

Leitfähigkeits-Fibel

Einführung
in die
Konduktometrie

The letters 'LF' in a large, bold, sans-serif font. The 'L' and 'F' are white and are positioned on a background consisting of a light blue horizontal band above a darker blue horizontal band.

Erfahrung · Fortschritt · Qualität

Schutzgebühr DM 4,-



Leitfähigkeits-Fibel

Einführung
in die Konduktometrie für Praktiker

Herausgegeben im Selbstverlag:

WISSENSCHAFTLICH-TECHNISCHE WERKSTÄTTEN GMBH

82362 WEILHEIM i. OB

Vorwort

Mitte der fünfziger Jahre brachte WTW die erste Leitfähigkeitsmeßeinrichtung auf den Markt. Begleitend veröffentlichte WTW in den darauffolgenden Jahren zahlreiche Aufsätze über Leitfähigkeitsmessungen und -titrationen. 1980 erschien dann die erste Leitfähigkeits-Fibel. Diese viel beachtete und oft zitierte, leicht verständliche Einführung in die elektrische Leitfähigkeit und ihre Meßtechnik wurde 1984 neu aufgelegt und ergänzt.

In der Zwischenzeit hat sich die Mikroprozessor-Meßtechnik bei Leitfähigkeitsmessungen weitgehend durchgesetzt und viele neue Anwendungsmöglichkeiten für die Konduktometrie erschlossen. Aus diesem Grund war es wieder einmal notwendig, die Leitfähigkeits-Fibel zu aktualisieren und den heutigen Entwicklungsstand darzustellen.

Am Aufbau der Fibel haben wir wenig verändert. Der Schwerpunkt liegt nun auf den Mikroprozessor-Meßgeräten und auf den Vier-Elektroden-Meßzellen.

Die Begriffe und Einheiten der Leitfähigkeit konnten weitgehend übernommen werden. Begriffe, Einheiten und Formelzeichen der wasserchemischen Konzentrationsmaße wurden den DIN-Normen und den Deutschen Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung angepaßt.

In diese Fibel sind das Wissen und die Erfahrung eines Unternehmens eingeflossen, das seit mehr als 35 Jahren intensiv auf dem Gebiet der professionellen Leitfähigkeitsmeßtechnik tätig ist und von Anfang an an vorderster Front der Geräteentwicklung steht und durch die hohe, gesicherte Qualität seiner Produkte weltweit einen guten Namen hat.

Möge die vorliegende LF-Fibel dieselbe positive Aufnahme bei Kunden und Freunden des Hauses WTW finden wie die vorangegangenen Auflagen und ihren Zweck erfüllen, bei den Anwendern das Verständnis für die zeitgemäße Leitfähigkeitsmeßtechnik zu vertiefen.

Weilheim, im August 1997

Geschäftsführer Vertrieb
Wolfgang Bohn

Inhaltsverzeichnis

1 Elektrische Leitfähigkeit und ihre Meßtechnik	5
1.1 Elektrische Leitfähigkeit	5
1.2 Stromleitung in wäßrigen Lösungen	8
1.3 Leitfähigkeit realer Lösungen	9
1.4 Leitfähigkeit und Temperatur	11
1.4.1 Temperaturabhängigkeit	11
1.4.2 Temperaturkompensation	11
1.5 Leitfähigkeitsmeßzellen und ihre Eigenschaften	13
1.5.1 Zwei-Elektroden-Meßzellen	13
1.5.1.1 Allgemeine Eigenschaften	13
1.5.1.2 Kabelwiderstand	14
1.5.2 Vier-Elektroden-Meßzelle	15
1.5.3 Elektrodenlose Meßzellen	17
1.6 Meßgeräte	18
1.6.1 Meßbrücke nach Wheatstone	19
1.6.2 Konventionelle Konduktometer	19
1.6.3 Mikroprozessor-Konduktometer	20
2 Stichworte zur Leitfähigkeit und ihrer Meßtechnik	21
2.1 Konzentrationsmaße für Lösungen	21
2.2 Leitfähigkeitsangaben	22
2.3 Kalibrierlösungen	24
2.4 Elektrolytische Dissoziation	26
2.5 Neutrale Reinstwässer	27
2.6 Salinität	28
2.7 Ersatzschaltbilder und Polarisationswiderstände	30
2.8 Platinierung	33
2.9 Bestimmung der Zellenkonstanten	34
2.9.1 Mittlerer und hoher Leitfähigkeitsbereich	34
2.9.2 Tiefer Leitfähigkeitsbereich	35
3 Meßtechnische Hinweise	35
3.1 Allgemeines	35
3.2 Einflüsse des Elektrodenmaterials	36
3.3 Messung kleiner Leitfähigkeiten	36
3.4 Messungen großer Leitfähigkeitsunterschiede	36
3.5 Behandlung von Meßzellen in Meßpausen	37
4 Anwendung der Leitfähigkeitsmessung	37
4.1 Reinheitskontrolle	37
4.1.1 Reinheitskontrolle von Wasser	37

4.1.2	Reinheitskontrolle nichtwäßriger Flüssigkeiten	38
4.1.3	Reinheitskontrolle von Feststoffen	38
4.2	Betriebskontrolle	39
4.2.1	Spülprozesse	39
4.2.2	Kontrolle von Dosiereinrichtungen	39
4.2.3	Dialysatbereitung zur Blutwäsche	39
4.2.4	Organische Lösungsmittel	40
4.2.5	Mehrstoffsyste me	40
4.2.6	Kontinuierliche Messung der Leitfähigkeit in Abwasserbehandlungsanlagen	41
4.3	Untersuchungen an Lebensmitteln	42
4.3.1	Erfassung der Fleischbeschaffenheit beim Schwein	42
4.3.2	Konduktometrische Milchuntersuchung zur Früherkennung kranker Euter von Kühen	43
4.3.3	Bestimmung der Weinasche	43
4.3.4	Honig	43
4.3.5	Aschebestimmung in Zucker	44
4.4	Konduktometrische Methoden	45
4.4.1	Reaktionskinetische Untersuchungen	45
4.4.2	Bestimmung der Löslichkeit	45
4.4.3	Konduktometrische Titration	46
4.5	Verschiedenes	47
4.5.1	Überwachung mikrobieller Aktivitäten	47
4.5.2	Blutverlust	47
4.5.3	Salzgehalt von Böden	47
4.5.4	Überwachung von Oberflächenwässern	48
4.5.5	Anionenchromatographie	48
4.5.6	Bestimmung des Wassergehaltes	48
4.5.7	Gasanalyse	49
4.5.8	Bestimmung der Porosität	49
4.5.9	Konzentrationsbestimmungen	49
4.5.10	Abdampfrückstand	49
4.5.11	Messung in sehr kleinen Probenmengen	50

5 Auswahl von Leitfähigkeitsmeßeinrichtungen

5.1	Auswahl von Meßgeräten	51
5.2	Auswahl von Meßzellen	51

Verzeichnis der Normen

Stichwortverzeichnis

Auszug aus Gesamtkatalog

Technische Kundenberatung

Produktspektrum

1 Elektrische Leitfähigkeit und ihre Meßtechnik

1.1 Elektrische Leitfähigkeit

Alle Stoffe, seien es Feststoffe, Flüssigkeiten oder Gase, die bewegliche Ladungsträger aufweisen, wie z.B. Elektronen oder Ionen, besitzen einen endlichen ohmschen Widerstand und damit einen meßbaren elektrischen Leitwert oder eine elektrische Leitfähigkeit.

Der elektrische Leitwert G ist der Kehrwert des ohmschen Widerstandes R . Beide Größen hängen von den räumlichen Abmessungen des untersuchten Leiters ab.

Betrachten wir einen zylindrischen Leiter der Länge l mit dem Querschnitt A , so nimmt der Widerstand R mit wachsender Länge zu. Der Widerstand ist bei gleichbleibender Länge für einen großen Querschnitt geringer als für einen kleinen Durchmesser. Es gilt:

$$R = \rho \cdot \frac{l}{A} \quad (1)$$

für den in Abbildung 1 dargestellten Leiter.

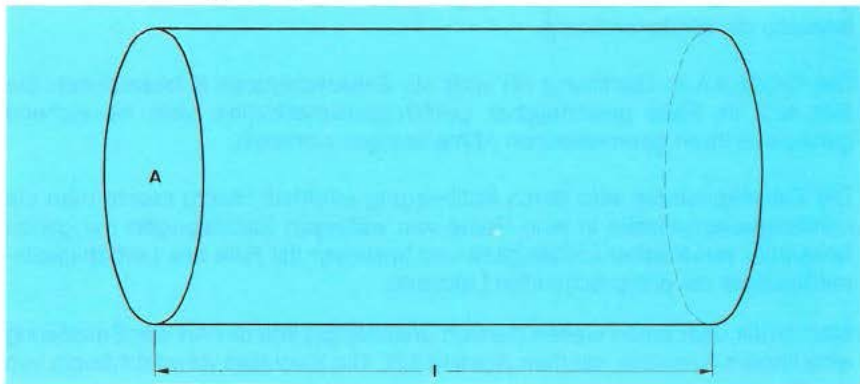


Abb. 1: Zylindrischer Leiter

ρ stellt den spezifischen Widerstand dar. Er ist eine stoffcharakteristische Größe und ist unabhängig von den geometrischen Abmessungen des untersuchten Körpers. In Formel (1) wird R in Ohm gemessen, l in m oder cm, A in m^2 oder cm^2 . Für ρ ergeben sich dann die entsprechenden Einheiten wie z.B. Ohm \cdot m.

Für Widerstände von Flüssigkeiten insbesondere wäßriger Lösungen leitet man die Zusammenhänge über den Leitwert G ab:

$$G = \frac{1}{R} \quad (2)$$

$$\kappa = \frac{1}{\rho} \quad (3)$$

$$G = \kappa \cdot \frac{A}{l} \quad (4)$$

G wird in Siemens (S) gemessen. Die elektrische Leitfähigkeit κ hat dann die Einheit S/m oder S/cm oder $\mu\text{S/cm}$ (statt κ können auch die Formelzeichen γ oder σ verwendet werden).

