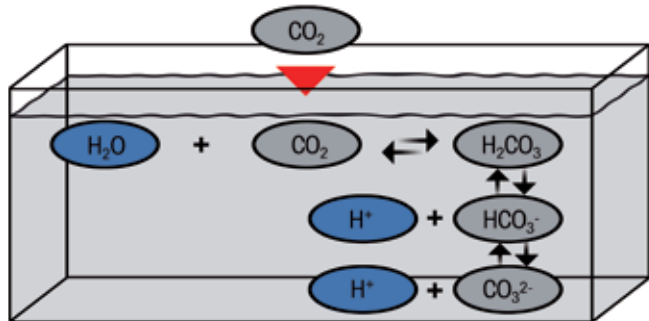


Abbildung 9: Dissoziation von Kohlendioxid in Wasser

Bei Messungen niedriger Leitfähigkeit ($< 10 \mu\text{S}/\text{cm}$) kann Kohlendioxid das Resultat erheblich beeinflussen. Zur Erzielung zuverlässiger Ergebnisse ist es wichtig, zu verhindern, dass die Probe in Kontakt mit Luft kommt. Dies geschieht durch Inline-Messung oder durch Messung einer kontinuierlich durch eine gut abgedichtete Probenleitung und Sensordurchflusskammer fließenden Probe. Statische Messungen von Handproben sind nicht zuverlässig. Bei höherer Leitfähigkeit (> 50 bis $100 \mu\text{S}/\text{cm}$) wird der Einfluss von Kohlendioxid vernachlässigbar und diese Vorkehrungen sind überflüssig.

2.7.2 Blasen

Wenn eine Luftblase auf einer aktiven Elektrodenoberfläche haftet, erhöht dies den gemessenen Widerstand und senkt den angezeigten Leitfähigkeitswert. Instabile Signale können darauf hindeuten, dass sich im Sensor Luftblasen bilden und wieder auflösen. Blasen bilden sich oft spontan bei der Speisewasserbehandlung, bei der sich Wasser eventuell erwärmt und/oder der Druck fällt. Beides führt zu geringerer Löslichkeit von Gasen. Es ist auch möglich, dass nach dem primären Kationenaustausch größere Mengen CO_2 freigesetzt werden. Blasen lassen sich durch Antippen des Sensors erkennen. Wenn dabei der Leitfähigkeitswert vorübergehend ansteigt, kann dies auf Blasen hindeuten,

die sich lösen und ausgewaschen werden. Dieses Problem lässt sich durch Erhöhung der Durchflussrate durch den Sensor lösen, wodurch verhindert wird, dass Blasen, die groß genug sind, um die Messung zu beeinflussen, sich an den Sensoroberflächen ansetzen.

2.7.3 Beschichtung der Elektrodenoberfläche

Ungelöste oder langsam ausfallende Feststoffe oder Öle in der Probe können Ablagerungen auf den Elektroden der Leitfähigkeits-Messzelle bilden. Eine solche Schicht kann zu mangelhaftem Ansprechverhalten der Zelle und zu fehlerhaften Messwerten führen. Ein Beispiel ist die biologische Verschmutzung der Zelle. Regelmäßige Reinigung und/oder hohe Durchflussraten können solche Probleme vermeiden (siehe Kapitel 3.5).

2.7.4 Geometrieabhängige Fehler – Feldeffekte

Bei einigen Sensorbauweisen liegen Teile des elektrischen Messfelds außerhalb des geometrischen Raums des Leitfähigkeitssensors selber. Jede Störung dieser Feldlinien beeinflusst die Leitfähigkeitsmessung. Eine Hauptursache für Störungen sind die Gefäßwände von Rohrleitungen, wenn der Sensor zu nah an ihnen oder in Rohren von zu geringem Durchmesser angebracht wird. In der Regel liegen die Feldlinien konzentrischer 2-Pol-Leitfähigkeitssensoren innerhalb der Sensoren, und es kommt nicht zu solchen Effekten. Bei 4-Pol und induktiven Prozessleitfähigkeitssensoren liegen die Feldlinien außerhalb ihrer eigenen Abmessungen. Bei ihrer Installation muss deshalb ausreichend Platz für die Feldlinien berücksichtigt werden. In einigen Fällen muss zur Reduzierung der Fehler durch Feldeffekte eine in-situ Prozesskalibrierung durchgeführt werden. In der Regel verursachen leitfähige, metallische Oberflächen positive Fehler, während nicht leitende Polymeroberflächen negative Fehler verursachen.

3. Überlegungen zur Praxis

Die Leitfähigkeit wird in einer Vielzahl von Anwendungen gemessen. In diesem Abschnitt des Leitfadens wird Anwendungswissen vermittelt. Zunächst wird die allgemeine Bedienung zur Kalibrierung, Überprüfung und für Leitfähigkeitsmessungen einschließlich des Spezialfalls der Messung niedriger Leitfähigkeit beschrieben. Danach wird die Wartung und Lagerung von Leitfähigkeitssensoren behandelt. Abschließend werden die wichtigsten Anwendungen detailliert beschrieben.

3.1 Kalibrierung und Verifizierung

Zur genauen, temperaturkompensierten Leitfähigkeitsmessung ist es erforderlich, eine Kalibrierung der Messkreise für Leitfähigkeit und Temperatur sowie der Zellkonstante und des Temperaturwandlers, beispielsweise ein RTD (Widerstandstemperatursensor), durchzuführen.

3.1.1 Messkreiskalibrierung

Die Messkreise für alle Leitfähigkeits- und Temperaturbereiche von METTLER TOLEDO Thornton sind werksseitig kalibriert und zertifiziert auf NIST-rückführbare Widerstände. Bei herkömmlichen Messsystemen befinden sich die Messkreise im Transmitter, mit möglicherweise langen Kabelwegen zum Sensor. Lange Kabelwege erhöhen die Kapazität und den Widerstand. Dies kann die Messung beeinträchtigen. Deshalb sollte bei der Messkreiskalibrierung die Kabellänge soweit wie möglich berücksichtigt werden. Bei digitalen UniCond-Sensoren sind die Messkreise in den Sensoren eingebaut, mit sehr kurzer, interner Verdrahtung. Die Kabel stellen also keine mögliche Problemquelle dar. In jedem Fall ist moderne Elektronik generell sehr stabil, aber jährliche Überprüfung wird dennoch empfohlen und kann durch Servicepersonal von METTLER TOLEDO Thornton oder durch Verwendung rückführbarer Widerstandswerksnormen für alle Leitfähigkeits- und Temperaturbereiche durchgeführt werden.

