



Leitfähigkeits-Fibel

THEORIE DER MESSTECHNIK UND TIPPS FÜR DIE PRAXIS



a xylem brand

Leitfähigkeits-Fibel



a xylem brand

**Xylem Analytics Germany
Sales GmbH & Co. KG, WTW**

Dr.-Karl-Slevogt-Straße 1
D-82362 Weilheim
Germany

Tel: +49 881 183-0
Fax: +49 881 183-420
E-Mail: Info.WTW@Xyleminc.com
Internet: www.XylemAnalytics.com



Mehr als 70 Jahre Erfahrung

Die Leitfähigkeitsmessung hat bei unserer Marke WTW® eine lange Tradition und ist gekennzeichnet durch bahnbrechende Innovationen, welche die Leitfähigkeitsmessung auch heute noch nachhaltig prägen. Beispielsweise wurde mit der Entwicklung der Vierpol-Messzellen der TetraCon®-Reihe vor 30 Jahren eine universelle Messzelle geschaffen, die noch heute Maßstäbe setzt. Leitfähigkeit wird vorwiegend in industriellen Applikationen gemessen, von Reinstwasser bis hin zu konzentrierten Salzlösungen, Säuren und Laugen. In der Umweltmessung wird sie z.B. zur Bestimmung der Salinität in Brack- und Meerwasser eingesetzt.

Mit dieser Fibel möchten wir den Anwender mit den Grundlagen der Messung vertraut machen, ihm Hintergründe und Verfahren näher bringen und nicht zuletzt praktische Tipps zur Handhabung und Wartung liefern.

Gerne und jederzeit stehen wir Ihnen auch persönlich zur Verfügung, rufen Sie uns einfach an.

Dr. Robert Reining und Ulrich Schwab
(Geschäftsführer Xylem Analytics Germany GmbH)

INHALTSVERZEICHNIS

KAPITEL 1

Grundlagen	6
1.1 Leitfähigkeitsmesszellen	7
1.2 Temperaturkompensation	8

KAPITEL 2

Kalibrierung und Analytische Qualitätssicherung	11
2.1 Kalibrierung	11
2.1.1 Einstellen und Prüfen der Zellenkonstante	14
2.1.2 Prüfen des Leitfähigkeitsmessgeräts.....	16
2.2 Abgeleitete Messgrößen	17
2.2.1 Salinität	17
2.2.2 Total Dissolved Solids (TDS), Filtrat-Abdampfrückstand	18
2.2.3 Spezifischer Widerstand.....	18

KAPITEL 3

Messung und Analytische Qualitätssicherung	19
3.1 Welche Messzelle für welche Anwendung	19
3.2 Der besondere Tipp und zur Wiederholung	19
3.3 Driftkontrolle.....	20
3.4 Reinigung der Zellen.....	20
3.5 Lagerung der Messzellen.....	20

KAPITEL 4

Neue Messtechniken und besondere Applikationen 21

4.1 Intelligente Digitale Sensoren - IDS21

4.2 Messungen der Leitfähigkeit nach Pharmakopöe.....21

Literaturverzeichnis 23

Weitere Fibeln 24

Über uns 25

Informationen rund um die Uhr25

Leitfähigkeits-Fibel

KAPITEL 1

Grundlagen

Die spezifische elektrische Leitfähigkeit und der elektrische Leitwert sind ein Maß für die Fähigkeit einer Lösung, eines Metalls, eines Gases, kurz aller Materialien, den elektrischen Strom zu leiten. In Lösungen wird der Strom durch Kationen und Anionen getragen, in Metallen durch Elektronen. Hat eine Substanz einen hohen elektrischen Leitwert G ist der elektrische, bzw. ohmsche Widerstand R niedrig.

Der elektrische Leitwert G ist der Kehrwert des Widerstands

$$G = \frac{1}{R}$$

R mit der Einheit Ohm (Ω) und G mit der Einheit Siemens (S). An dieser Stelle ist ein Vorgriff auf die Messtechnik sinnvoll. Um den elektrischen Leitwert zu messen, legt man an Elektrodenpaaren eine Spannung an und misst den fließenden Strom. Die Kationen wandern dabei zur negativen Elektrode (Kathode), die Anionen zur positiven (Anode), die Lösung stellt einen elektrischen Leiter dar.

Ein Leiter ist bestimmt durch Länge und Querschnitt. Je kleiner der Elektrodenabstand und je größer die Elektrodenfläche A desto größer ist bei gleicher Elektrolytkonzentration und gleicher Spannung der messbare Strom.

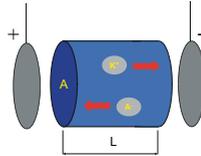


Abb. 1 Darstellung eines elektrischen Leiters

Der elektrische Leitwert G ergibt sich aus der Beziehung:

$$G = \gamma \cdot \frac{A}{l} = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{A}{l}$$

Mit A als Elektrodenfläche, l als Elektrodenabstand, γ als spezifischer Leitfähigkeit und ρ als spezifischer Widerstand. γ und ρ sind Stoffkonstanten mit den Einheiten S/m und Ω m. Diese Beziehung verdeutlicht zudem den Zusammenhang zwischen spezifischer Leitfähigkeit γ und dem Leitwert G . Für die spezifische Leitfähigkeit sind neben γ auch σ und hauptsächlich K als Formelzeichen gebräuchlich.