κ stellt die elektrische Leitfähigkeit dar und ist wie ρ eine stoffspezifische Größe. Im Falle wäßriger Lösungen dient sie als Parameter zur Erfassung von im Wasser gelösten Ionen.

Unmittelbar meßbar ist nur der elektrische Widerstand R oder der Leitwert G . Die elektrische Leitfähigkeit κ erhält man aus dem Leitwert bei bekannten geometrischen Abmessungen des elektrischen Feldes oder nach Kalibrierung der Meßanordnung.

Die Größe l/A in Gleichung (4) wird als Zellenkonstante K bezeichnet. Sie läßt sich im Falle gewöhnlicher Leitfähigkeitsmeßzellen nicht hinreichend genau aus ihren geometrischen Abmessungen ermitteln.

Die Zellenkonstante wird durch Kalibrierung ermittelt. Hierzu taucht man die Leitfähigkeitsmeßzelle in eine Reihe von wäßrigen Salzlösungen mit genau bekannter elektrischer Leitfähigkeit und bestimmt mit Hilfe des Leitfähigkeitsmeßgerätes die entsprechenden Leitwerte.

Man erhält über einen weiten Bereich unabhängig von der Art der Salzlösung eine lineare Kennlinie mit dem Anstieg $1/K$. Die Kennlinie ist unabhängig von der Temperatur.

Der erhaltene Zahlenwert von K gilt streng nur für die gewählte experimentelle Anordnung der Zelle in dem Kalibriergefäß. Bei Meßzellen sehr einfacher Bauart hängt der Zahlenwert von K unter Umständen von der Größe des verwendeten Kalibriergefäßes und der eingefüllten Menge der Standardlösung ab. Je nach Bauart der Meßzelle wird bei höheren bis hohen Leitfähigkeiten ein zu niedriger Leitwert gefunden. Die ermittelte Zellenkonstante wird dann ebenfalls fehlerhaft bestimmt. Eine falsche Zellen-



Abb. 2: Kennlinie einer Leitfähigkeitsmeßeinrichtung

konstante kann auch bei Anwendung einer unzuweckmäßigen Frequenz der angewandten Wechselspannung gefunden werden.

Im Bereich mittlerer und niedriger Leitfähigkeiten ist der Zusammenhang zwischen G und κ linear. Die Kennlinie geht bei Anwendung nicht zu hoher Frequenzen durch den Nullpunkt. Die Meßwerte liegen in einem schmalen Fehlertoleranzband um die Kennlinie herum.

Es reicht daher eine 1-Punkt-Kalibrierung aus:

$$K = \frac{\kappa (\text{Standardlösung})}{G(\text{Anzeige})} \quad (5)$$

Überdies ist die Zellenkonstante langzeitstabil, so daß die Kalibrierung zunächst herstellerseitig durchgeführt wird und vom Anwender nur gelegentlich zu kontrollieren ist.

Auf der Leitfähigkeitsmeßzelle ist gewöhnlich die Zellenkonstante aufgedruckt. Diese Zellenkonstante wird am Gerät eingestellt. Das Meßgerät wandelt den gemessenen Leitwert selbständig in die Leitfähigkeit um.

1.2 Stromleitung in wäßrigen Lösungen

In metallischen Leitern erfolgt die Stromleitung durch freie Elektronen. Der Stromtransport in wäßrigen Lösungen geschieht durch die im Wasser gelösten Anionen und Kationen. Elektronen fließen nicht durch die wäßrige Lösung. Erzwingt man beispielsweise mit einer Batterie und zwei Elektroden einen Stromfluß durch das wäßrige Medium, so muß an jeder Phasengrenze Wasser/Metall eine Wandlung der Ladungsträger erfolgen.

In Abbildung 3 sind die Elektrodenvorgänge dargestellt wie sie bei der Reduktion von Sauerstoff an einer Gold-Kathode in Gegenwart einer Silber-Anode ablaufen. Die negativen Ladungen am Gold beispielsweise werden vom Sauerstoff und von den Wassermolekülen übernommen und in Form von OH-Ionen in das Wasser geleitet. Durch diese Art der Ladungsumwandlung erfährt das wäßrige Medium an der Elektrode in jedem Fall eine

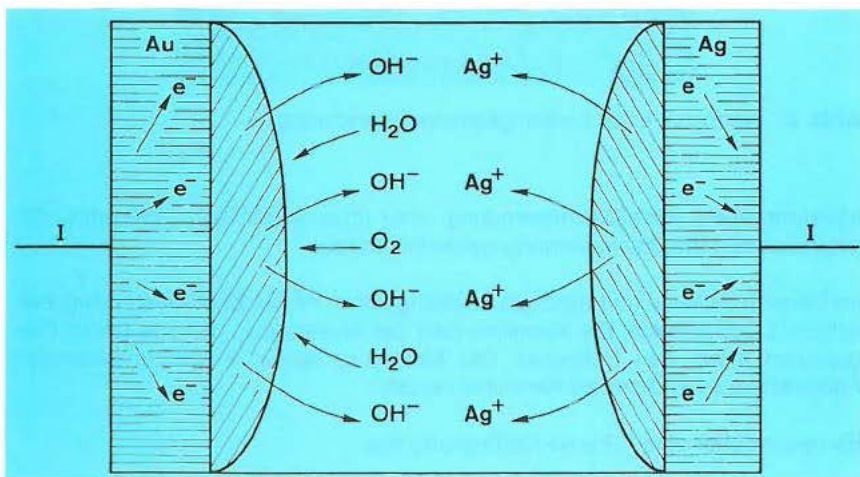


Abb. 3: Elektrodenprozesse an stromdurchflossenen Elektroden

Veränderung: Es entstehen zum Teil neue Wasserinhaltsstoffe und es treten Konzentrationsunterschiede bestimmter Wasserinhaltsstoffe auf.

Eine Leitwertmessung mit aufgezwungenem Gleichstrom verändert die Elektrodenoberflächen und die Zusammensetzung der wäßrigen Lösung. Eine solche Messung erfaßt nicht den ursprünglichen Zustand unserer zu charakterisierenden Probe.

Verwenden wir dagegen Wechselstrom zur Leitwertmessung, so treten diese Veränderungen unserer Probe nicht auf. Bevor sich die Ladungsträger an der Elektrode richtig umgewandelt haben, dreht sich die Stromrichtung um und das Elektron sitzt schon wieder am alten Fleck usw. Im Innern des Elektrolyten schwingen Anionen und Kationen im Rhythmus der angelegten Frequenz der Wechselspannung hin und her. Jede Ionenart transportiert dabei jedoch eine unterschiedliche Ladungsmenge pro Zeiteinheit.

Zur Charakterisierung einer Ionensorte X verwendet man die Ionenäquivalentleitfähigkeit $\lambda(X)$. Sie ist ein Maß für die Leitfähigkeit eines Ions bezogen auf seine Äquivalentkonzentration.

Die in der Literatur angegebenen Werte $\lambda^\circ(X)$ gelten in der Regel nur für hochreine Wässer und sind temperaturabhängig. Für gewöhnliche wäßrige Proben haben die Ionenäquivalentleitfähigkeiten keine praktische Bedeutung. Lediglich bei der Untersuchung von Reinstwässern und Kesselspeisewässern spielen die Ionenäquivalentleitfähigkeiten eine große Rolle.

1.3 Leitfähigkeit realer Lösungen

Die Ionenäquivalentleitfähigkeit sinkt mit steigender Konzentration. Mit steigender Konzentration sinkt auch der Dissoziationsgrad besonders bei schwachen Elektrolyten. Zusätzlich beeinflussen sich die Ionen untereinander in ihrer Beweglichkeit (interionische Wechselwirkungen). Diese Bewegungshemmungen können so stark werden, daß mit steigender Konzentration die Leitfähigkeit sinkt!

Die elektrische Leitfähigkeit realer Lösungen kann nicht mehr mit wenigen charakteristischen Größen berechnet werden, sondern muß vielmehr den umfangreichen Tabellenwerten der Äquivalentleitfähigkeit oder der Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Konzentration und der Temperatur entnommen werden. Einige Beispiele sind in Abbildung 4 und 5 angeführt.