3.1.2 Sensorkalibrierung

Die nominale Zellkonstante wird bei der Auswahl des geeigneten Sensor für den zu messenden Bereich herangezogen, aber Produktionstoleranzen bei der Zellkonstante können zu weit gefächert sein, um hochgenaue Messungen sicherzustellen. Daher wird jeder Sensor im Werk von METTLER TOLEDO Thornton einzeln kalibriert und zertifiziert. Da die Temperatur solchen Einfluss auf die Kompensation hat, wird der RTD auch im Hinblick auf höchste Genauigkeit einzeln kalibriert.

Zertifizierte Zellkonstanten von METTLER TOLEDO Thornton-Sensoren werden als Teil des Fertigungsprozesses im Werk festgelegt.

Die genaue Zellkonstante wird auf dem Genauigkeitszertifikat angegeben und zusätzlich entweder im Speicher des digitalen UniCond-Sensors abgelegt oder auf dem Aufkleber eines herkömmlichen Analogensors aufgedruckt. Eine vergleichbare Kalibrierung wird ab Werk für den RTD durchgeführt und zertifiziert, zur Ermöglichung genauer Temperaturmessung und -kompensation. Durch METTLER TOLEDO Thornton zertifizierte Zellkonstanten und Temperaturkalibrierfaktoren sind auf ASTM und NIST rückführbar und auf Reinstwasser bei 2-poligen Sensoren.

Die Zellkonstante kann sich mit der Zeit geringfügig ändern. Verunreinigung und Ablagerungen oder geringfügige physikalische oder chemische Veränderungen der Elektroden wirken sich auf die Zellkonstante aus. Es wird eine mindestens jährliche Prüfung zur Feststellung empfohlen, ob die Zellkonstante ist noch gültig ist. Wenn häufig Proben, die zu Verschmutzung führen können, oder korrosive Proben gemessen werden, sollte die Prüfung sogar noch häufiger stattfinden.

Prüfung und Kalibrierung lassen sich auf drei Arten durchführen.

1. Der Sensor kann zur Neukalibrierung ins Werk zurückgeschickt werden.
2. Die Sensor kann mit einem Referenzmesssystem vor Ort verglichen werden, entweder durch Servicepersonal von METTLER TOLEDO oder unter Einsatz eines rückführbaren Werksstandardsystems.
3. Der Sensor kann eine rückführbare Standardleitfähigkeitslösung messen und sein Temperaturfühler kann auf ein Referenzthermometer kalibriert werden.

Bei Verwendung der dritten Option muss die Anzeige innerhalb der Grenzwerte der Sensortoleranz plus der Standardlösungstoleranz liegen, ansonsten muss eine Justierung durchgeführt werden. Die Kalibrierung oder Prüfung sollte nahe dem Leitfähigkeitsmessbereich des Prozesses durchgeführt werden. Folgende Vorgehensweise wird empfohlen:

Vorgehensweise zur Kalibrierung/Prüfung

WICHTIG: Verwenden Sie stets frische Standardlösungen.

Die Flasche mit der Standardlösung sollte, außer beim Einfüllen, stets gut verschlossen sein, damit es nicht zu Verunreinigung kommt und die Integrität der Lösung während des Haltbarkeitszeitraums gewährleistet ist.

1. Schließen Sie den Sensor an das Gerät an. Wählen Sie den Temperaturkompensationsmodus „Standard“ oder „Keine“, wenn die genaue Leitfähigkeit der Standardlösung bei der Prüftemperatur bekannt ist.
2. Wenn der Sensor trocken war, tauchen Sie ihn für zwei Stunden in sauberes Wasser, bevor Sie fortfahren.
3. Spülen Sie den Sensor, den Rührstab (falls verwendet) und das Probengefäß, welches die Standardlösung aufnehmen wird, mehrmals mit entionisiertem Wasser, damit sämtliche Prozesslösung sowie suspendierte Feststoffe abgewaschen werden. Dann schütteln Sie alle restlichen Tröpfchen ab.
4. Spülen Sie den Sensor, ein zertifiziertes Thermometer und einen Behälter mit einer kleinen Menge der Standardlösung und entsorgen Sie diese.
5. Tauchen Sie Thermometer und Sensor in die Standardlösung, um den aktiven Messbereich des Sensors abzudecken und eliminieren Sie alle Luftblasen in dem Bereich, indem Sie den Sensor schütteln oder leicht damit gegen den Behälter klopfen. Bei allen 2-Pol-Sensoren müssen die Lüftungsöffnungen an der Seite vollkommen bedeckt sein.
WICHTIG: 4-Pol-Sensoren müssen sich während der Messung und Kalibrierung mindestens 25 mm über dem Boden des Behälters befinden, damit gültige Ergebnisse erzielt werden. Bei induktiven Sensoren müssen sich mindestens 30 mm Flüssigkeit rund um den Sensor-Donut befinden.
6. Messen Sie die Thermometertemperatur, Leitfähigkeit und die Temperatur des Leitfähigkeitssensor des Standards. Warten Sie ab, bis alle Messwerte eingeschwungen sind und zur Ruhe kommen. Rühren kann das Erreichen des Gleichgewichts beschleunigen, es dürfen dabei aber keine Blasen entstehen.
7. Liegt die Sensortemperatur außerhalb der Toleranz, führen Sie eine Sensortemperaturkalibrierung/-justierung am Instrument durch, wie in der Bedienungsanleitung des Instruments beschrieben.
8. a. Wenn die „Standard“-Temperaturkompensation aktiv ist, vergleichen Sie den Leitfähigkeitswert direkt mit dem zertifizierten 25 °C-Wert der Standardlösung.

- b. Sind die Messwerte nicht temperaturkompensiert, dann wenden Sie eine Temperaturkorrektur von 2 %/°C auf den zertifizierten Wert des Standards an und vergleichen dies mit dem angezeigten Wert. Wenn beispielsweise der zertifizierte Standardwert 100,43 µS/cm bei 25 °C und die gemessene Temperatur 23,2 °C beträgt, wird der zertifizierte Wert bei dieser Temperatur wie folgt errechnet: $100,43 * [1 + [0,02 * (23,2 - 25,0)]] = 96,81 \mu\text{S/cm}$.
9. Liegen die Werte außerhalb der Toleranz, führen Sie eine Kalibrierung/Justierung der Zellkonstante am Instrument durch, wie in der Bedienungsanleitung des Instruments beschrieben.

3.1.3 Standardlösungen

METTLER TOLEDO bietet eine umfassende Palette an Standardlösungen und garantiert die Qualität ungeöffneter Standardlösungsflaschen für einen Zeitraum von einem Jahr ab Herstellungsdatum (sechs Monate für 25 µS/cm Standard). Das Ablaufdatum steht auf dem Produktschild und dem Zertifikat. Standardlösungen sollten bei normalen Umgebungstemperaturen und vor direktem Sonnenlicht geschützt gelagert werden.