Der Quotient aus Länge und Fläche ist die Zellkonstante K (deshalb die Einheit m^{-1}).

$$K = \frac{l}{A}$$

Bei bekannter Zellkonstante wird dementsprechend die spezifische Leitfähigkeit aus dem gemessenen Leitwert bestimmt und stellt das Ergebnis einer Leitfähigkeitsmessung dar.

1.1 Leitfähigkeitsmesszellen

Grundsätzlich bestehen Leitfähigkeitsmesszellen aus Elektrodenpaaren, an denen eine Spannung angelegt wird. Der fließende Strom wird gemessen und die Leitfähigkeit berechnet.

Dies gilt aber nur sehr vereinfacht. Die angelegte Spannung ist eine Wechselspannung, um Polarisations-effekte verringern zu können.

Unter Polarisation einer Leitfähigkeitsmesszelle versteht man Effekte, die an der Grenzfläche zwischen Metall und Flüssigkeit bei Stromfluss auftreten und die Leitfähigkeit der Lösung verändern lassen. Liegt an einer Elektrode eine Spannung an, baut sich eine Kondensator-schicht (Doppelschicht) auf, weil die Elektrode entgegengesetzt geladene Ionen anzieht.

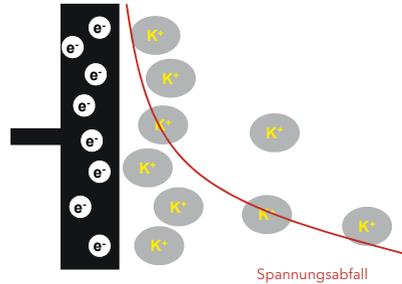


Abb. 2 Polarisationseffekt

Mit zunehmender Entfernung von der Elektrode in die Lösung fällt damit die effektive Spannung immer weiter ab. Verringern bzw. verhindern kann man Polarisationseffekte durch das Anlegen einer Wechselspannung und durch optimierte Elektrodenoberflächen. In einem Wechselfeld können sich ungleiche Ladungsverteilungen, wie im obigen Bild dargestellt, nicht so leicht ausbilden, weil die Ionen abwechselnd von den beiden Elektroden angezogen werden. Kationen und Anionen schwingen im Rhythmus der angelegten Frequenz um ihren Platz. Vergleichbar ist dieser Effekt mit einem Tauziehen zweier gleich starker Mannschaften.

Je höher die angelegte Frequenz desto geringer sind die zu erwartenden Polarisationseffekte. Da die Messfrequenz bei hoher Leitfähigkeit gerätetechnisch

Leitfähigkeits-Fibel

beschränkt ist, muss passendes Elektrodenmaterial verwendet werden, in der Regel Graphit oder Edelstahl.

Die „klassische“ Leitfähigkeitsmesszelle besteht aus einem Elektrodenpaar, deren Messbereich jedoch hauptsächlich auf niedrige Leitfähigkeit beschränkt ist. Trotz hoher Frequenz und der Auswahl gering polarisierender Werkstoffe können bei hoher Konzentration der Ladungsträger Polarisations-effekte nicht vermieden werden. Polarisierungseffekte münden in der Regel in die Anzeige zu niedrigeren Messwerten.

Eine Weiterentwicklung stellt die Vier-Elektroden-Messzelle Tetra-Con® von WTW dar. Sie besitzt neben dem Stromelektrodenpaar ein Spannungselektrodenpaar. Dadurch wird der ohmsche Spannungsabfall in der stromdurchflossenen Lösung bestimmt. Mit bekannter Stromstärke und dem gemessenen Spannungsabfall, ergibt sich der Leitwert der Lösung. Bei dieser Messmethode werden Polarisationswiderstände nicht erfasst. Eine Vier-Elektrodenzelle ist zudem unempfindlich gegenüber Messfehlern durch Verschmutzungen.

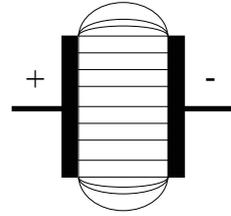


Abb. 3 Streufelder der Feldlinien an den Rändern

Die Zellkonstante K kann nicht durch reines „Abmessen“ von Elektrodenabstand und Fläche bestimmt werden. Da die Feldlinien im direkten Bereich zwischen den Elektroden zwar linear verlaufen, an den Rändern aber Streufelder bilden, ist die für die Messung relevante Elektrodenfläche größer als die tatsächliche geometrische Fläche. Man begegnet diesem Effekt, indem die Zellen kalibriert werden. Durch eine Kalibrierlösung mit bekannter Leitfähigkeit, in der Regel einer 0,01 mol/L KCl-Lösung, wird die Zellenkonstante bestimmt. Auf diesen Punkt wird im Weiteren noch detaillierter eingegangen.

1.2 Temperaturkompensation

Die Leitfähigkeit ist ein stark temperaturabhängiger Parameter. Als Beispiel sei eine 0,01 molare Kaliumchloridlösung angeführt.