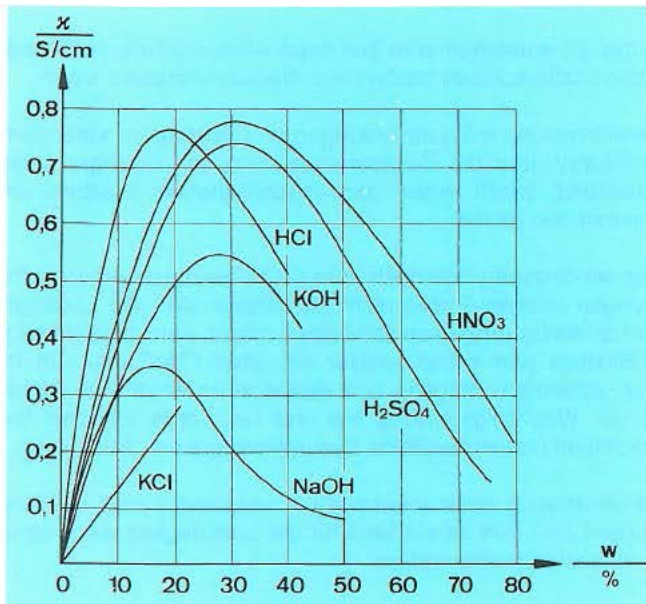


Abb. 4: Leitfähigkeit konzentrierter Lösungen

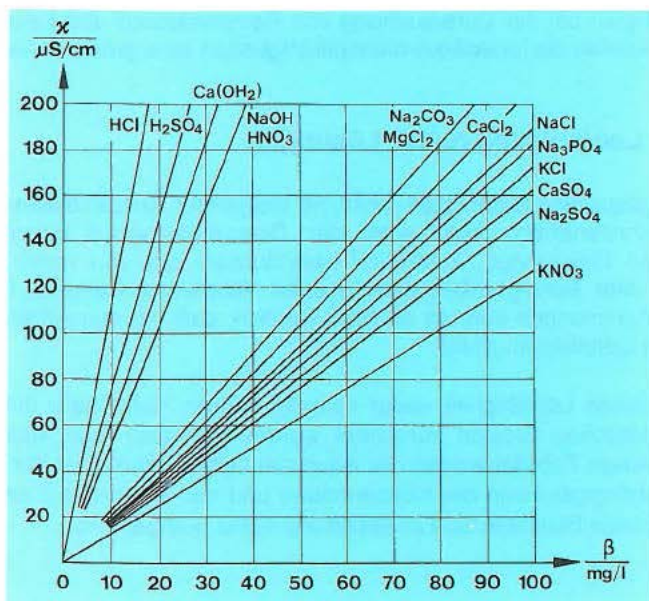


Abb. 5: Leitfähigkeit verdünnter Lösungen

1.4 Leitfähigkeit und Temperatur

1.4.1 Temperaturabhängigkeit

Die Leitfähigkeit von Elektrolyten ist stark temperaturabhängig, da sowohl die Beweglichkeit der Ionen als auch die Anzahl der dissoziierten Moleküle temperaturabhängig ist. Zum Vergleich von Meßwerten, die bei unterschiedlichen Temperaturen erhalten worden sind, müssen diese auf eine festgelegte Temperatur umgerechnet werden. Diese Temperatur nennt man die Referenztemperatur ϑ_{Ref} . Sie betrug ursprünglich 18°C, später 20°C und heute und überall 25°C. Zur Angabe der Leitfähigkeit gehört also grundsätzlich die Temperaturangabe. Man schreibt $\kappa(\vartheta)$. $\kappa(25)$ stellt den auf Referenztemperatur von 25°C umgerechneten oder den bei 25°C ermittelten Meßwert dar.

Die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit hängt vom gelösten Stoff ab, sie ist konzentrationsabhängig und liegt zwischen 1 % und 6 % pro Grad. Eine einfache rechnerische Umrechnung der Leitfähigkeit von einer Temperatur auf die andere ist nur bei kleinen Temperaturdifferenzen möglich.

1.4.2 Temperaturkompensation

In der Leitfähigkeitsmeßtechnik versteht man unter dem Begriff "Temperaturkompensation" die Umrechnung der bei einer beliebigen Temperatur ermittelten Leitfähigkeit auf einen Leitfähigkeitswert bei Referenztemperatur. Hierzu muß die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit genau bekannt sein. Die Kompensation des Temperatureinflusses auf das Meßergebnis bezieht sich hier auf das Meßmedium, nicht aber auf die Meßzelle. Die Zellkonstante ist weitgehend unabhängig von der Temperatur. In der pH-Meßtechnik hat der Begriff "Temperaturkompensation" eine andere Bedeutung als in der Leitfähigkeitsmeßtechnik. Hier kompensiert man den Temperatureinfluß auf die temperaturabhängigen Eigenschaften der Meßkette und nicht den Temperatureinfluß auf den temperaturabhängigen pH-Wert des Meßmediums.

Die elektrische Leitfähigkeit κ der meisten verdünnten wäßrigen Salzlösungen und der natürlichen Wässer ändert sich näherungsweise linear mit der Temperatur ϑ .

Ein linearer Zusammenhang zwischen κ und ϑ kann in der Form:

$$\kappa_{\vartheta} = a_0 + a_1 \cdot (\vartheta - 25) \quad (6)$$

geschrieben werden. α_0 ist offensichtlich dann die Leitfähigkeit bei 25°C und α_1 ein Temperaturkoeffizient.

Man kann auch schreiben:

$$\kappa_{\vartheta} = \kappa_{25} \cdot [1 + TC_{25} \cdot (\vartheta - 25)] \quad (7)$$

dann stellt TC_{25} einen relativen Temperaturkoeffizienten dar. Oder man schreibt:

$$\kappa_{\vartheta} = \kappa_{25} \cdot \left[1 + \frac{\alpha_{25}}{100} \cdot (\vartheta - 25) \right] \quad (8)$$

dann stellt α_{25} den konventionellen (prozentualen) Temperaturkoeffizienten dar. Bei bekannten α_{25} gestattet es Gleichung (8), den bei der Temperatur ϑ gemessenen Leitfähigkeitswert $\kappa(\vartheta)$ in $\kappa(25)$ umzurechnen.

Bei der Wahl einer anderen Referenztemperatur nimmt $\alpha(\vartheta_{Ref})$ einen anderen Zahlenwert an.

α_{25} beträgt für natürliche Wässer etwa 2 %/K.

Im Falle eines nichtlinearen Zusammenhanges zwischen κ und ϑ wird α_{25} selbst temperaturabhängig.

Nichtlineare Zusammenhänge erfordern kompliziertere Gleichungen, z.B. Polynome höheren Grades:

$$\kappa_{\vartheta} = \kappa_{25} \cdot [1 + a_1 \cdot (\vartheta - 25) + a_2 \cdot (\vartheta - 25)^2 + a_3 \cdot (\vartheta - 25)^3 + a_4 \cdot (\vartheta - 25)^4 + \dots] \quad (9)$$

In der Regel kann man mit einem Polynom 4. Grades alle praktisch vorkommenden Temperaturabhängigkeiten der Leitfähigkeit von wäßrigen Lösungen beschreiben. Man benötigt jedoch 4 Temperaturkoeffizienten und einen Leitfähigkeitswert bei bekannter Temperatur.

Mit diesem Algorithmus rechnen beispielsweise Mikroprozessor-Konduktometer. Diese Geräte führen die Temperaturkompensation automatisch durch.

Der Benutzer kann für einfach gelagerte Fälle den Temperaturkoeffizienten α_{25} eingeben. Er kann im Falle natürlicher Wässer mit einer quadratischen Funktion rechnen oder mit Hilfe von Polynomen 4. Grades in allen anderen Fällen. Für Meerwasser, natürliche Wässer und ionenarme Wässer sind die Koeffizienten bereits gespeichert, für eigenes Probenmaterial können diese

Werte mit Hilfe einer geeigneten Meßeinrichtung schnell ermittelt und gespeichert werden.

1.5 Leitfähigkeitsmeßzellen und ihre Eigenschaften

1.5.1 Zwei-Elektroden-Meßzellen

1.5.1.1 Allgemeine Eigenschaften

Eine Zwei-Elektroden-Meßzelle (Kohlrausch-Meßzelle) besteht gewöhnlich aus zwei sich gegenüberliegenden Festkörperelektroden, die meist aus Kohle oder platinisiertem Platin oder aus nichtrostendem Stahl bestehen. Ihre Gestalt kann unterschiedlich sein, meist handelt es sich um ebene Elektroden, deren Rückseiten keinen Kontakt mit dem Elektrolyten aufweisen. Es können aber auch stiftförmige und kegelförmige Elektroden zur Anwendung gelangen.

Wichtig ist, daß durch die Bauform der Meßzelle die Ausbreitung des elektrischen Feldes in das gesamte mit Flüssigkeit gefüllte Kalibriergefäß weitgehend vermieden wird. Das erreicht man zum Beispiel durch den Einbau der Elektroden in einen mehrfach durchlöchernten Glaszylinder. Das elektrische Feld wird durch den Zylindermantel nach außen begrenzt und es treten keine Abhängigkeiten der Zellenkonstanten von zufälligen Randbedingungen wie der Größe des Kalibriergefäßes usw. auf. Jedoch ist durch diese Bauform der Flüssigkeitsaustausch und Wärmeaustausch behindert, was beim experimentellen Arbeiten zu berücksichtigen ist.

Im Handel erhältliche Meßzellen weisen Zellenkonstanten im Bereich von $0,01 \text{ cm}^{-1}$ bis 100 cm^{-1} auf. Von wenigen Ausnahmen abgesehen, ist es mit entsprechenden Geräten möglich, den gesamten Bereich der Leitfähigkeit wäßriger Lösungen mit Zellenkonstanten von $0,1$ bis 10 cm^{-1} zu erfassen.

Neben der Zellenkonstanten ist eine Meßzelle gekennzeichnet durch Polarisationserscheinungen an den Elektrodenflächen. Unter dem Begriff Polarisation einer Leitfähigkeitsmeßzelle sind alle Effekte zu verstehen, die an der Grenzfläche zwischen Metall und Flüssigkeit bei Stromfluß auftreten und die Leitfähigkeit der Lösung kleiner bzw. die Zellkonstante größer erscheinen lassen.

Polarisationseffekte verringern sich mit steigender Meßfrequenz und mit steigender Elektrodenfläche. Außerdem spielt das Elektrodenmaterial eine wesentliche Rolle. Für jeden Meßzellentyp ist somit ein nutzbarer Leitwertbereich gegeben.

Da die Meßfrequenz auf etwa 4 kHz bei hoher Leitfähigkeit begrenzt ist, kommt der Materialauswahl der Elektroden hohe Bedeutung zu. Eine Sonderstellung nimmt hier platinisiertes Platin ein. Auf einer blanken Platinelektrode wird durch elektrolytische Abscheidung eine dünne Schicht feinstverteilten Platins aufgetragen. Damit wird eine sehr große wirksame Oberfläche erreicht, was zu sehr geringen Polarisationserscheinungen führt, so daß Zellen mit einer Konstante von $K = 1 \text{ cm}^{-1}$ bis zu Leitfähigkeiten von 50 mS/cm einsetzbar sind. Nachteilig ist bei diesen Zellen:

- die Platinierungsschicht ist nicht wischfest,
- die Platinierung darf nicht austrocknen,
- von Zeit zu Zeit ist eine Neuplatinierung erforderlich,
- die Zellen sind für Messungen in Reinstwasser nicht geeignet.