Leitfähigkeitsstandard	Genauigkeit	Haltbarkeit	Teile-Nr.
25 µS/cm, 500 mL, HCl	± 3%	6 Monate	58 078 001
100 µS/cm, 500 mL, KCl	± 1%	12 Monate	58 078 002
1000 µS/cm, 500 mL, KCl	± 1%	12 Monate	58 078 003
10 000 µS/cm, 500 mL, KCl	± 1%	12 Monate	58 078 004
100 000 µS/cm, 500 mL, KCl	± 1%	12 Monate	58 078 005

Tabelle 5: METTLER TOLEDO Thornton Leitfähigkeitsstandardlösungen

Verifizierung/Kalibrierung von Reinwasser

Der 25 µS/cm Standard mit einer Genauigkeit von ± 3 % darf nur zur Überprüfung von Messwerten im Reinwasser-Bereich verwendet werden. Für höchste Genauigkeit der Kalibrierung sollte der 100 µS/cm Standard mit einer Genauigkeit von ±1 % verwendet werden. Die gleichbleibende Linearität der METTLER TOLEDO Thornton Messsysteme zwischen 100 µS/cm und Reinwasser bietet weitaus höhere Genauigkeit als die Verwendung von Standards mit weniger als 100 µS/cm.

Leitfähigkeitsstandards

Leitfähigkeitsstandardlösungen bieten eine einfache Art zur Kalibrierung oder Überprüfung der Zellkonstanten. Lösungen für Leitfähigkeitsstandards sind allerdings anfälliger gegen Fehler durch Verunreinigungen oder Verdünnung als pH-Pufferlösungen. Die Pufferwirkung von pH-Standards verhindert meistens pH-Änderungen und macht Sie viel unempfindlicher gegen fehlerhafte Handhabung. Leitfähigkeitsstandards werden hingegen direkt durch Verdünnung, Verunreinigung oder den Einfluss von Kohlendioxid (CO₂) bei Luftkontakt beeinflusst. Ihre Werte können sich schnell ändern, insbesondere bei Standards geringer Leitfähigkeit. Auch eine geringfügige Temperaturänderung kann großen Einfluss auf die Leitfähigkeit haben, deshalb sollte während der Kalibrierung erfahrungsgemäß Temperaturkompensation verwendet werden.

- 3.2 Messung** Vor der Durchführung von Leitfähigkeitsmessungen müssen Zellkonstante und Temperaturkalibrierfaktor im Messinstrument gespeichert werden (siehe Kapitel 3.1). Bei herkömmlichen Analogsensoren werden die auf dem Sensorzertifikat oder dem Typenschild angegebene werkskalibrierte Zellkonstante und der werkskalibrierte Temperaturfaktor über die Menüs des Instruments manuell eingegeben. Bei Smart-Sensoren und UniCond-Sensoren mit Intelligent Sensor Management (ISM[®]) sind Zellkonstante und Temperaturkalibrierfaktor im Sensor gespeichert. Diese Daten werden automatisch zum Messgerät übertragen, wenn diese Sensoren angeschlossen werden.

Sensorinstallation

Wählen Sie einen Sensor mit kompatible(n)(m) Materialien, Prozessanschluss, Temperatur- und Drucknennwerten sowie Messbereich für die Installation, einschließlich Reinigungs- und hygienischer Bedingungen. Setzen Sie den Sensor in einen aktiv fließenden Bereich des Prozessstroms in horizontalen oder aufwärts fließenden Rohrleitungen ein, wobei der Fluss bei einem 2-Pol Sensor vorzugsweise direkt auf das Ende gerichtet sein sollte. Eine Alternative besteht darin, den Sensor in eine Durchflusskammer, durch die eine zuverlässige und repräsentative Seitenströmung fließt, zu setzen, mit Ausfluss von oben.

Setzen Sie den Sensor nicht oben in einem teilweise gefüllten Rohr oder in einem abwärts fließenden Medium ein, in dem sich Luftstrecken oder Blasen im Messbereich des Sensors ansammeln könnten. Montieren Sie den Sensor nicht unten in einem Rohr, das suspendierte Feststoffe führt, die sich im Sensor ansammeln könnten (siehe Abbildung 10).

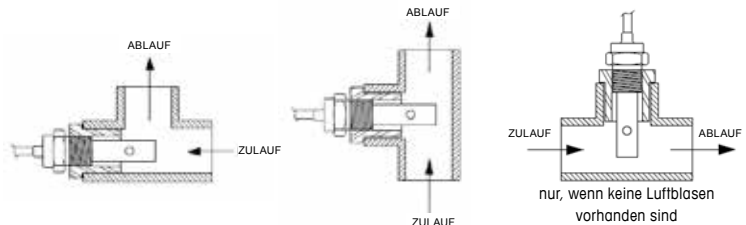


Abbildung 10: Bevorzugte Sensorüberwachungskonfigurationen

3.3 Messungen geringer Leitfähigkeit

Die Messung von Proben mit Leitfähigkeit von unter $10 \mu\text{S}/\text{cm}$ erfordert spezielle Sorgfalt. Wie in Abschnitt 2.7.1 erwähnt, beeinflusst Kohlendioxid aus der Atmosphäre die Leitfähigkeitsmessung bei solch niedrigem Pegel deutlich. Es werden folgende Vorkehrungen empfohlen:

- Installieren Sie den Sensor, falls möglich, direkt im Reinwasserrohr oder -tank.
- Wenn Seitenstrommessung notwendig ist, verwenden Sie Probenleitungen aus Edelstahl zur Durchflussskammer des Sensors. Sind flexible Leitungen erforderlich, begrenzen Sie deren Länge ($< 2 \text{ m}$) und verwenden Sie Polymer-Leitungen von geringer Permeabilität, wie PVDF oder Nylon und eine relativ hohe Probendurchflussrate ($> 200 \text{ mL}/\text{min}$). Stellen Sie sicher, dass sämtliche Verbindungen von Armaturen, Ventilen, Durchflussmesser usw. in der Probenleitung absolut dicht sind, damit keine Luft eindringen kann.
- Bei Messungen von Reinstwasser (Qualität $18 \text{ MOhm}\cdot\text{cm}$) mit Probenleitungen sind erhebliche Verunreinigungen der Probe durch CO_2 -haltige Luft ein gängiges Problem. Man erkennt dies durch Ändern der Probendurchflussrate. Bei höheren Durchflussraten werden Luftverunreinigungen durch das zusätzliche Wasser verdünnt, wodurch die Leitfähigkeitsmesswerte sinken oder die Widerstandsmesswerte steigen, und diese Werte sind genauer. Beachten Sie die oben erwähnten Vorkehrungen zur Vermeidung dieses Problems.