Die Leitfähigkeit dieser Lösung beträgt bei 20 °C 1278 $\mu\text{S}/\text{cm}$, bei 25 °C hingegen 1413 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Dies führt dazu, dass man Messwerte der gleichen Probe, die bei unterschiedlichen Temperaturen bestimmt werden, praktisch nicht miteinander vergleichen kann. Aus diesem Grund wurde die Referenztemperatur eingeführt. Sie ist in der Regel 20 °C oder 25 °C. Leitfähigkeitsmessungen laufen üblicherweise wie folgt ab: Das Messgerät nimmt die tatsächliche Leitfähigkeit und Temperatur auf, rechnet anhand der Temperaturkompensationsfunktion auf die Referenztemperatur um und zeigt die Leitfähigkeit bei der Referenztemperatur an. Leitfähigkeitsmessung und Temperaturmessung sind zwangsläufig zusammengehörig. Moderne WTW Leitfähigkeitsmesszellen besitzen deshalb integrierte Temperaturmessfühler.

Je nach Art der verwendeten Messlösung müssen unterschiedliche Temperaturkompensationsfunktionen verwendet werden.

- Lineare Funktion
- Nichtlineare Funktion (nIF) für natürliche Wässer nach EN 27 888 [1]

- Nichtlineare Funktion für Reinstwasser (zusätzliche Berücksichtigung der Eigenleitfähigkeit des Wassers)
- Nichtlineare Funktionen für spezielle Lösungen
- Keine Kompensation

Das folgende Beispiel verdeutlicht das Messprinzip der Leitfähigkeitsmessung für eine Probe (z.B. Abwasser) mit einer nIF Temperaturkompensation.

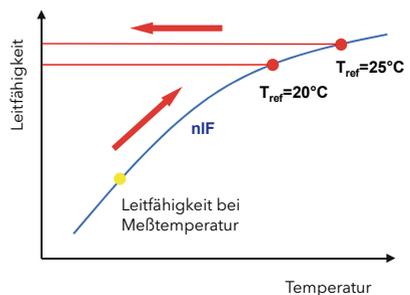


Abb. 4 Messprinzip der Leitfähigkeitsmessung für eine Probe mit nIF Temperaturkompensation

Lineare Funktionen finden z.B. für Salzlösungen, Säuren und Laugen Verwendung. Bei vielen untersuchten wässrigen Flüssigkeiten genügen aber die linearen Abhängigkeiten nicht. Die Temperaturabhängigkeit kann nur durch nichtlineare Funktionen beschrieben werden. Die nichtlineare Funktion

Leitfähigkeits-Fibel

für natürliche Wässer, also für Grund-, Oberflächen-, Trink- und Abwasser ist ein Beispiel dafür.

Als Beispiel für typische Leitfähigkeiten sind ausgewählte Werte in der folgenden Tabelle angeführt:

Leitfähigkeit bei 25 °C	
Reinstes Wasser	0,055 $\mu\text{S}/\text{cm}$
Entionisiertes Wasser	1 $\mu\text{S}/\text{cm}$
Regenwasser	50 $\mu\text{S}/\text{cm}$
Trinkwasser	500 $\mu\text{S}/\text{cm}$
Industrielles Abwasser	5 mS/cm
Meerwasser	50 mS/cm
1 mol/L NaCl	85 mS/cm
1 mol/L HCl	332 mS/cm

Auch reinstes Wasser besitzt eine Leitfähigkeit. Diese hat ihre Ursache in der Eigendissoziation von Wasser, das entsprechend dem Löslichkeitsprodukt Oxonium- und Hydroniumionen bildet.

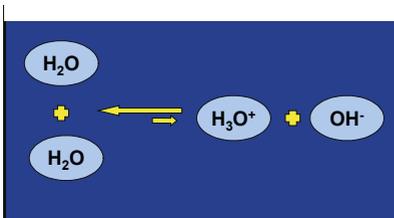


Abb. 5 Eigendissoziation von Wasser

KAPITEL 2

Kalibrierung und Analytische Qualitätssicherung

2.1 Kalibrierung

Zunächst eine Vorbemerkung. Die Begriffe Kalibrieren und Justieren werden meist synonym verwendet. Streng genommen bezeichnet Kalibrieren jedoch einen Vergleich mit Sollwerten und eine Beurteilung ob Toleranzen eingehalten werden. Beim Justieren wird eine Einstellung aktiv verändert und angepasst.

Anders als bei pH- und Sauerstoffmessung verändert bzw. verbraucht sich bei der Leitfähigkeitsmessung die Messzelle durch die Messung nicht. Dies gilt zumindest bei ordnungsgemäßem Gebrauch. Die Messzelle besteht aus Edelstahl, Platin oder Graphitelektrodenpaaren, die chemisch resistent sind, und deren Geometrie die Zellkonstante bestimmt. Die Messzellen werden mit einer festgelegten und geprüften Zellkonstante ab Werk geliefert und der Anwender kann die Messung starten ohne die Zellkonstante vorher bestimmen zu müssen.

Die produktionstechnisch bedingten Toleranzen der Zellenkonstante liegen je nach Messbereich zwischen 1,5 % und 2 %. Sollten sehr genaue Messungen durchgeführt werden kann die Zellenkonstante mit Kaliumchloridlösungen exakt eingestellt werden. Dies gilt grundsätzlich für neue Zellen oder bei einem Zellenwechsel. Im Einsatzbereich ist die Zellkonstante eine durch die mechanischen Parameter Abstand und Fläche sowie durch die Oberflächenrauigkeit definierte unveränderliche Größe. Eine Kalibrierung mit mehreren Standardlösungen ist daher sinnlos.