Die meisten anderen Materialien ergeben 20- bis 1000-fach erhöhte Polarisationsinflüsse. Elektroden aus Graphit oder gesintertem Platin können eingesetzt werden bis zur mittleren Leitfähigkeit (ca. 10-20 mS/cm) und solche aus Nickel und Stahl bis etwa 100 $\mu\text{S/cm}$. Innerhalb dieser Meßbereiche sind sie platinisierten Platinelektroden gleichwertig, ohne deren genannte Nachteile aufzuweisen.

Genaue Kenndaten sind den jeweiligen Zellentypen zu entnehmen.

1.5.1.2 Kabelwiderstand

Bei großen Leitfähigkeiten spielt der ohmsche Widerstand der verwendeten elektrischen Kabel schon eine merkliche Rolle. Aus diesem Grunde bedient man sich der Vier-Leiter-Meßtechnik.

Wie vorn ausgeführt, ist die eigentliche Meßgröße der Leitfähigkeitsmessung ein elektrischer Widerstand. Dieser wiederum ergibt sich aus dem gemessenen Spannungsabfall und der gemessenen Stromstärke. Alle Spannungsabfälle, die nicht im zu untersuchenden Leiter, sondern in den elektrischen Zuleitungen auftreten, dürfen nicht miterfaßt werden. Der Abgriff für die Spannungsmessung muß also direkt an der Meßzelle erfolgen. Vergleiche hierzu Abbildung 6.

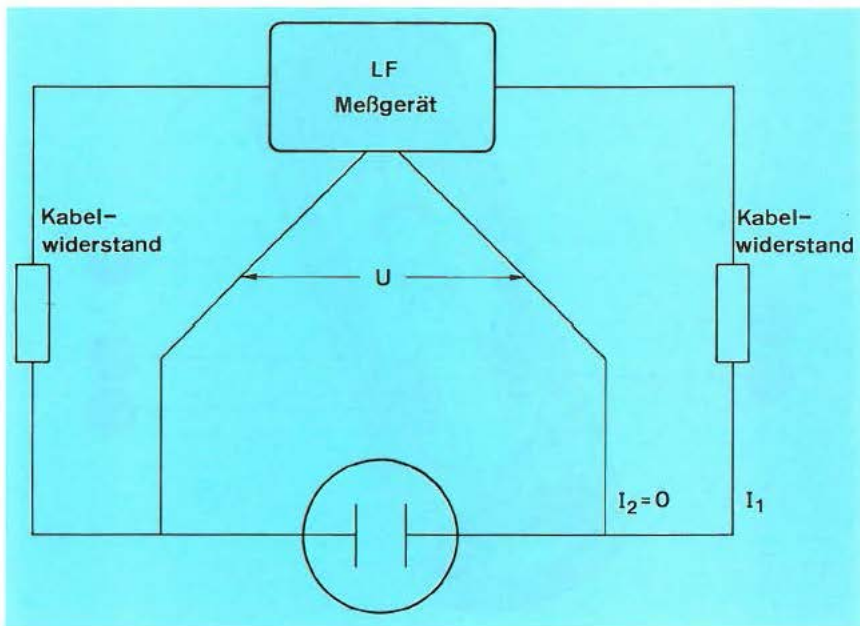


Abb. 6: Vier-Leiter-Meßschaltung für die Widerstandsmessung

1.5.2 Vier-Elektroden-Meßzelle

Eine Verbesserung der Zwei-Elektroden-Meßzelle stellt die Vier-Elektroden-Meßzelle dar. Die Meßzelle besteht aus zwei Stromelektroden und zwei Spannungselektroden. Durch die Stromelektroden tritt der für die Messung notwendige elektrische Strom; die Stromstärke wird ermittelt.

Mit Hilfe der Spannungselektroden wird sehr hochohmig der ohmsche Spannungsabfall in der stromdurchflossenen wäßrigen Lösung bestimmt. Aus der bekannten Stromstärke und dem gemessenen Spannungsabfall ergibt sich der Leitwert für den Teil des elektrischen Leiters, der sich zwischen den Spannungselektroden befindet. Die exakte geometrische Form dieses Leiterteils ist in der Regel nicht genau bekannt. Mit Hilfe einer Leitfähigkeits-Standardlösung kann die Zellenkonstante wie bei den Zwei-Elektroden-Meßzellen ermittelt werden.

Bei dieser Meßmethode werden die durch Elektrodenpolarisation an den Stromelektroden hervorgerufenen Polarisationswiderstände nicht erfaßt und

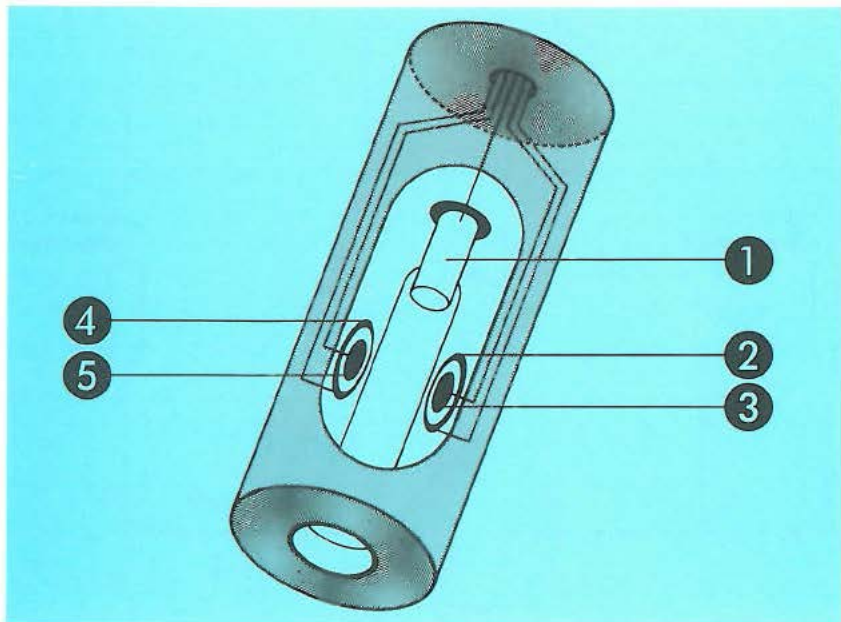


Abb. 7: Vier-Elektroden-Meßzelle

(1) Temperaturfühler, (2) Stromelektrode 1, (3) Spannungselektrode 1, (4) Stromelektrode 2, (5) Spannungselektrode 2

bewirken so keine zusätzliche Verfälschung der Messung. Die Zellenkonstante bleibt über einen größeren Meßbereich eine tatsächliche Konstante.

Ein weiterer Vorteil dieser Meßmethode ist - bei optimaler Anordnung der Elektroden - die geringere Abhängigkeit der Meßergebnisse vom Verschmutzungsgrad der Elektroden beispielsweise durch Filmbildung oder durch Aufwachsen von Belägen. Ein teilweises Abdecken der Stromelektroden durch isolierende Überzüge verändert den Meßwert nur geringfügig, weil die Form des elektrischen Feldes zwischen den Spannungselektroden weitgehend erhalten bleibt.

Wichtig ist, daß einerseits die Spannungselektroden an einem Ort niedriger Stromdichte platziert sind und andererseits der Spannungsabfall zwischen ihnen hinreichend hoch ist. Die Elektrodenpotentiale beider Spannungselektroden müssen immer gleich sein.

1.5.3 Elektrodenlose Meßzellen

Polarisationserscheinungen lassen sich ganz und gar bei Anwendung elektrodenloser Meßverfahren verhindern. Ein solches elektrodenloses Meßverfahren ist die induktive Leitfähigkeitsmessung. Sie ist speziell für den Bereich hoher Leitfähigkeiten geeignet. Ein entsprechender Meßaufbau ist in Abbildung 8 dargestellt.

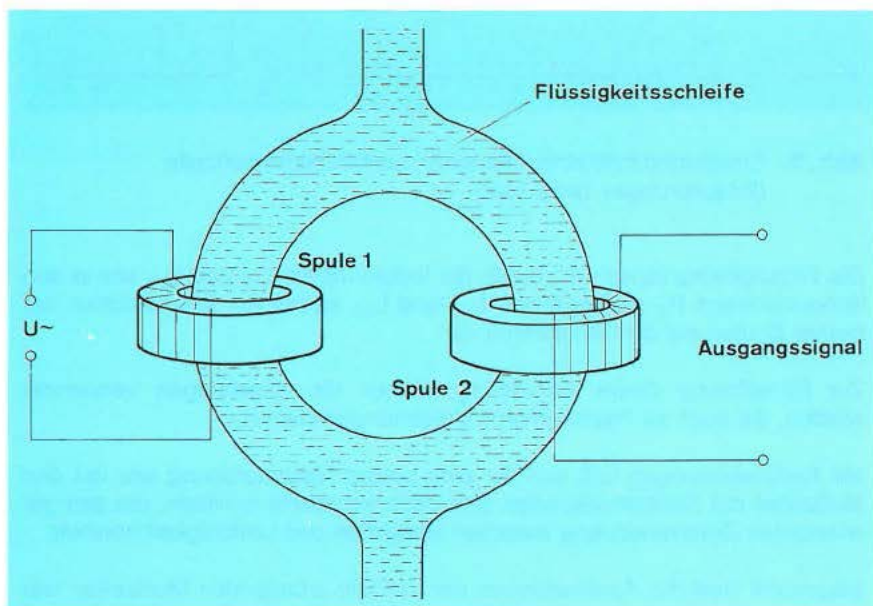


Abb. 8: Prinzip der induktiven Kopplung

Eine angelegte konstante Wechselspannung U erzeugt in der Spule 1 ein magnetisches Wechselfeld. Dieses verursacht in der Flüssigkeitsschleife einen Stromfluß. Dieser Strom fließt auch durch die Spule 2, wo die Flüssigkeitsschleife als Primärwicklung wirkt. Der durch die Spule 2 fließende Wechselstrom erzeugt hier wiederum ein magnetisches Wechselfeld, das in der Wicklung dieser Spule eine Spannung induziert. Diese Spannung ist unter bestimmten Voraussetzungen proportional zur Leitfähigkeit der Flüssigkeit und kann als Meßsignal weiterverarbeitet werden.