3.4 Wartung und Lagerung

Leitfähigkeitssensoren sind wartungsarm, aber die Elektroden müssen sauber sein. Wenn sich Feststoffe in der Messzelle ablagern, entfernen Sie diese durch Eintauchen in geeignetes Reinigungsmittel, Lösemittel oder verdünnte Säure. Bei Elektroden aus Titan, Monel, Hastelloy und Edelstahl kann man auch vorsichtig mit einem Baumwolltupfer reinigen, aber die Oberflächen der Elektroden dürfen dabei nicht geschuert werden. Berühren Sie nicht die Oberflächen von Graphit- oder platinieren Elektroden. Spülen Sie den Sensor mit entionisiertem Wasser.

Gereinigte Leitfähigkeitssensoren können viele Tage lang in Ihren Durchflussskammern nass gelagert werden. Während länger andauernder Abschaltungen der Anlage ist es bewährte Praxis, sie herauszunehmen und zu trocknen, damit kein biologisches Material wächst.

3.5 Alternative Maßeinheiten

Die am häufigsten verwendeten Maßeinheiten für Leitfähigkeitsmessungen sind Mikro- und Millisiemens pro Zentimeter ($\mu\text{S}/\text{cm}$ und mS/cm). Einige Länder und Unternehmen folgen jedoch der SI-Einheitenempfehlung, dass nur Präfixsymbole, welche die Zahl 10 zu einer Potenz erheben, die ein Vielfaches von 3 darstellt, verwendet werden sollten. Dabei ist die Verwendung von Zentimeter nicht möglich; es wird statt dessen Meter verwendet. Seien Sie deshalb wachsam beim Lesen von Leitfähigkeitsdaten (und bei der Konfiguration von Online-Geräten mit unterschiedlichen Anzeigeeinheiten), damit Sie Unterschiede zwischen Milli- und Mikrosiemens pro Meter (mS/m und $\mu\text{S}/\text{m}$) nicht übersehen. Zum Vergleich, $1 \mu\text{S}/\text{m} = 0,01 \mu\text{S}/\text{cm}$

3.5.1 Widerstand

Bei Messungen in Reinstwasser in der Mikroelektronikbranche oder bei organischen Lösemitteln wird üblicherweise Widerstandseinheiten gegenüber der Leitfähigkeit der Vorzug gegeben. Widerstand ist der Kehrwert der Leitfähigkeit (siehe Gleichung 10). Reinwasser besitzt ein Leitfähigkeit von $0,055 \mu\text{S}/\text{cm}$, dies entspricht einem Widerstand von $18,18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$.

$$\rho = \frac{1}{\kappa} \quad (10)$$

ρ = Widerstand [$\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$]

3.5.2 TDS Der Begriff Total Dissolved Solids (TDS) (Gesamtgehalt gelöster Feststoffe) bezeichnet das Gesamtgewicht von Feststoffen (Kationen, Anionen und anderen gelösten Substanzen) in einem bestimmten Wassergewicht. Normalerweise wird dieser Wert in ppm (parts-per-million) oder ppb (parts-per-billion) angegeben. Dieser Parameter wird oft bei der Analyse von Wasser in Kühltürmen, Industriekesseln und Umweltuntersuchungen verwendet.

Das grundlegende Verfahren zur Bestimmung des TDS ist ein gravimetrisches Verfahren. Ein definiertes Gewicht einer Probe wird verdampft, bis es trocken ist. Dann wird der Rückstand gewogen. Das Verhältnis in ppm ist der TDS-Wert der Probe. Dies ist die formelle Methode, aber sie ist sehr zeitintensiv.

Die Leitfähigkeit bietet eine schnellere und einfachere Alternative zur Erlangung von Näherungswerten für den TDS-Wert. Der Leitfähigkeitswert kann in TDS konvertiert werden, indem man ihn mit einem TDS-Faktor multipliziert. Zur Erzielung zuverlässiger Ergebnisse sind zwei wichtige Punkte zu beachten:

- Nur Feststoffe, die, wenn sie in Wasser gelöst werden, Ionen produzieren, heben die Leitfähigkeit an. Feststoffe, die keine Ionen freisetzen, beeinflussen die Leitfähigkeit nicht, beeinflussen aber den wahren TDS-Wert einer Lösung. Dies kann anhand von zwei Bechern Kaffee verdeutlicht werden: einer mit, der andere ohne Zucker. Da Zucker nicht leitend ist, haben beide ähnliche Leitfähigkeiten, doch der TDS-Wert des Kaffees mit Zucker ist viel höher.
- Gleiche Gewichte unterschiedlicher ionischer Feststoffe zeigen unterschiedliche Leitfähigkeitswerte.

Salz	Leitfähigkeitsäquivalent	TDS-Faktor
NaCl	1 ppm TDS = 2,04 μ S/cm	0,49
Na ₂ SO ₄	1 ppm TDS = 1,49 μ S/cm	0,67
CaSO ₄	1 ppm TDS = 1,36 μ S/cm	0,74
NaHCO ₃	1 ppm TDS = 1,06 μ S/cm	0,91

Tabelle 6: Leitfähigkeitsäquivalent und TDS-Faktor unterschiedlicher Salze

Deshalb sind zuverlässige TDS Messungen anhand der Leitfähigkeit nur möglich, wenn die meisten gelösten Feststoffe ionischer Natur sind oder wenn die ionischen und nicht-ionischen Materialien in ausreichend konsistentem Verhältnis vorliegen. Dies gilt für die meisten natürlichen und behandelten Wasserarten.

Der kritische Schritt bei einer TDS-Messung mit einem Leitfähigkeitstransmitter ist die Festlegung des zu verwendenden TDS-Faktors. Dazu existieren verschiedene Herangehensweisen:

- Man kann eine Kalibrierung mit einem Standard mit bekanntem TDS-Wert oder einer Probe, deren TDS-Wert gravimetrisch bestimmt wurde, durchführen. Der TDS-Faktor wird wie folgt berechnet:

$$TDS\text{-Faktor} : \frac{TDS}{\kappa_{25^{\circ}C}} \quad (11)$$

Die gemessene Leitfähigkeit (in $\mu\text{S}/\text{cm}$) wird unter Verwendung einer Standardtemperaturkompensation auf 25°C korrigiert.