Abb. 6 Kontrollstandards für Leitfähigkeitszellen

Leitfähigkeits-Fibel

Dabei empfiehlt sich die Verwendung von vorgefertigten KCl-Lösungen, weil hierbei keine Fehler aufgrund von Verdünnung oder verunreinigten Substanzen (KCl bzw. Wasser) zu befürchten sind.

Eine Kalibrierung der Leitfähigkeitszelle ist im Sinne von Überprüfen zu verstehen, nicht im Sinne von Justieren, da eine Änderung der Zellenkonstante im Regelfall durch Verschmutzung bedingt ist. Ein Justieren auf die aktuelle Verschmutzung sollte logischerweise nicht stattfinden, besser ist es die Zelle zu reinigen.

Die EN 27 888 empfiehlt ein regelmäßiges Prüfen mindestens alle sechs Monate. Dabei muss die der Zellenkonstante entsprechende Kalibrierstandardlösung verwendet werden.

Alle Leitfähigkeitsstandardlösungen enthalten streng definierte,

geringe Mengen gelöster Salze zur Herstellung eines spezifischen Leitwerts. Sie reagieren sehr empfindlich auf Verunreinigungen, Verdünnung sowie Verdunstung bei Aufbewahrung im offenen Gefäß und verlieren damit sofort ihre Eigenschaften. Bitte beachten Sie:

- Alle Leitfähigkeitsstandards sind nur für den einmaligen Gebrauch zugelassen
- Nach Gebrauch unbedingt werfen
- Alle Gebinde nur im geschlossenen Zustand lagern
- Nach Ablauf des Haltbarkeitsdatums nicht mehr verwenden

Bei den zu verwendenden Lösungen handelt es sich um unterschiedlich konzentrierte Kaliumchloridlösungen.

Messbereich	Elektrodenmaterial	Empfohlene Standardlösung $C_{(KCl)}$ [mol/L]	Elektrische Leitfähigkeit bei 25°C [mS/cm]
$\leq 200 \mu\text{S/cm}$	Stahl	-	5 $\mu\text{S/cm}$
$\leq 2 \text{ mS/cm}$	Platin, Graphit	0,01	1,413

Tabelle: Empfohlene Standardlösung in Abhängigkeit von Elektrodenmaterial und Messbereich

Für den Messbereich bis $2 \mu\text{S}/\text{cm}$, also nur für Reinstwasser, wie etwa Kesselspeisewasser, und für entionisierte Wässer sind keine Verschmutzungen zu erwarten. Für diesen Leitfähigkeitsmessbereich gibt es spezielle Standards, die durch den teilweisen Ersatz des Wassers durch geeignete organische Flüssigkeiten wie Glycerin die Kontamination durch Kohlendioxid aus der Luft deutlich vermindern. Sie sind trotzdem nur für den einmaligen Gebrauch ausgelegt und müssen zur Vermeidung von Verschmutzungen sehr sorgfältig gehandhabt werden. Die Exposition an Luft ist auf wenige Minuten zu beschränken, was aber angesichts des schnellen Ansprechens der Messung kein Problem darstellt.

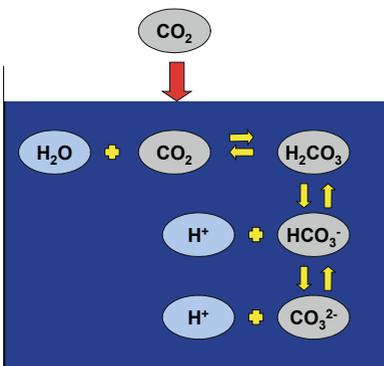


Abb. 7 Einfluss von CO_2 aus der Luft auf die Standardlösung

Die Beachtung des Einflusses von Kohlendioxid gilt sowohl für die Kalibrierung als auch die eigentliche Messung. Es muss idealerweise unter Luftabschluss bzw. unter Schutzgas gearbeitet werden.

Zur Überprüfung einer Reinstwassermesszelle ist ein einfacher Funktionstest am sinnvollsten. Liefert die Zelle für entionisiertes Wasser plausible Werte, sind Störungen im Wesentlichen auszuschließen.

Überprüft man Zellen für einen Leitfähigkeitsbereich kleiner als $200 \mu\text{S}/\text{cm}$ ist es sinnvoll, die bei WTW erhältlichen Spezialstandardlösungen zu benutzen. Es gibt sie mit $100 \mu\text{S}/\text{cm}$ oder für den Reinstwasserbereich mit $5 \mu\text{S}/\text{cm}$ (jeweils Nennwerte bei 25°C). Wichtig ist, dass beim Kalibrieren ohne Temperaturkompensation gearbeitet wird, die beiliegenden Zertifikate enthalten zum Vergleich die Temperaturkurve. Idealerweise empfiehlt sich eine Kalibrierung bei 25°C .

Für den Messbereich bis $2 \text{mS}/\text{cm}$ ist die Verwendung der $0,01 \text{mol/L}$ KCl-Lösung möglich und empfohlen.

Leitfähigkeits-Fibel

Im Messbereich bis 300 mS/cm kann eine einfache Überprüfung (keine Kalibrierung!) vorgenommen werden, indem die 3 molare KCl-Lösung der pH-Messung verwendet wird. Das Ergebnis sollte in der Größenordnung von ca. 300 mS/cm liegen.