Im elektrischen Schaltbild (Abbildung 9) kann diese Anordnung durch zwei Transformatoren T_1 und T_2 dargestellt werden, die über den Widerstand in der Flüssigkeitsschleife miteinander gekoppelt sind.

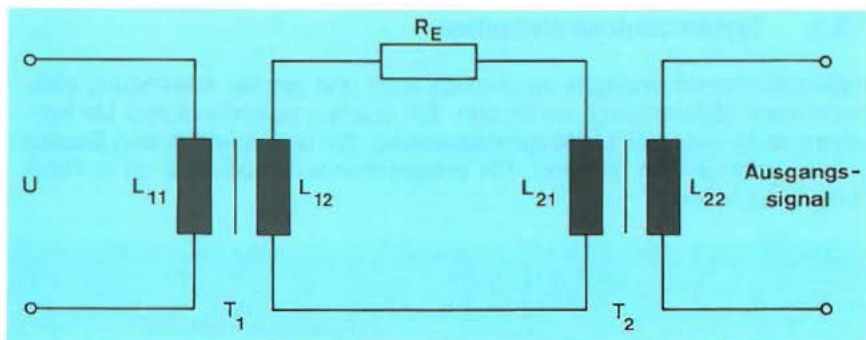


Abb. 9: Ersatzschaltbild einer induktiven Leitfähigkeitsmeßzelle
(Erläuterungen siehe Text)

Die Flüssigkeitsschleife wird durch die Induktivitäten L_{12} und L_{21} sowie den Wirkwiderstand R_E nachgebildet. L_{11} und L_{22} stellen die Induktivitäten der beiden Spulen auf den Ringkernen dar.

Zur Berechnung dieser Anordnung können die Gleichungen verwendet werden, die auch zu Transformatorberechnungen dienen.

Mit Kalibrierlösungen läßt sich für eine solche Meßanordnung wie bei den Meßzellen mit Kontaktelektroden eine Zellenkonstante ermitteln, die den gewünschten Zusammenhang zwischen Meßgröße und Leitfähigkeit herstellt.

Insgesamt sind die Konstruktionen der induktiv arbeitenden Meßzellen wesentlich aufwendiger als die klassischen Meßzellen. Ihr Einsatz ist nicht zu umgehen, wenn es zur Verschmutzung von Elektroden durch Bildung elektrisch nicht leitender dünner Schichten kommt. Gleiches gilt für die ebenfalls elektrodenlos arbeitenden kapazitiven Meßzellen.

1.6 Meßgeräte

Leitfähigkeitsmeßgeräte werden vielerorts als Konduktometer bezeichnet. Sie unterscheiden sich von gewöhnlichen Widerstandsmeßgeräten durch die Anwendung einer Wechselspannung statt einer Gleichspannung. Gleichspannungsmeßgeräte sind zur Bestimmung von Leitwerten oder Widerständen flüssiger elektrischer Leiter nicht geeignet. Die Anwendung einer Wechselspannung ist notwendig, um - wie in Absatz 1.2 schon erörtert - eine Elektrolyse in der flüssigen Phase zu vermeiden.

1.6.1 Meßbrücke nach Wheatstone

Ein elektrischer Widerstand kann mit Hilfe einer Wechselstrom-Brückenschaltung nach Wheatstone ermittelt werden. Parallel zu dem elektrischen Leiter, dessen ohmscher Widerstand zu messen ist, legt man einen Wechselstromwiderstand, dessen Eigenschaften veränderlich, aber immer bekannt sind. Man verändert diesen Widerstand so lange, bis die Stromstärke durch diesen Widerstand in jedem Moment gleich groß ist wie die Stromstärke durch den unbekannten Widerstand. Bei Gleichheit der Stromstärken sind auch die ohmschen Anteile der beiden Widerstände gleich. Aus dem Widerstand berechnet man den Leitwert, mit Hilfe der Zellenkonstanten berechnet man die Leitfähigkeit.

Die Meßgenauigkeit ist allein bestimmt durch die Präzision des Abgleichwiderstandes. Sie kann von keinem anderen Meßprinzip mit vergleichbar geringem Aufwand erreicht werden.

1.6.2 Konventionelle Konduktometer

Diese Geräte zeigen ohne Abgleich einer Brückenschaltung einen Meßwert an, z.B. den Leitwert G oder durch Eingabe der Zellenkonstanten direkt die Leitfähigkeit κ . Gemessen werden Stromstärke I und Spannung U :

$$G = \frac{I}{U} \quad \text{oder} \quad \kappa = \frac{I}{U} \cdot K$$

Das Gerät benötigt gegenüber der Meßbrücke also einen hochstabilen Wechselspannungsgeber und einen präzisen Strommesser und ist somit aufwendiger. Besonders hochwertige Geräte weisen zusätzlich eine sogenannte "phasenempfindliche Gleichrichtung" auf. Damit werden wie bei der Meßbrücke die kapazitiven Einflüsse der Meßmethode beseitigt.

Hochleistungskonduktometer verfügen über einen Zellenkonstanteneinsteller, der es gestattet mit Zellenkonstanten zwischen $0,1 \text{ cm}^{-1}$ und 10 cm^{-1} zu arbeiten. Für die Temperaturkompensation kann der Temperaturkoeffizient auf Werte zwischen 0 und 4 % pro Grad manuell eingestellt werden. Die Temperatur wird in der Regel mit einem mit dem Gerät direkt verbundenen Temperaturfühler gemessen. Eine Temperatureinstellung von Hand ist auch möglich. Manche konventionellen Konduktometer sind auch für Salinitätsmessungen geeignet.

1.6.3 Mikroprozessor-Konduktometer

Mikroprozessor-Meßgeräte wandeln die Analogsignale der Leitwert-Meßschaltung und der Temperatur-Meßschaltung um in digitale Signale und verarbeiten diese mit Hilfe eines kleinen, mit Ein- und Ausgabetasten versehenen programmierten Computers und bringen die gewünschten Resultate zur Anzeige. Mit Hilfe dieser Komponenten ist eine sehr weitgehende Auswertung aller möglichen Messungen und Kalibrierungen denkbar. Von den kommerziellen Meßgeräten kann je nach Ausstattung ein mehr oder weniger breites Feld dieser Möglichkeiten abgearbeitet werden. So verfügt ein modernes Laborkonduktometer mit Extender über folgende Meß- und Auswertprogramme:

- Messung der Leitfähigkeit für eine gewählte Referenztemperatur oder bei Meßtemperatur;
- Messung der Salinität;
- Messung der Leitfähigkeit von Verunreinigungen von Reinstwasser und ihrer Konzentration;
- Bestimmung der Konzentration von Elektrolyten;
- Durchführung der Temperaturkompensation, linear oder nichtlinear;
- Bestimmung der Zellenkonstanten und von Temperaturkoeffizienten nach Benutzerführung;
- Messung des spezifischen Widerstandes.

Überdies können die Meßgeräte über einen Multiplexer-Anschluß für den unabhängigen Betrieb von mehreren Meßstellen verfügen.

Wenn die fest installierten Auswertprogramme nicht reichen, kann der Anwender seine Datenverarbeitungsanlage gegebenenfalls über eine digitale Schnittstelle mit dem Meßgerät verbinden und eigene Software anwenden.

2 Stichworte zur Leitfähigkeit und ihrer Meßtechnik

2.1 Konzentrationsmaße für Lösungen

Massenkonzentration $\beta(X)$ der Teilchensorte X

Sie ist gleich der Masse m der Teilchensorte X dividiert durch das Volumen V_L der Lösung:

$$\beta(X) = \frac{m(X)}{V_L} \quad \text{z. B. in mg/l}$$

ppm, parts per millions

Viele wäßrige Lösungen weisen eine Dichte von etwa 1 Kilogramm pro Liter auf. Die Massenkonzentration β in mg/l ist dann zahlenmäßig auch etwa gleich dem Massenverhältnis:

$$w(X) = \frac{m(X) \text{ in mg}}{m_L \text{ in kg}} \quad \text{in ppm}$$

Stoffmengenkonzentration $c(X)$ der Teilchensorte X

Sie ist gleich der Stoffmenge n der Teilchensorte X, dividiert durch das Volumen der Lösung:

$$c(X) = \frac{n(X)}{V_L} \quad \text{z. B. in mmol/l}$$

($c(X)$ wurde früher als Molarität bezeichnet.)

Äquivalentkonzentration $c_{eq}(X)$ der Teilchensorte X

Sie ist gleich der Stoffmenge n der Teilchensorte X multipliziert mit der Ladungszahl $z(X)$ des betreffenden Ions und dividiert durch das Volumen der Lösung.

$$c_{eq}(X) = \frac{n(X) \cdot z(X)}{V_L} \quad \text{z. B. in mmol/l}$$

($c_{eq}(X)$ wurde früher als Normalität bezeichnet.)

Molalität

Sie ist gleich der Stoffmenge n der Teilchensorte X dividiert durch die Masse des reinen Lösungsmittels. Sie wird vorwiegend in den USA verwendet und besitzt dort das Formelzeichen $m^*(X)$, allerdings ohne $*$.

$$m^*(X) = \frac{n(X)}{m(\text{H}_2\text{O})} \quad \text{z. B. in mmol/kg}$$

2.2 Leitfähigkeitsangaben

Einheiten

Die abgeleitete SI-Einheit der Leitfähigkeit ist S/m oder $\text{Ohm}^{-1} \text{ m}^{-1}$ (im amerikanischen Schrifttum findet man häufig für Ohm^{-1} die Schreibweise mho).