- Gehen Sie einmal von der Annahme aus, dass die Leitfähigkeit durch ein einziges Salz verursacht wird. Für die Berechnung des TDS-Wertes wird häufig ein TDS-Faktor, der auf dem Leitfähigkeitsäquivalent von Kaliumchlorid (KCl) oder Natriumchlorid (NaCl) beruht, verwendet (siehe Tabelle 6).
- Der TDS-Faktor für den Mineralgehalt von natürlichem Wasser liegt normalerweise zwischen 0,55 und 0,70. Für derartige Proben wird häufig ein TDS-Faktor von 0,65 verwendet.

$$TDS \text{ (mg/L)} = TDS\text{-Faktor} \times \kappa_{25^{\circ}C} \quad (12)$$

Unsicherheiten beim TDS-Faktor sind eine zusätzliche Fehlerquelle. Daher ist der Fehler bei einer TDS-Bestimmung höher, als bei einer Leitfähigkeitsmessung. Wenn von angemessenen Annahmen ausgegangen wird, liegt der typische Fehler unter 15 %.

Verschiedene Messinstrumente haben unterschiedliche Möglichkeiten zur Konfigurierung der TDS-Konvertierung. Im Gerätehandbuch des Instruments stehen Hinweise zur Eingabe des Umrechnungsfaktors.

3.5.3 Konzentration

In binären Lösungen (ein Elektrolyt und Wasser) kann man anhand der Leitfähigkeit eine direkte Anzeige der Elektrolytkonzentration in Gewichtsprozent erhalten, denn die temperaturkompensierte Leitfähigkeit steht in direkter Relation zur Konzentration. Jeder Elektrolyt hat eine eigene Beziehung zwischen Leitfähigkeit und Konzentration (siehe Abbildung 11). Bei vielen Elektrolyten erreicht die Leitfähigkeitskurve einen Maximalwert und fällt dann wieder ab. Die Konzentration kann aus dem steigenden oder dem fallenden Teil der Kurve abgeleitet werden, wenn die Konzentration auf einen dieser Bereiche begrenzt ist. Leitfähigkeit eignet sich nicht zur Ableitung der Konzentration in der Nähe des Scheitelpunkts der Kurve, da man nicht feststellen kann, auf welcher Seite gemessen wird;

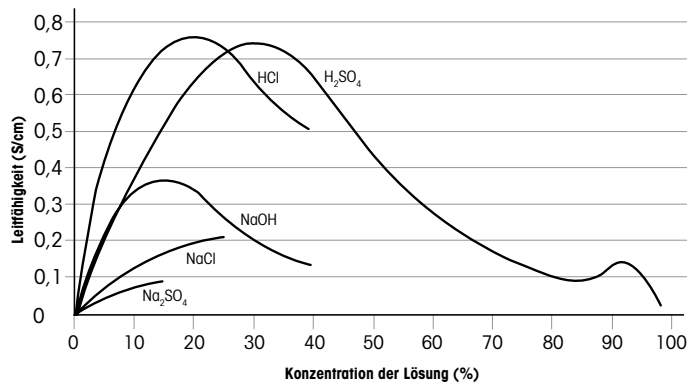


Abbildung 11: Leitfähigkeit gegenüber Konzentrationskurven unterschiedlicher Elektrolyte bei 25 °C

Bei Konzentrationsbestimmungen muss die Leitfähigkeit der Lösung als Funktion der Konzentration und Temperatur des Elektrolyts bekannt sein. Für die meisten der in zur Regeneration von Ionenaustauschern und Cleaning-in Place Prozessen in der Lebensmittel-, Getränke- und pharmazeutischen Industrie verwendeten Reagenzien sind die Temperatur/Konzentrationsalgorithmen im Speicher der METTLER TOLEDO-Transmitter abgelegt. Für andere Reagenzien kann man die Konzentration auslesen, indem man spezifische Datenpunkte für diese Reagenzien in einer Matrix in den Transmitter eingibt.

Die Leitfähigkeit ist eine nichtspezifische Messung, aber in besonderen

3.6 Spezielle Industrie-messungen

Anwendungen kann sie eine besondere Bedeutung haben. Nachstehend finden Sie branchenspezifische Verfahren zur Probenvorbereitung, Messung und Interpretation der Leitfähigkeit.

3.6.1 Pharmawasser

Wasser ist bei der Herstellung von Pharmazeutika der am häufigsten verwendete Rohstoff als Lösemittel, Inhaltsstoff, Reagenz, zur Reinigung und Verwendung im Labor. Die verschiedenen Pharmakopöen schreiben mehrere Qualitätsanforderungen für konformes Wasser wie gereinigtes Wasser und Wasser für Injektionszwecke vor, deren Einhaltung Pharmahersteller nachweisen müssen. Leitfähigkeit ist einer von zwei vorgeschriebenen chemischen Prüfungen zur Überwachung von Verunreinigungen. Je nach Land und der erforderlichen Wasserqualität variieren die Vorgaben leicht. Zu diesen Pharmakopöen zählen unter anderem:

- Pharmakopöe der Vereinigten Staaten: USP
- Europäische Pharmakopöe: EP
- Japanische Pharmakopöe: JP
- Chinesische Pharmakopöe: ChP
- Indische Pharmakopöe: IP

In den letzten Jahren gab es Bemühungen zur Harmonisierung der Pharmakopöen untereinander. Einige gemeinsame Spezifikationen wurden angenommen, allerdings gibt es immer noch Unterschiede. Tabelle 7 gibt eine Übersicht über die Leitfähigkeitsspezifikationen für zwei verschiedene Wasserqualitäten.

Leitfähigkeit ($\mu\text{S}/\text{cm}$ bei 25 °C)	USP	EP	JP	ChP	IP
Reinwasser	1,3 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (3-stufig) offline: 2,1 $\mu\text{S}/\text{cm}$	5,1 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (1-stufig)	online: 1,3 $\mu\text{S}/\text{cm}$ offline: 2,1 $\mu\text{S}/\text{cm}$	5,1 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (1-stufig)	1,3 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (3-stufig)
Wasser für Injektions- zwecke	1,3 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (3-stufig) offline: 2,1 $\mu\text{S}/\text{cm}$	1,3 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (3-stufig) offline: 2,1 $\mu\text{S}/\text{cm}$	online: 1,3 $\mu\text{S}/\text{cm}$ offline: 2,1 $\mu\text{S}/\text{cm}$	1,3 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (3-stufig)	1,3 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (3-stufig)

Tabelle 7: Übersicht über die Online-Leitfähigkeitsgrenzwerte aus verschiedenen Pharmakopöen
Die 3-Stufen-Prüfung in Tabelle 7 ermöglicht die weitere Prüfung von

Wasser gegen Laborkriterien, wenn es nicht die Anforderungen der Online-Leitfähigkeitsgrenzwerte erfüllt. Offline-Prüfungen im Labor haben höhere Leitfähigkeitsgrenzwerte, welche die Sättigung mit CO₂-haltiger Luft einbeziehen.