2.1.1 Einstellen und Prüfen der Zellenkonstante

Leitfähigkeitsmessungen sind extrem empfindlich gegenüber ionischen Verunreinigungen. Die gereinigte oder neue Leitfähigkeitszelle sollte deshalb mit etwas Standardlösung gespült werden, bevor sie in die Prüflösung eingetaucht wird. Für Labormesszellen, wie der TetraCon® 325, empfiehlt es sich die Sonde direkt in frisch geöffnete Kalibrierstandardfläschchen zu tauchen, um Verschmutzungen durch das Probengefäß auszuschließen. Ist dies nicht möglich, sollten die zu verwendenden Gefäße mit Standardlösung gespült werden.

Einen Sonderfall nehmen Streufeldzellen ein. Die Elektroden sind an der Stirnseite des Schafts angebracht (z.B. TetraCon® 700 für die Online-Messung). Die Zellenkonstante ist von der Größe und Art des Streufeldes abhängig. Das

Streufeld wiederum wird durch Begrenzungen, wie etwa des Gefäßbodens oder des Einbaurohres verändert. Als Folge dessen muss die Justierung bzw. Prüfung der Sonde bei einem Rohreinbau im eingebauten Zustand durchgeführt werden. Für die anderen Fälle ist ein Mindestabstand zur Gefäßwand einzuhalten. Der Messwert muss unabhängig von der Größe des Gefäßes bzw. dem Volumen der Standardlösung sein.

Wird eine Justierung der Zellenkonstante zur Erhöhung der Messgenauigkeit durchgeführt (nicht zum Kompensieren von Verschmutzungen!), gilt es zu beachten, ob das Leitfähigkeitsmessgerät eine automatische Kalibrierfunktion, wie bei WTW-Leitfähigkeitsmessgeräten der Fall, besitzt.

Wenn ja, genügt es, die Zelle in 0,01 mol/L KCl-Lösung zu tauchen und den Justiervorgang zu starten. Hintergrund ist, dass die Temperaturkompensationsfunktion der Kalibrierstandardlösung im Gerät gespeichert ist. Das Gerät misst bei diesem Vorgang die Leitfähigkeit und verändert die berechnete Zellenkonstante

derart, dass bei der eingestellten Bezugstemperatur die entsprechende Leitfähigkeit der Standardlösung erreicht wird. Nach Beendigung wird die justierte Zellenkonstante angezeigt.

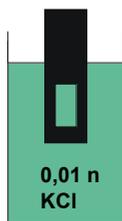
Bei Geräten ohne Kalibrierautomatik wird dieser Vorgang vom Benutzer durchgeführt. Zu beachten ist dabei in diesem Fall, dass die Justierung in thermostatisiertem Zustand geschieht. Die Kontrolllösung und die Messzelle müssen die gleiche Bezugstemperatur haben. Hintergrund beim Einstellen der Zellkonstante ist der gleiche. Die Zellkonstante wird so verändert, dass bei der Referenztemperatur möglichst genau die entsprechende Leitfähigkeit erreicht wird. Möglichst genau deshalb, weil die Auflösung der

Zellenkonstante meist nicht groß genug ist, um ein Einstellen auf den exakten Wert (z.B. $1413 \mu\text{S}/\text{cm}$ für $0,01$ molare KCl-Lösung bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$) zu ermöglichen.

Hinweis:

Falls die Leitfähigkeitsmesszelle nach Beendigung der Justierung weiterhin in die Kalibrierstandardlösung getaucht wird und auf den normalen Messmodus mit z.B. einer nF Temperaturkompensationsfunktion umgestellt wird, ergibt sich in der Regel ein anderer Messwert. (Grund: Andere Temperaturkompensationsfunktion!)

Wird lediglich eine Kontrollmessung ohne Justierung der Zellenkonstanten mit der Kalibrierstan-



T = konstant

Abb. 8 Automatische Kalibrierfunktion

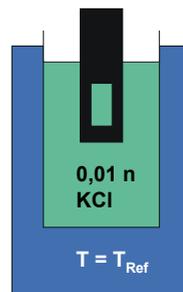


Abb. 9 Keine automatische Kalibrierfunktion

Leitfähigkeits-Fibel

ardtlösung durchgeführt, gilt es die richtige Temperaturkompensationsfunktion zu beachten.

Der Wert der linearen Temperaturkompensation für die 0,01 molare KCl-Lösung beträgt 1,9 %/K für eine Referenztemperatur von 20 °C und 2,1 % /K für eine Referenztemperatur von 25 °C.

Alternativ kann die Kontrolllösung exakt auf Referenztemperatur thermostatisiert werden, wodurch ein Einstellen der entsprechenden Temperaturkompensationsfunktion nicht mehr notwendig ist.

Bei einem Wechsel der Leitfähigkeitsmesszelle darf zudem nicht übersehen werden, die eventuell andere Zellenkonstante am Leitfähigkeitsmessgerät zu übernehmen! Das gilt nicht für Messsysteme, die mit digitalen Leitfähigkeitsmesszellen arbeiten, dort sind die Zellkonstanten in der Elektronik der Messzelle gespeichert und werden automatisch beim Wechsel des Auswertegerätes übertragen.

2.1.2 Prüfen des Leitfähigkeitsmessgeräts

Die primäre Messgröße des Leitwertes ist der Widerstand. Ein klassisches Leitfähigkeitsmessgerät kann durch zertifizierte Prüf Widerstände auf seine Funktion hin getestet werden. WTW bietet hierfür einen Satz von sechs unterschiedlichen Widerständen an, die anstelle der Messzelle an das Gerät angeschlossen werden. Diese Art der Qualifizierung wird insbesondere im Zusammenhang mit Messungen nach Pharmakopöe benötigt.