Es gelten die folgenden Zusammenhänge:

$$1000 \mu\text{S/cm} = 1 \text{ mS/cm} = 100 \text{ mS/m}$$

$$1000 \text{ mS/cm} = 1 \text{ S/cm} = 100 \text{ S/m}$$

(m = milli steht für 10^{-3} , c = centi für 10^{-2} , also:

$$1000 \text{ mS/cm} = 1000 \cdot 10^{-3} \text{ S}/10^{-2} \text{ m} = 100 \text{ S/m})$$

Äquivalentleitfähigkeit Λ einer Salzlösung

Sie ist gleich der Leitfähigkeit κ einer einfachen Salzlösung dividiert durch die Äquivalentkonzentration c_{eq}^* in mol/cm^3 :

$$\Lambda = \frac{\kappa}{c_{\text{eq}}^*} \quad \text{gewöhnlich in } \frac{\text{S} \cdot \text{cm}^2}{\text{mol}}$$

Rechenbeispiel

Für eine Na_2SO_4 -Lösung der Äquivalentkonzentration $c_{\text{eq}}(\text{Na}_2\text{SO}_4) = c(1/2 \text{ Na}_2\text{SO}_4) = 0,01 \text{ mol/l}$ findet man in einer Tabelle für Λ den Wert $112,44 \text{ S cm}^2/\text{mol}$. Wie groß ist $c(\text{Na}_2\text{SO}_4)$? Wie groß ist κ ?

$$c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0,5c(1/2 \text{ Na}_2\text{SO}_4) = 0,005 \text{ mol/l}$$

$$\kappa = \Lambda \cdot c_{\text{eq}}^* = 112,44 \cdot 0,01 \cdot 10^{-3} = 1,124 \text{ mS/cm}$$

Äquivalentleitfähigkeit λ einer Ionensorte (Ionenäquivalentleitfähigkeit)

Die Äquivalentleitfähigkeit Λ einer einfachen Salzlösung setzt sich additiv aus den Äquivalentleitfähigkeiten λ der vorhandenen Ionensorten X zusammen:

$$\Lambda = \sum \lambda(X)$$

Befinden sich mehrere Ionenarten in beliebiger Konzentration $c(X)$ in einer Lösung, so wird der Begriff Äquivalentleitfähigkeit sinnlos. Es gilt:

$$\kappa = \sum c^*(X) \cdot |z(X)| \cdot \lambda(X)$$

wobei $|z(X)|$ den Betrag der Ladungszahl des betreffenden Ions darstellt.

Tab. 1: Äquivalentleitfähigkeit einiger wäßriger Elektrolytlösungen bei 25°C in $\text{S} \cdot \text{cm}^2/\text{mol}$

Verbindung	Äquivalentkonzentration in mol/l						
	unendliche Verdünnung	0,0005	0,001	0,005	0,01	0,05	0,1
NaOH	247,8	245,6	244,7	240,8	238,0		
HCl	426,16	422,74	421,36	415,80	412,00	399,09	391,32
LiCl	115,03	113,15	112,40	109,40	107,40	100,11	95,86
NaCl	126,45	124,50	123,74	120,65	118,51	111,06	106,74
KCl	149,86	147,81	146,95	143,35	141,27	133,37	128,96
CaCl ₂	135,84	131,93	130,36	124,25	120,36	108,47	102,4
LaCl ₃	145,8	139,6	137,0	127,5	121,8	106,2	99,1

Die $\lambda(X)$ sind nur für unendliche Verdünnung als λ° tabelliert und nur für die Berechnung von Leitfähigkeiten von Reinstwasser zu gebrauchen.

Tab. 2: Ionenäquivalentleitfähigkeit in $S \cdot cm^2/mol$ in Abhängigkeit von der Temperatur

Temperatur in °C					
Ion	0	18	25	50	100
H ⁺	240	314	350	465	644
OH ⁻	105	172	192	284	439
Na ⁺	26,0	43,5	50,9	82,0	155
Cl ⁻	41,1	65,5	75,5	116	207

2.3 Kalibrierlösungen

Kalibrierlösungen sind Lösungen bekannter Leitfähigkeit, die zur Bestimmung oder Kontrolle der Zellenkonstanten dienen. Bewährt haben sich Kaliumchloridlösungen und Natriumchloridlösungen.

Zur Herstellung der KCl-Kalibrierlösungen wird vollentsalztes Wasser mit einer elektrischen Leitfähigkeit von weniger als $2 \mu S/cm$ und 2 Stunden bei $105^\circ C$ getrocknetes Kaliumchlorid (zur Analyse) verwendet. Die Herstellung der 1 molaren Lösung erfolgt durch Auflösen von 74,555 g KCl in Wasser und Auffüllen auf 1000 ml. Während die 0,1 molare Lösung durch Lösen von 7,456 g KCl herstellbar ist, soll die 0,01 resp. die 0,001 molare Lösung nur durch Verdünnung von Stammlösungen hergestellt werden.

Tab. 3: Elektrische Leitfähigkeit κ in mS/cm von KCl-Lösungen in Abhängigkeit von der Temperatur

	c(KCl) in mol/l			
$\vartheta/^{\circ}\text{C}$	0,001	0,01	0,10	1,00
18	0,127	1,225	11,19	98,24
19	0,130	1,251	11,43	100,16
20	0,133	1,278	11,67	102,09
21	0,136	1,305	11,91	104,02
22	0,138	1,332	12,15	105,94
23	0,141	1,359	12,39	107,89
24	0,144	1,386	12,64	109,84
25	0,147	1,413	12,88	111,8

Zur Herstellung der 1 molaren NaCl-Lösung werden 58,443 g NaCl (2 Stunden bei 220°C getrocknet) in vollentsalztem Wasser gelöst und mit demselben Wasser auf 1000 ml aufgefüllt. Für die weniger konzentrierten Standardlösungen gilt sinngemäß das für KCl-Lösungen Gesagte.

Mit der Natriumchloridlösung, $c(\text{NaCl}) = 0,01 \text{ mol/l}$, läßt sich die nichtlineare Temperaturkompensation der Meßgeräte für natürliche Wässer überprüfen. Nach Kalibrierung der Meßeinrichtung in dieser Lösung muß zwischen 18°C und 25°C der auf 25°C umgerechnete Meßwert von $1,18 \text{ mS/cm} \pm 1\%$ zur Anzeige kommen.

Tab. 4: Elektrische Leitfähigkeit κ in mS/cm von NaCl-Lösungen in Abhängigkeit von der Temperatur

	c(NaCl) in mol/l			
$\vartheta/^\circ\text{C}$	0,001	0,01	0,10	1,00
18	0,106	1,016	9,22	74,52
19	0,109	1,039	9,43	76,15
20	0,111	1,062	9,64	77,19
21	0,114	1,086	9,85	79,45
22	0,116	1,109	10,06	81,11
23	0,119	1,133	10,28	82,79
24	0,121	1,156	10,49	84,48
25	0,124	1,181	10,71	86,18

2.4 Elektrolytische Dissoziation

Unter elektrolytischer Dissoziation versteht man den Zerfall eines elektrisch neutralen Stoffes in einem Lösungsmittel in frei bewegliche Kationen und Anionen. Das geschieht bei Raumtemperatur meist nur in einem Lösungsmittel mit hoher Dielektrizitätskonstante, namentlich in Wasser.

Dissoziieren können vornehmlich Salze, Säuren und Laugen, aber auch das Lösungsmittel selbst. Starke Elektrolyte (KCl, NaOH, HCl usw.) sind in Wasser praktisch vollständig dissoziiert. Schwache Elektrolyte (Essigsäure, Ammoniak usw.) sind in Wasser nur teilweise dissoziiert.

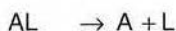
Das Ausmaß der Dissoziation wird mit Hilfe des Dissoziationsgrades angegeben. Der Dissoziationsgrad ist gleich dem Verhältnis von der Stoffmenge der dissoziierten Teilchen zur Stoffmenge des ursprünglich undissoziierten

Stoffes. Für eine einfache Verbindung wie Essigsäure, die in Acetationen und Wasserstoffionen dissoziiert, gilt:

$$\alpha = \frac{c(\text{Acetationen})}{c^{\circ}(\text{Essigsäure})}$$

wenn c° die ursprünglich undissoziierte Stoffmengenkonzentration darstellt.

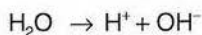
Zur theoretischen Behandlung von Ionengleichgewichten verwendet man die Dissoziationskonstante K . Für die Dissoziation eines gelösten Stoffes AL in zwei Teilchen A und L gilt:



$$K(\text{AL}) = \frac{c(\text{A}) \cdot c(\text{L})}{c(\text{AL})}$$

$c(\text{A})$ und $c(\text{L})$ sind die Stoffmengenkonzentrationen der durch Dissoziation entstandenen Anionen A und Kationen L. $c(\text{AL})$ ist die Konzentration des gelösten, undissoziiert gebliebenen neutralen Stoffes AL.

Wasser dissoziiert in H^{+} - und OH^{-} -Ionen:



Die temperaturabhängige Dissoziationskonstante gehorcht der folgenden Gleichung:

$$K_w(\vartheta) = c(\text{H}^{+}) \cdot c(\text{OH}^{-})$$

2.5 Neutrale Reinstwässer

Bei neutralen Reinstwässern ist die OH^{-} -Konzentration gleich der H^{+} -Konzentration:

$$c(\text{H}^{+}) = c(\text{OH}^{-})$$

Beide Ionensorten haben ihren Anteil an der Leitfähigkeit κ_w .