Spezifikation	USP, EP, JP, ChP und IP
Genauigkeit Leitfähigkeits-sensor und Zellkonstante	Prüfung durch: Zellkonstante muss auf ± 2 % bekannt sein. - Direkte Methode: Verwendung einer Lösung mit bekannter Leitfähigkeit (zertifizierter Leitfähigkeitsstandard). - Indirekte Methode: Vergleich mit einer Zelle mit bekannter oder kalibrierter Zellkonstante.
Elektrodenmaterial	Geeignetes Material
Kalibrierung des Leitfähigkeitsmessgeräts	Leitfähigkeits-Messzelle wird ersetzt durch gemäß NIST (oder der äquivalenten nationalen Behörde) rückführbaren Widerstand mit $\pm 0,1$ %.
Geräteauflösung	0,1 $\mu\text{S}/\text{cm}$
Gerätegenauigkeit (bei 1,3 $\mu\text{S}/\text{cm}$)	$\pm 0,1$ $\mu\text{S}/\text{cm}$
Temperaturkompensation	Keine
Messunsicherheit Temperatur	± 2 °C

Tabelle 8: Anforderungen an Leitfähigkeitsausrüstung für Pharmawasser

Beachten Sie, dass Spezifikationen aus Pharmakopöen und andere gesetzliche Spezifikationen Änderungen unterworfen sind. Schlagen Sie hinsichtlich aktueller Anforderungen in der entsprechenden Pharmakopöe nach.

3.6.2 Kraftwerks-chemie

Leitfähigkeitsmessungen in Wasser-/Dampfkreisläufen im Kraftwerksbereich haben besondere Aussagekraft, je nach der angewendeten Probenvorbereitung im Vorfeld der Messung. Oft werden diese Online-Messungen mit derselben Probe durchgeführt, wobei diese nacheinander zu drei Sensoren gelangt, zwischen denen sich Probenaufbereitungskomponenten befinden. Da die Zusammensetzung dieser Proben sich von der in allgemeinen Anwendungen unterscheidet, beinhaltet die Firmware der Transmitter spezielle Temperaturkompensationsalgorithmen, welche

sowohl die veränderliche Dissoziation von Wasser als auch dessen Interaktion mit der Ionisierung von Ammoniak, Aminen und Säuren in diesen Proben berücksichtigen (siehe Tabelle 3).

Die spezifische Leitfähigkeit ist die direkte Leitfähigkeitsmessung einer Probe, die normalerweise Ammoniak und/oder Amine enthält. Die Leitfähigkeit liegt im Bereich von 2 bis 15 $\mu\text{S}/\text{cm}$ und steht in enger Beziehung zum pH-Wert. Sie wird häufig zur Kontrolle der Ammoniak- oder Aminzufuhr eingesetzt. Für diese Messung wird die Temperaturkompensation „Ammoniak“ verwendet.

Die Kationenleitfähigkeit ist die Messung der Leitfähigkeit, nachdem die Probe einen stark sauren Kationenaustauscher durchlaufen hat, der Ammoniak und Amine entfernt, normalerweise in einem Bereich $< 0,5 \mu\text{S}/\text{cm}$. Sie misst die Gesamtkonzentration von Anionen, d. h. die ppb-Pegel von Chlorid, Sulfat, Hydrogencarbonat, Azetat und Formiat. Diese Messung wird auch als Säureleitfähigkeit oder Leitfähigkeit nach Kationenaustauscher bezeichnet. Bei dieser Messung wird die Temperaturkompensation „Kationen“ verwendet.

Die Kationenleitfähigkeit nach Entgasung ist die Leitfähigkeitsmessung nach Kationenaustauscherpatrone und einer Entgasungseinheit, normalerweise im Bereich $< 0,5 \mu\text{S}/\text{cm}$. Sie misst die Gesamtkonzentration von Anionen, außer für Hydrogencarbonat, das im Entgaser als CO_2 entfernt wurde. Sie bildet eine spezifischere Anzeige der korrosiveren Anionen und ist wichtig beim Hochfahren von Anlagen und in Einheiten, bei denen erhebliche Mengen CO_2 eindringen. Diese Messung wird auch entgaste Säureleitfähigkeit genannt. Bei dieser Messung wird die Temperaturkompensation „Kationen“ verwendet.

Die Berechnung des pH-Werts ist möglich aufgrund der engen Beziehung zwischen spezifischer Leitfähigkeit und pH-Wert in Proben in der Kraftwerkschemie. Der niedrige Kationenleitfähigkeitswert dient zur Anpassung der Berechnung an die Wirkung kleiner Mengen Anionen. Diese Funktion ist in Transmittern enthalten, welche die spezifische Leitfähigkeit und Kationenleitfähigkeit messen. Die Ergebnisse sind in der Regel genauer als Messungen mit pH-Elektroden unter normalen Betriebsbedingungen. Unter Störungsbedingungen wie bei einem Säure-

leck aus einem Kondensat- oder Speisewasser-Vollentsalzer, wenn der pH unter 7 fällt, wird die Berechnung sehr fehlerhaft ausfallen. Daher wird immer eine Messung mit Elektrode empfohlen, als Sicherheitsmaßnahme neben der Berechnung.

3.6.3 Neutralisierte Leitfähigkeitsmessung industrieller Dampfkessel

Bei der industriellen Kesselspeisewasserbehandlung werden manchmal Leitfähigkeitsmessungen einer Handprobe spezifiziert, die mit einer schwachen Säure wie Gallsäure oder Zitronensäure neutralisiert wurde, um die hohe Leitfähigkeit von Hydroxidionen zu eliminieren. Diese Messung ist eine genauere Schätzung des Gesamtgehalts gelöster Feststoffe zur Steuerung der Dampfkesselabschlammung. Ihre Ergebnisse liegen jedoch immer unterhalb derer einer direkten Online-Leitfähigkeitsmessung, sodass man die Messungen nicht vergleichen kann. Neutralisierte Leitfähigkeitsmessungen werden immer Offline durchgeführt und sollten mit Standard-Temperaturkompensation mit einem tragbaren oder Laborinstrument durchgeführt werden.

4 Häufig gestellte Fragen

Wann ist Kalibrierung oder Verifizierung erforderlich?

Prozessleiftfähigkeitssensoren und Transmitter von METTLER TOLEDO Thornton sind werkseitig kalibriert und zertifiziert, mit Gültigkeit für ein Jahr ab Installationsdatum, es sei denn, die Messung findet in Proben statt, welche Ablagerungen verursachen oder auf andere Art die Elektroden oder den Isolator des Sensors verunreinigen können. Es wird empfohlen, die Genauigkeitsprüfung und Justierung bei Bedarf auf jährlicher Basis vorzunehmen.