Abb. 10 Set mit rückführbar zertifizierten Präzisionswiderständen

Digitale Leitfähigkeitsmesszellen können durch Vergleichsmessungen mit rückführbar zertifizierten Referenzsystemen überprüft werden bzw. mit einer entsprechenden Systemkalibrierung (s.u.). Diese Art der Qualifizierung wird insbesondere im Zusammenhang mit Messungen nach Pharmakopöe benötigt.

Liegen die angezeigten Messwerte innerhalb der im Zertifikat angegebenen Toleranz, ist die Funktionssicherheit gegeben. Werden Werte außerhalb der Toleranz angezeigt, muss das Gerät zur Reparatur eingesandt werden. Das von WTW angebotene Prüfset gestattet die Überprüfung im Rahmen der ISO 9000. Es ermöglicht die Rückführbarkeit der gemessenen Werte auf nationale Normale.

2.2 Abgeleitete Messgrößen

Aus der Leitfähigkeit lassen sich weitere Messgrößen ableiten, die zum Teil durch ein einfaches Umrechnen, zum Teil durch die Einführung zusätzlicher Bestimmungsgrößen ermittelt werden. Nachfolgend finden Sie eine kurze Auflistung der wichtigsten Größen:

2.2.1 Salinität

Die Salinität ist eine Hilfsgröße bei der Messung des gelösten Sauerstoffs in Meerwasser. Der Hintergrund ist, dass die Löslichkeit des Sauerstoffs in Anwesenheit weiterer gelöster Stoffe abnimmt. Da diese Abhängigkeit bekannt und tabelliert ist, kann zur Vergleichbarkeit der gelösten Sauerstoffkonzentration der Salinitätswert zur Kompensation herangezogen werden. Die Salinität ist eine dimensionslose Größe, sie wird aus der Masse der gelösten Salze pro Masse Wasser (g/kg) ermittelt. Xylem Analytics verwendet als Basis die IOT (International Oceanographic Tables) [2] zur Berechnung der Salinität. Bei IDS Multiparameter-Geräten mit zwei und drei Kanälen gibt es bei gleichzeitigem Anschluss einer Leitfähigkeits- und Sauerstoffelektrode (auch in der Multiparameter-Tiefensonde) die Möglichkeit, die Kompensation direkt im Menü auszuwählen. Sie wird dann automatisch ohne weiteres Zutun im Hintergrund berechnet. Bei allen anderen Sauerstoffmessungen kann der Wert in den Geräten manuell hinterlegt werden. Die Korrektur wird ab einer Salinität von 1 % empfohlen.

2.2.2 Total Dissolved Solids (TDS), Filtrat-Abdampfrückstand

Um auf die Menge der gelösten Salze in vergleichbaren Proben rückschließen zu können, kann nach geeigneter Probenaufbereitung mit einer entsprechenden Kalibrierung eine Leitfähigkeitsmessung benutzt werden. Dazu wird aus einer filtrierten Probe der nach dem Verdampfen übriggebliebene Salzrest gewogen.

Das Prinzip dieser Messung ist, dass über einen Proportionalfaktor, der zwischen 0,40 und 1,00 eingestellt werden kann, diese ermittelte Masse an die gemessene Leitfähigkeit angepasst wird. Danach kann über die Leitfähigkeitsmessung in ähnlichen Proben mit vergleichbarer Zusammensetzung direkt die Konzentration an gelösten Salzen am Gerät abgelesen werden. Die zugrunde liegende Temperaturkompensation ist üblicherweise die nF.

2.2.3 Spezifischer Widerstand

Der spezifische Widerstand ist nichts anderes als der mathematische Kehrwert der spezifischen Leitfähigkeit. Seine Einheit ist folglich $\text{Ohm} \cdot \text{cm}$ bzw. die entsprechenden abgeleiteten Präfixe ($\text{kOhm} \cdot \text{cm}$, $\text{MOhm} \cdot \text{cm}$). Er wird in manchen Branchen anstelle der spezifischen Leitfähigkeit insbesondere bei Reinstwassermessung angegeben.

($0,055 \mu\text{S}/\text{cm}$ bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$ entsprechen rund $18,2 \text{ MOhm} \cdot \text{cm}$).

KAPITEL 3

Messung und Analytische Qualitätssicherung

3.1 Welche Messzelle für welche Anwendung

Ähnlich der pH-Messung hängt die Auswahl der verwendeten Leitfähigkeitszelle von der Applikation ab. Es gilt wiederum die Tatsache, dass der notwendige Aufwand umso größer ist, je sauberer die zu untersuchende Messprobe ist. Hierzu seien ein paar Beispiele angeführt, aber auch darauf verwiesen, dass eine große Anzahl von Spezialzellen zur Verfügung steht:

Die Standard-Leitfähigkeitsmesszelle TetraCon® 325 besitzt Graphitelektroden in Vierleitertechnik, ist somit unempfindlich gegen Verschmutzung und leicht zu reinigen; ihr Anwendungsbereich ist die Routineanalytik, der Messbereich liegt zwischen $1 \mu\text{S}/\text{cm}$ und $2 \text{ S}/\text{cm}$.