Die Eigenleitfähigkeit von Wasser kann berechnet werden:

$$\kappa_w(\vartheta) = \left[\lambda^{\circ}_{\text{H}^{+}}(\vartheta) + \lambda^{\circ}_{\text{OH}^{-}}(\vartheta) \right] \cdot \sqrt{K_w(\vartheta) \cdot 10^{-3}} \quad (10)$$

$$\kappa_w(\vartheta) = 0,05456 + 2,9233 \cdot 10^{-3} \cdot (\vartheta - 25) + 6,209 \cdot 10^{-5} \cdot (\vartheta - 25)^2 \dots \\ \dots + 5,1306 \cdot 10^{-7} \cdot (\vartheta - 25)^3 - 2,176 \cdot 10^{-9} \cdot (\vartheta - 25)^4 \quad \text{in } \mu\text{S/cm} \quad (11)$$

Weist das Reinstwasser ausschließlich Spuren einer Verunreinigung eines neutralen Salzes auf, so addiert sich zu $\kappa_w(\vartheta)$ ein entsprechender Betrag $\kappa_s(\vartheta)$, der allerdings eine gänzlich andere Temperaturabhängigkeit aufweist:

$$\kappa_s(\vartheta) = \kappa_s(25) \cdot [1 + 2,017 \cdot 10^{-2} \cdot (\vartheta - 25) + 7,225 \cdot 10^{-5} \cdot (\vartheta - 25)^2 - 1,164 \cdot 10^{-7} \cdot (\vartheta - 25)^3] \quad (12)$$

Die Gesamtleitfähigkeit κ_{ges} ergibt sich zu:

$$\kappa_{\text{ges}}(\vartheta) = \kappa_w(\vartheta) + \kappa_s(\vartheta) \quad (13)$$

Häufig bestimmt man von Reinstwasser die Gesamtleitfähigkeit bei einer Temperatur ϑ_0 und möchte den Leitfähigkeitsanteil wissen, der durch die neutrale Verunreinigung bewirkt wird und zwar umgerechnet auf die Referenztemperatur 25°C.

Hierzu berechnet man (oder der Mikroprozessor eines entsprechenden Konduktometers) für die Temperatur ϑ_0 die Eigenleitfähigkeit des Wassers $\kappa_w(\vartheta_0)$ und zieht diese von der gemessenen Leitfähigkeit $\kappa_{\text{ges}}(\vartheta_0)$ ab. Es verbleibt der Leitfähigkeitsanteil $\kappa_s(\vartheta_0)$, der mittels Gleichung 12 auf 25°C umgerechnet wird. Es resultiert $\kappa_s(25)$. Aus diesem Wert kann man durch Multiplizieren mit einem Faktor die Natriumchloridkonzentration berechnen, die den gleichen Leitfähigkeitsanteil verursachen würde:

$$\frac{\beta(\text{NaCl})}{\text{mg/l}} = 0,461 \cdot \frac{\kappa_s(25)}{\mu\text{S/cm}} \quad (14)$$

Für nichtneutrale Wässer oder Lösungen ist dieses Verfahren nicht anwendbar.

2.6 Salinität

Die Salinität ist ein Summenparameter speziell für Meerwässer; sie gibt deren Salzgehalt an.

Meerwässer weisen im wesentlichen eine recht einheitliche Zusammensetzung auf, lediglich der Verdünnungsgrad ist von Fall zu Fall unterschiedlich. Der Salzgehalt wird dabei in g/kg angegeben und ist somit dimensionslos. Gemäß den Gepflogenheiten der Meereskundler wird die Salinität als Zahl

ohne Einheit und ohne den Faktor 10^{-3} angegeben. Weist eine untersuchte Meerwasserprobe die Salinität $S = 35,0$ auf, so ist damit gemeint, daß 1 kg dieses Meerwassers 35,0 g Salze enthält (Carbonate sind in Oxide, Halogenide insgesamt in Chloride umgerechnet.)

Für eine Reihe von speziellen Fragestellungen benötigt man sehr exakte Zahlenwerte der Salinität. Mit Hochpräzisionssalinometern kann eine Genauigkeit von $\pm 0,002$ Salinitätseinheiten durchaus erreicht werden. Die Bestimmung erfolgt mit Hilfe der Leitfähigkeitsmeßtechnik unter sehr streng kontrollierten Randbedingungen insbesondere bei sehr genau bekannter und konstanter Temperatur ($\pm 0,003$ K). Kalibriert wird das Salinometer mit Standardmeerwasser ($S = 35,000$) oder mit einer wäßrigen KCl-Lösung (32,4356 g KCl in 1000,0 g Wasser) bei 15°C . Das Salinometer ermittelt keine Leitwerte oder Leitfähigkeiten, sondern Leitfähigkeitsverhältnisse:

$$P_{\vartheta} = \frac{\kappa(\text{Probe}, \vartheta)}{\kappa(\text{Standardmeerwasser}, \vartheta)}$$

Die Salinität S errechnet sich aus P_{ϑ} und der Proben temperatur ϑ mit Hilfe eines Polynoms:

$$S = a_0 + a_1 \cdot P_{\vartheta}^{1/2} + a_2 \cdot P_{\vartheta} + a_3 \cdot P_{\vartheta}^{3/2} + \dots$$

Bei der Verwendung von KCl zur Kalibrierung müssen Kalibrierung und Messung bei 15°C erfolgen.

Sind die Anforderungen an die Genauigkeit der Salinitätswerte nicht so hoch gesteckt und reicht eine Auflösung von 0,1 Salinitätseinheiten aus, so kann die Salinität auch mit Hilfe einer einfachen Leitfähigkeitsmessung erfolgen. Wenn man im Salinitätsbereich $2 \leq S \leq 42$ für Temperaturen zwischen 0°C und 30°C für S einen Fehler von 0,04 zuläßt, kann für die Berechnung der Salinität aus einem Leitfähigkeitswert bei 15°C und der Temperatur folgende Gleichung verwendet werden:

$$S = \sum_{i=0}^4 b_i \cdot (\kappa_{15} - 42,896)^i + (\vartheta - 15) \cdot \left[0,028 \cdot \left(\frac{\kappa_{15}}{42,896} - 0,5 \right)^2 - 0,007 \right]$$

$$b_0 = 34,998$$

$$b_1 = 0,9113$$

$$b_2 = 1,8557 \cdot 10^{-3}$$

$$b_3 = 1,3205 \cdot 10^{-5}$$

$$b_4 = 4,818 \cdot 10^{-7}$$

mit κ in mS/cm und ϑ in $^\circ\text{C}$.

κ_{15} für Meerwasser erhält man über die bekannte Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit:

$$\kappa(15^{\circ}\text{C}) = \frac{\kappa(\vartheta)}{1 + 2,28 \cdot 10^{-2} \cdot (\vartheta - 15) + 8,069 \cdot 10^{-5} \cdot (\vartheta - 15)^2}$$

Diese Zusammenhänge werden von einem Mikroprozessor-Konduktometer zur Salinitätsbestimmung herangezogen.

2.7 Ersatzschaltbilder und Polarisationswiderstände

Elektrochemische Vorgänge an Grenzflächen zwischen Elektrode und Lösung werden gern mit Hilfe von Ersatzschaltbildern diskutiert. Einem Ersatzschaltbild liegt ein erdachtes elektrisches Netzwerk, das aus verschiedenen Netzwerkelementen aufgebaut ist, zugrunde.

Wie ein Ersatzschaltbild einer hier interessierenden Meßzelle im einzelnen aussieht, hängt von der speziellen Fragestellung ab:

Der Theoretiker sucht ein Netzwerk, um die Elektrodenkinetik zu diskutieren und aufzuklären. Er wird versuchen, alle physikalischen Effekte zu separieren. Entsprechend detailliert und kompliziert ist sein Ersatzschaltbild.

Der Meßtechniker und Entwickler von Meßeinrichtungen braucht einzelne Effekte nicht zu separieren. Sein Ersatzschaltbild entspricht den Meßdaten, es ist möglichst einfach und praxisorientiert.

Den folgenden Betrachtungen liegt die Denkweise des Meßtechnikers zugrunde. Dieser beschreibt eine Leitfähigkeitsmeßzelle am einfachsten durch das in Abbildung 10 wiedergegebene Netzwerk.

Der Elektrolytwiderstand wird durch den ohmschen Widerstand R_E beschrieben.

$R_P(\omega)$ stellt hier den frequenzabhängigen Polarisationswiderstand dar. Das ist ein komplexer Widerstand an der Phasengrenze und in der Lösung, der den Widerstand aufgrund der gehemmten elektrochemischen Reaktion sowie die Diffusionsimpedanz beinhaltet. Seine Größe kann das Ergebnis einer Leitfähigkeitsmessung erheblich verfälschen.

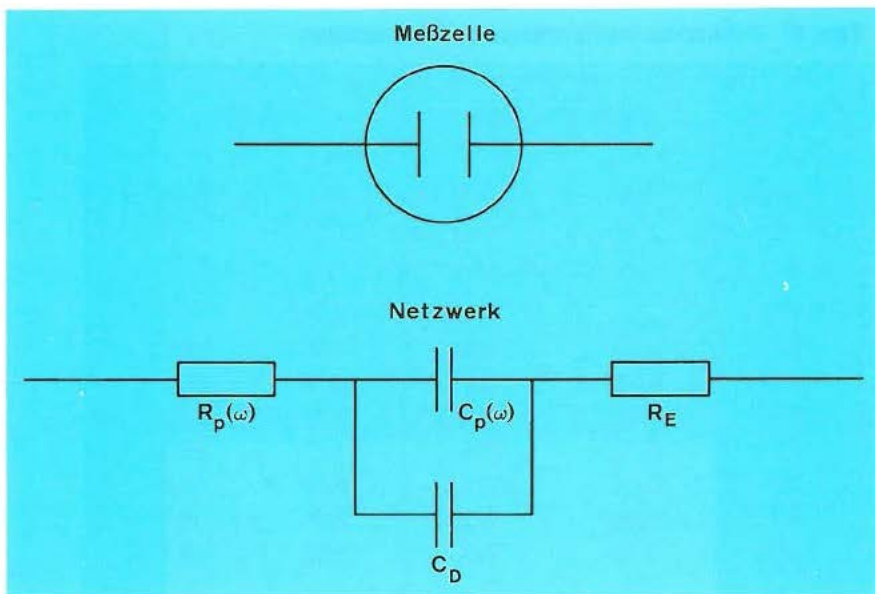


Abb. 10: Ersatzschaltbild einer Leitfähigkeitsmeßzelle

Für R_p gilt das Wurzelgesetz: $R_p = \frac{a}{\sqrt{\omega}}$

d.h. R_p gegen $1/\sqrt{\omega}$ aufgetragen, ergibt eine Gerade. Der Polarisationswiderstand nimmt mit steigender Frequenz ab.