Die vollständige Kalibrierung für hochgenaue Messergebnisse umfasst die Kalibrierung der Temperatur und der Leitfähigkeitsmesskreise, des Temperaturaufnehmers und der Zellkonstante. Die Kalibrierung des Messkreise geschieht mittels NIST-rückführbarer Widerstände in den Kalibriermodulen, die speziell für Transmitter von Thornton entwickelt wurden und für Messkreise in UniCond-Sensoren. Die Kalibrierung des Temperaturaufnehmers sollte mit einem zertifizierten Thermometerstandard vorgenommen werden. Die Kalibrierung der Zellkonstante sollte sehr vorsichtig mit einem sauberen Sensor, zertifizierte(m)(n) Standard(s) und guter Technik entsprechend der Beschreibung im Handbuch des Transmitters vorgenommen werden. Die Kalibrierung kann durchgeführt werden durch Servicepersonal von METTLER TOLEDO oder durch Rücksendung des Geräts an das Werk. Siehe Abschnitt 3.1.

Welcher Temperaturkompensationsmodus sollte zum Einsatz kommen?

Die voreingestellte und passende Einstellung für normale Wasseraufbereitung, allgemeine Anwendungen und Reinstwasserüberwachungsanwendungen ist die Einstellung „Standard“ von Thornton. Sie bietet sehr genaue Kompensation über einen sehr weiten Messbereich.

Pharmawasserüberwachung, welche konform zur USP <645> oder ähnlichen Anforderungen von Pharmakopöen sein muss, sollte auf „Keine“ gesetzt werden.

Andere Einstellungen und deren Anwendungen stehen in Tabelle 3.

Welche Auswirkungen hat die Durchflussrate auf die Leitfähigkeitsmessung?

Bei guter Messtechnik bleibt die Messung der Leitfähigkeit durch die Probendurchflussrate unbeeinflusst. Die Durchflussrate kann aber die tatsächliche Leitfähigkeit von Reinwasserproben beeinflussen, was sich dann in der Messung niederschlägt. Wenn bei einer Probenleitung oder an Armaturen Spuren von Luft mit CO₂ eindiffundieren oder in die Probe eindringen können, erhöhen sie die Leitfähigkeit (bzw. senken den Widerstand). In solchen Fällen erhöht ein Anstieg der Durchflussrate die Verdünnung des CO₂-Zuflusses und senkt die Leitfähigkeit (erhöht den Widerstand). Dadurch lässt sich diese Art von Beeinträchtigung der Probe allerdings sehr gut erkennen. Bei niedrigen Durchflussraten können sich auch Spuren von Verunreinigungen, die sich von Probenleitung und Armaturenoberflächen lösen, ansammeln und zu denselben Ergebnissen führen. In Abhängigkeit von bestimmten Installationsumständen kann dieser Zustand abgemildert oder eliminiert werden, indem man inline misst, die Armaturen der Probenleitungen festzieht, die Probendurchflussrate steigert, kürzere Probenrohre verwendet oder nichtgasdurchlässige (Edelstahl-)Probenleitungen einsetzt.

Für weniger reine Proben, wenn das Wasser mit Luft gesättigt ist und sich Blasen auf den Elektrodenoberflächen bilden, wird die Messung zu niedrige Leitfähigkeitswerte ergeben. Zu dieser Situation kommt es häufig in Wasseraufbereitungssystemen, in denen sich das Wasser erwärmt und/oder beim Passieren der Behandlungskomponenten der Wasserdruck fällt. Wird die Durchflussrate ausreichend erhöht, damit stärkere Turbulenzen die Blasen lösen, oder durch Klopfen an den Sensor oder die Leitung, in der er sich befindet, lösen sich die Blasen und die Leitfähigkeitsmesswerte kehren auf die reale Werte zurück. Diese Situation lässt sich durch Erhöhung der Durchflussrate oder durch Umsetzung des Sensors in einen turbulenteren Durchflussbereich der Leitungen beheben.

Wie wird ein Leitfähigkeitssensor gereinigt?

Sensoren bestehen aus chemikalienbeständigen Materialien und können zur Entfernung der Schicht aus Verunreinigungen mit den meisten verdünnten Reinigungsmitteln, Säuren oder anderen geeigneten Lösemitteln gereinigt werden. **WARNUNG:** Ergreifen Sie bei Verwendung gefährlicher Reinigungsmittel geeignete Vorsichtsmaßnahmen. Bei Schichten zwischen Metallelektroden hilft unter Umständen vorsichtiges Abwischen mit einem Baumwolltupfer. Bürsten oder schrubben Sie dabei aber nicht und berühren Sie keine Graphit- oder platinieren Platinielektroden, denn dies würde die absichtlich aufgeraute Oberfläche glätten und zu fehlerhaft niedrigen Leitfähigkeitsmesswerten führen.

Wie haltbar sind zertifizierte Lösungen für Leitfähigkeitsstandards?

METTLER TOLEDO Thornton garantiert die Genauigkeit der meisten ungeöffneten Standardlösungen für einen Zeitraum von einem Jahr ab dem Herstellungsdatum. Die 25 $\mu\text{S}/\text{cm}$ -Standardlösung hat eine kürzere Haltbarkeit von sechs Monaten. Das Ablaufdatum steht auf dem Produktschild.

Was ist die allgemeine Lebenserwartung eines Leitfähigkeitssensors?

Leitfähigkeitssensoren sind im Wesentlichen mechanisch und altern nicht so wie elektrochemische Sensoren wie pH-Elektroden. Die Lebensdauer von Leitfähigkeitssensoren ist nicht beschränkt, solange sie nicht überhöhter Temperatur oder Druck, korrosiven Chemikalien, falscher Handhabung, mechanischen Schäden oder Verunreinigung ausgesetzt sind.

Kann Leitfähigkeit in nichtwässrigen Lösungen gemessen werden?

Einige organische Substanzen haben dissoziative Eigenschaften, welche die Leitfähigkeitsmessung unmöglich machen. Verbindungen wie Benzol, Alkohole und Erdölprodukte besitzen generell sehr geringe Leitfähigkeit. Man sollte wissen, dass ein Anstieg der Leitfähigkeit auf einen Anstieg ionischer Verunreinigungen oder des Wassergehalts, welcher erhöhte Dissoziation ermöglicht, hindeuten kann, oder auf beides. Dies könnte die Relevanz der Messung sehr unklar werden lassen.