Sollte in Reinstwasser, wie etwa Kesselspeisewasser oder Ionenaustauschwasser gemessen werden, ist eine Messung in einem

Durchflussgefäß notwendig. Der Kontakt mit Luft muss ausgeschlossen werden. Ursache ist das Kohlendioxid in der Luft, welches in Wasser Kohlensäure bildet und zu einer Veränderung der Leitfähigkeit führt. Je nach gewünschtem Messbereich bieten sich zwei WTW Elektroden mit Glas-, oder Edelstahldurchflussgefäß an.

3.2 Der besondere Tipp und zur Wiederholung

Zwei Punkte werden bei der Leitfähigkeitsmessung häufig übersehen.

Das Ergebnis wird in der Regel auf die Referenztemperatur bezogen. Diese ist meist $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Beträgt die am Gerät eingestellte Referenztemperatur nun $20 \text{ }^\circ\text{C}$ erhält man einen deutlich anderen Wert, der nichts mit einer Fehlmessung zu tun hat, sondern lediglich einen anderen Bezug hat.

Zur Berechnung der Leitfähigkeit bei der Referenztemperatur rechnet das Gerät mit einer

charakteristischen Funktion von der aktuellen Messguttemperatur um. Wenn diese Funktion nicht der Probe entspricht, erhält man einen falschen Wert. Will man beispielsweise eine Kochsalzlösung untersuchen, braucht man eine lineare Funktion und nicht die nichtlineare Funktion für natürliche Wässer.

Diese beiden Punkte sollten bei jeder Messung berücksichtigt, richtig eingestellt und entsprechend der AQS auch dokumentiert werden.

3.3 Driftkontrolle

Eine Driftkontrolle, wie bei den Parametern pH und Sauerstoff, ist im Falle der Leitfähigkeitsmessung nur begrenzt erforderlich, da der angezeigte Messwert der aktuelle Messwert ist. Der zeitbestimmende Faktor ist die Temperatur und die damit verbundene Kompensation, es kann etwas dauern, bis eine Messzelle von Lufttemperatur z.B. auf das Wasser eines Bergbachs abgekühlt ist. Genau das wird bei der Driftkontrolle berücksichtigt.

3.4 Reinigung der Zellen

Als Reinigungsmittel für organische Verunreinigungen hat sich warmes Wasser mit etwas Haushaltsspülmittel bewährt, eventuell kann auch Spiritus verwendet werden. Kalkhaltige Verschmutzungen reinigt man am besten mit zehnprozentiger Zitronensäure. Ein mechanisches Reinigen von Graphit-, Stahl- oder blanken Platinelektroden ist mit einer weichen Bürste möglich. Dabei muss gewährleistet sein, dass die Oberfläche der Elektroden in keinem Fall verkratzt wird! Es dürfen keinesfalls harte Gegenstände, wie etwa Schraubenzieher, verwendet werden.

3.5 Lagerung der Messzellen

Für Zellen aus blankem Platin, Stahl oder Graphit gibt es keine besonderen Umstände zu beachten, sie werden trocken gelagert.

KAPITEL 4

Neue Messtechniken und besondere Applikationen

4.1 Intelligente Digitale Sensoren - IDS

Seit einigen Jahren gibt es auch bei der Messung der Leitfähigkeit intelligente Sensoren, das heißt, die Signalverarbeitung findet im Sensor statt und nicht mehr im Gerät. Die IDS-Sensoren (=Intelligente Digitale Sensoren) liefern neben den digital aufbereiteten Messsignalen im Sinne einer kompletten Datenerfassung weitere wichtige Parameter wie Bezeichnung, Seriennummer, Kalibrierzustand, bei Leitfähigkeit zusätzlich die gespeicherte Zellkonstante sowie die gewählte Temperaturkompensation. Der Vorteil dieser Verlagerung der Messfunktion liegt auf der Hand:

1. Es sind ohne Einschränkungen Kabellängen bis 100 m möglich, ebenso die Verwendung von Funkmodulen.
2. Die Sensoren können problemlos ohne erneutes Kalibrieren an unterschiedlichen Geräten der

IDS MultiLine® oder inoLab® Multi IDS Geräte verwendet werden.

Die Geräte selbst stellen alle notwendigen Routinen zur Kalibrierung, Datenerfassung, Darstellung und Datentransfer zur Verfügung, ebenso die Umrechnung in abgeleitete Messgrößen, wie im Falle der Leitfähigkeit spezifischer Widerstand, TDS oder Salinität.

4.2 Messungen der Leitfähigkeit nach Pharmakopöe

Leitfähigkeit ist ein einfacher Qualitätsparameter bei der Bestimmung der Güte von Reinstwasser für pharmazeutische Anwendungen, aber auch zur sonstigen Bewertung der Qualität bei der Verwendung von wässrigen Lösungen in der Arzneimittelproduktion. Dazu existieren einschlägige Vorschriften, die in den jeweiligen Arzneimittelbüchern (Pharmakopöen) nachzulesen sind. Im Folgenden wird ein

Leitfähigkeits-Fibel

kurzer Abriss gegeben, welche Eckdaten bei der Leitfähigkeitsmessung zu beachten sind. [3]

Im Prinzip gibt es einige Punkte, die zu beachten sind:

1. Das Messgerät: Die Mindestauflösung eines Messgerätes muss im untersten Messbereich $0,1 \mu\text{S}/\text{cm}$ betragen. Das Messgerät muss mit Widerständen überprüft werden, die eine Genauigkeit von $0,1 \%$ des jeweiligen Nominalwerts aufweisen.
2. Die Leitfähigkeitsmesszelle muss aus einem chemisch beständigen Material bestehen, die Genauigkeit der Zellkonstante muss mindestens 2% betragen.
3. Zur Überprüfung des Systems müssen (zertifizierte) Prüflösungen benutzt werden.
4. Das Gerät (bei analogen Sensoren) muss gelegentlich mit speziellen Prüfwiderständen getestet werden.