Leitfähigkeitsmessgeräte von METTLER TOLEDO Thornton eignen sich für wässrige Proben oder nichtwässrige Proben mit geringem Wassergehalt. Für die allerniedrigsten Leitfähigkeitsbereiche sollte ein Sensor mit einer Zellkonstante von $0,01 \text{ cm}^{-1}$ eingesetzt werden. Vergewissern Sie sich bei organischen Lösemitteln, ob chemische Kompatibilität mit den Sensormaterialien besteht.

5 Glossar

Anion:	Ein negativ geladenes Ion wie Chlorid, Sulfat, Hydrogencarbonat.
Bezugstemperatur:	Die Temperatur, auf die Leitfähigkeitsmessungen mit einem Temperaturkompensationsalgorithmus kompensiert werden (normalerweise 20 °C oder 25 °C).
Elektrode:	Eine von zwei oder vier Elektroden, an die Strom angelegt wird, um die Leitfähigkeit zu messen. Die Elektroden stehen in direktem Kontakt mit der Probelösung und bilden die Messzelle. Man nennt eine Elektrode auch Pol.
Elektrolyt:	Wässrige Lösung von Säuren, Basen und/oder Salzen, die Elektrizität leiten können.
Feldefekte:	Messfehler, bedingt dadurch, dass ein Teil des Leitfähigkeitsmessfelds außerhalb des geometrischen Raums der Messzelle liegt und dort physikalischen Störungen ausgesetzt ist, wie z. B. eine Rohrwand.
Gleichstrom (DC):	Fluss elektrischer Ladung nur in eine Richtung.
Ion:	Ein Atom oder Molekül mit einer elektrischen Ladung, die positiv (Kation) oder negativ (Anion) ist, infolge des Verlusts oder Zugewinns von Elektronen.
Kalibrierung:	Empirische Bestimmung der Zellkonstanten durch Messung einer Standardlösung oder Vergleich mit Standardgeräten.
Kation:	Ein positiv geladenes Ion wie Natrium, Kalzium, Ammonium.
Leitfähigkeit κ [$\mu\text{S}/\text{cm}$]:	Leitwert für eine standardisierte Zelle. Der gemessene Leitwert multipliziert mit der Zellkonstanten, um die Leitfähigkeit ($\kappa = G \cdot K$) zu erhalten.
Leitwert G [S]:	Die Fähigkeit eines Materials, Elektrizität zu leiten. Der Kehrwert des elektrischen Widerstands.

Messunsicherheit:	Auswahl möglicher Werte, innerhalb derer der wahre Wert der Messung mit einer festgelegten Wahrscheinlichkeit liegt.
Messzelle:	Die zwei oder vier Elektroden, die durch eine isolierende Struktur zusammengehalten werden.
Polarisation:	Anhäufung ionischer Spezies in der Nähe von Elektrodenoberflächen aufgrund des Anlegens von elektrischem Strom in einem Elektrolyten. An den Elektroden entsteht ein Polarisationswiderstand, der zu falschen Resultaten führen kann.
Pole:	Synonym für Elektrode.
Salzgehalt:	Die Konzentration von löslichen Mineralien (hauptsächlich Salze von Alkalimetallen) in Wasser.
Standardlösung:	Eine Lösung, die eine bekannte Menge ionischer Substanz enthält, die für eine genau bekannte Leitfähigkeit sorgt.
TDS [ppm]:	Der Gesamtgehalt gelöster Feststoffe ist ein Maß für die Menge aller gelösten, nicht flüchtigen Substanzen in einer Flüssigkeit und wird normalerweise in mg/l oder ppm angegeben. Leitfähigkeit wird gelegentlich als praktische Ersatzmessung eingesetzt, um einen Schätzwert für TDS zu erhalten.
Temperaturkompensationsmodus:	Der gewählte Algorithmus zur Umrechnung der gemessenen Leitfähigkeit auf eine Referenztemperatur (normalerweise 25 °C). Eine kompensierte Messung ist eine temperaturabhängige Anzeige der Wasserqualität, die man zum Vergleich mit den Industriespezifikationen heranziehen kann. Da die Temperaturabhängigkeit unterschiedlicher Proben nicht identisch ist, muss man den Kompensationsmodus je nach Anwendung wählen.

- Für Online-Pharmawasserspezifikationen wird Temperaturkompensation nicht verwendet; anstelle dessen müssen sowohl die unkompen-sierte Leitfähigkeit und die Temperatur auf-gezeichnet werden und innerhalb tabellarischer Grenzwerte, die von der Pharmakopöe festge-legt werden, liegen.
- Verifikation: Überprüfung der Leitfähigkeitsanzeige durch Messung einer Standardlösung.
- Verschmutzung: Bildung gelatinöser oder öliger Beläge, kol-loidaler Massen oder Bakterienwachstums in der Messzelle. Diese Ablagerungen können die Leitfähigkeitsmessung negativ beeinflussen, wenn sie sich auf den Elektroden ansetzen, oder sie können hochreine Leitfähigkeitsmes-sungen positiv beeinflussen, wenn Sie sich auf Isolatoroberflächen ansetzen.
- Wechselspannung (AC): Der Fluss der elektrischen Ladung wechselt periodisch in die entgegengesetzte Richtung.
- Widerstand ρ [M Ω -cm]: Widerstand ist der Kehrwert der Leitfähigkeit ($\rho = 1 / \kappa$). Widerstandswerte werden häufig für Messungen in Reinstwasser oder organi-schen Lösemitteln der Leitfähigkeit vorgezogen, insbesondere in der Mikroelektronikbranche.
- Widerstand Ω [Ohm]: Eigenschaft eines Leiter, die dem Stromfluss durch den Leiter entgegensteht.
- Zellkonstante K [cm⁻¹]: Theoretisch: $K = l/A$; Das Verhältnis des Ab-stands zwischen den Elektroden (l) und der effektiven Querschnittsfläche der Probe zwi-schen den Elektroden (A). Die Zellkonstante dient zur Umwandlung einer Messung des Leit-werts in den Leitfähigkeitswert und wird durch Kalibrierung bestimmt.

UniCond und ISM sind eingetragene Warenzeichen der Mettler-Toledo GmbH in der Schweiz, den USA, der Europäischen Union und weiteren fünf Ländern.

www.mt.com/conductivity

Für weitere Informationen

Mettler-Toledo Thornton, Inc.

900 Middlesex Turnpike, Bldg. 8

Billerica MA, 01821 USA

Tel.: +1 781 301 8600

Fax: +1 781 301 8701

Tel.: +1-800-510-PURE (gebührenfrei in den USA und Kanada)

thornton.info@mt.com

Technische Änderungen vorbehalten

© 03/16 Mettler-Toledo Thornton, Inc.

58 087 060 Rev A 03/16