Literaturverzeichnis

[1] DIN EN 27888, Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit, 11/93

[2] The practical salinity scale, UNESCO 1978

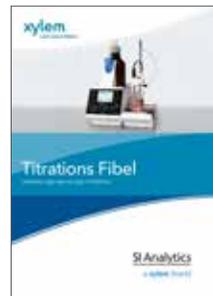
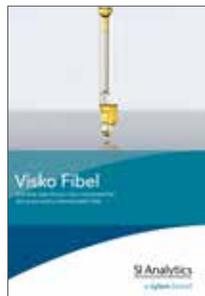
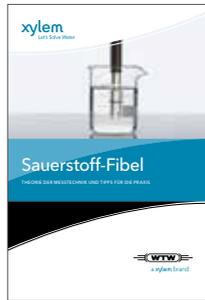
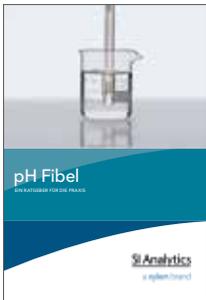
[3] Zitiert nach Pharm. Eu. 9th Edition

Leitfähigkeits-Fibel

Weitere Fibern

Bestellen Sie unsere Fibern und Praxistipps!

- pH-Fibel
- Stauerstoff-Fibel
- Ionenselektiv-Fibel
- Photometrie-Tipps für die Praxis
- Titrations-Fibel
- Viskosimetrie-Fibel
- Refraktometrie-Fibel



Über uns

Informationen rund um die Uhr!



Neuheiten

Klicken Sie sich ein. WTW präsentiert Ihnen Produktneuheiten, Weiterentwicklungen, innovative Mess- und Analysegeräte, hilfreiches Zubehör, nützliche Systemerweiterungen und vieles mehr.

Eine gute Adresse – 24 Stunden lang.

Applikationen

Bei WTW finden Sie die Lösung Ihrer Messaufgaben in Forschung, Analytik und Qualitätskontrolle – und dazu jede Menge Anwendungstips.

Alles nach Maß.

Kontaktadressen

Sie suchen einen Ansprechpartner in Ihrer Nähe? Hier finden Sie unsere nationalen und internationalen Ansprechpartner, Adressen, Vertretungen ...

Einfach reinklicken – und durchblicken.



www.XylemAnalytics.com



a xylem brand

Xylem | 'ziləm|

- 1) Das Gewebe in Pflanzen, das Wasser von den Wurzeln nach oben befördert;
- 2) ein führendes globales Wassertechnologie-Unternehmen.

Wir sind ein globales Team, das ein gemeinsames Ziel eint: innovative Lösungen zu schaffen, um den Wasserbedarf unserer Welt zu decken. Im Mittelpunkt unserer Arbeit steht die Entwicklung neuer Technologien, die die Art und Weise der Wassernutzung und Wiedernutzung in der Zukunft verbessern. Wir bewegen, behandeln und analysieren Wasser, führen es in die Umwelt zurück und helfen Menschen, Wasser effizient in ihren Haushalten, Gebäuden, Fabriken und landwirtschaftlichen Betrieben zu nutzen. Durch die Aufnahme von Sensus im Oktober 2016 hat Xylem sein Portfolio mit intelligenten Messgeräten, Netzwerktechnologien und fortschrittlichen Dienstleistungen für die Datenanalyse in der Wasser-, Gas- und Elektrizitätsindustrie ergänzt. In mehr als 150 Ländern verfügen wir über feste, langjährige Beziehungen zu Kunden, bei denen wir für unsere leistungsstarke Kombination aus führenden Produktmarken und Anwendungskompetenz, getragen von einer Tradition der Innovation, bekannt sind.

Weitere Informationen darüber, wie Xylem Ihnen helfen kann, finden Sie auf www.xylem.com



Xylem Analytics Germany

Sales GmbH & Co. KG, WTW

Dr.-Karl-Slevogt-Straße 1
D-82362 Weilheim
Germany

Tel: +49 881 183-0
Fax: +49 881 183-420
E-Mail: Info.WTW@Xyleminc.com
Internet: www.XylemAnalytics.com

Angebote und Bestellungen

Tel: +49 881 183-323
Fax: +49 881 183-333
E-Mail: Auftrag.WTW@Xyleminc.com

Technische Information

Tel: +49 881 183-321
Fax: +49 881 183-425
E-Mail: TechInfo.WTW@Xyleminc.com

Reparatur Service

Tel: +49 881 183-325
Fax: +49 881 183-414
E-Mail: Service.WTW@Xyleminc.com

Alle Namen sind eingetragene Handelsnamen oder Warenzeichen der Xylem Inc. oder eines seiner Tochterunternehmen. Technische Änderungen vorbehalten.