$C_p(\omega)$ ist die frequenzabhängige Polarisationskapazität. Für sie gilt ebenfalls das Wurzelgesetz in der obigen Form.

C_D ist die frequenzunabhängige Doppelschichtkapazität.

Nachfolgende Tabelle 5 zeigt für zwei Meßzellentypen die gemessenen Polarisationskomponenten. Beide Zellen haben eine Konstante von $K = 1 \text{ cm}^{-1}$ und eine Elektrodenfläche von ca. $0,32 \text{ cm}^2$. Die Messung erfolgte in einer KCl-Lösung mit $\kappa = 50 \text{ mS/cm}$. In Säuren und Basen liegen die Polarisationswiderstände bis 50 % tiefer.

Tab. 5: Polarisationswiderstände und -kapazitäten

	platinisiertes Platin		Graphit	
Frequenz in kHz	R_P in Ω	$C_D + C_P$ in μF	R_P in Ω	$C_D + C_P$ in μF
0,2			10,7	47
0,4	0,16	790	7,55	36
0,6	0,13	720	6,15	30
0,8	0,12	695	5,33	27,5
1,0	0,10	675	4,77	25,5
2,0	0,07	620	3,37	19,7
3,0	0,06	605	2,75	17,3
4,0	0,05	590	2,38	15,1

R_P ist auch eine Funktion der Flächen A_1 und A_2 der Elektroden. Es gilt:

$$R_P = r_0 \cdot \left(\frac{1}{A_1} + \frac{1}{A_2} \right)$$

r_0 ist der flächenbezogene Polarisationswiderstand (Tabelle 6).

Durch Auswahl des richtigen Elektrodenmaterials und einer geeigneten, hohen Frequenz kann der Einfluß des Polarisationswiderstandes weitgehend unterdrückt werden.

In kritischen Fällen wird man die Vier-Elektroden-Meßtechnik anwenden, bei der der Polarisationswiderstand nicht miterfaßt wird.

Tab. 6: Flächenbezogener Polarisationswiderstand von Elektrodenmaterialien r_0 ($f = 4 \text{ kHz}$) in $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$

Elektrodenmaterial	r_0	bestimmt in
Platin, platiniert *	typisch 10	gesättigter KCl-Lösung
Kunstkohle spezialbehandelt	typisch 20	
Kunstkohle	200 ... 500	
Platin Platinierung gesintert	typisch 100	
Platin, blank	typisch 15000	KCl-Lösung $c = 0,01 \text{ mol/l}$
Stahl, aktiviert	typisch 1500	

* Eine weitere Reduzierung des Polarisationswiderstandes durch z.B. längeres Platinieren ist wenig sinnvoll, da alle übrigen Einflüsse wie Kabel- und Übergangswiderstände bereits größer sind. Außerdem neigen die Platinüberzüge bei größerer Dicke zum Abbröckeln.

2.8 Platinierung

Zur Erzeugung einer möglichst großen aktiven Oberfläche einer Elektrode wird eine vorher blanke Platinfläche durch elektrolytische Abscheidung mit feinstverteiltem Platin überzogen.

Eine Neuplatinierung kann notwendig werden, wenn eine Elektrode verschmutzt, die Aktivität der Oberfläche z.B. durch Austrocknen reduziert oder durch langen Gebrauch die Platinierung abgetragen ist. Die aufgeführten Gründe führen zu einer höheren Polarisation und damit zur Meßwertverfälschung. Spürbar werden diese Einflüsse erst dann, wenn der Zellenwiderstand etwa 100Ω oder kleiner ist. Überdies bewirkt ein starker Abtrag auch eine Änderung der Zellenkonstante. Die Platinierungsschicht einer Elektrode ist etwa $0,2 \text{ mm}$ dick, der resultierende Elektrodenabstand also deutlich vom Platinierungszustand abhängig. Aus diesem Grund ist jeweils nach dem Platinieren die Zellenkonstante neu zu bestimmen bzw. einzustellen, wenn z.B. mit den LTA-Zellen der Meßfehler kleiner als 2% sein soll.

Vorschrift zum Nachplatinieren

Die zu platinierende Leitfähigkeitsmeßzelle ist mit geeigneten Hilfsmitteln, z.B. mit verdünnter Salzsäure gegen Kalkablagerungen oder mit Chromschwefelsäure gegen hartnäckigen Schmutz oder mit Brennspritzen bei Farbspritzern zu reinigen und mit Wasser gut abzuspülen. Die Platinierlösung stellt man sich her, indem man 1 g Hexachloroplatin-IV-säure und 10 mg Bleiacetat in 30 ml vollentsalztem Wasser löst.

Nach Anschließen der Meßzelle an den Platinieraussgang des Meßgerätes wird in dieser Lösung erst die eine, dann die andere Elektrode der Meßzelle platinieren. Für jede Elektrode benötigt man ca. 5 Minuten. Das Umpolen geschieht durch Umstecken der Elektrodenstecker am Meßgerät.

Nach der Platinierung wird die Zelle gründlich mit vollentsalztem Wasser gespült und einer Reinigung unter jeweils 5 minütigem Stromfluß in verdünnter Schwefelsäure (1+9) unterzogen.

Nach dem Reinigen wird die Zelle wieder gründlich mit vollentsalztem Wasser gespült, in dem sie auch, vor Austrocknen geschützt, aufbewahrt wird. Die endgültige Bestimmung der Zellenkonstanten erfolgt erst nach einer Lagerungszeit von 2 Tagen in vollentsalztem Wasser. Das Wasser wird in dieser Zeit einige Male ausgewechselt.

2.9 Bestimmung der Zellenkonstanten

2.9.1 Mittlerer und hoher Leitfähigkeitsbereich

Durch Alterung oder Neuplatinierung verändert sich die Zellenkonstante. Es empfiehlt sich eine regelmäßige Überprüfung in Abständen von ½ bis 1 Jahr sowie nach einer Nachplatinierung.

Die Bestimmung der Zellenkonstanten erfolgt am besten mit Hilfe einer Kalibrierlösung bei genau ermittelter Temperatur ϑ_0 (vergleiche 2.3). Die Leitfähigkeit der Lösung entnimmt man Tabelle 3 resp. Tabelle 4. Nun stellt man am Meßgerät die Zellenkonstante auf den Wert $1,000 \text{ cm}^{-1}$ ein. Je nach Gerätetyp stellt man zusätzlich die Temperaturkompensation ab oder setzt den linearen Temperaturkoeffizienten $TC = 0,00 \text{ K}^{-1}$ (siehe hierzu die Bedienungsanleitung des Gerätes). Nach Eintauchen der Meßzelle in die Kalibrierlösung liest man den Meßwert ab. Der Meßwert darf nicht von der Größe des Kalibriergefäßes oder der Menge der Kalibrierlösung abhängen. Ansonsten ist ein größeres Lösungsvolumen zu wählen. Der vom Gerät angezeigte Zahlenwert ist gleich dem nicht temperaturkompensierten Leitwert $G(\vartheta_0)$ in S,

mS oder μS je nach Meßbereich. Die temperaturunabhängige Zellenkonstante K errechnet sich zu:

$$K = \frac{\kappa(\text{Tabellenwert bei } \vartheta_0) \text{ in mS / cm}}{G(\text{Geräteanzeige bei } \vartheta_0) \text{ in mS}}$$

Mikroprozessor-Geräte erlauben die Ermittlung der Zellenkonstanten ohne eigene Berechnung.

2.9.2 Tiefer Leitfähigkeitsbereich

Leitfähigkeitszellen für Messungen in Reinstwasser besitzen eine kleine Zellenkonstante und werden mit glatten Elektroden gebaut. Bei höheren Leitfähigkeiten treten Meßwertabweichungen auf, die eine exakte Leitfähigkeitsbestimmung einer 0,010 molaren KCl-Lösung nicht gestatten. Auf der anderen Seite ist die Herstellung einer exakt 0,0010 molaren KCl-Lösung ohne die geringsten Verunreinigungen sehr schwierig. Aus diesem Dilemma hilft uns die Verwendung einer Referenzmeßzelle, die noch für Messungen im oberen Meßbereich der "Reinstwassermeßzelle" geeignet ist, aber auf Grund ihrer großen Zellenkonstanten nicht für sehr geringe Leitfähigkeiten. Mit ihr bestimmt man exakt die Leitfähigkeit einer KCl-Lösung von nicht genau bekannter Zusammensetzung. Diese Lösung stellt einen sogenannten Sekundärstandard dar, den man zur Bestimmung der Zellenkonstanten der Reinstwassermeßzelle verwenden kann.

3 Meßtechnische Hinweise

Die Hinweise können nur allgemeiner Natur sein, da die Leitfähigkeitsmessung in viele Anwendungen eingedrungen ist. Sie sind im wesentlichen auf die Labormeßtechnik beschränkt.

3.1 Allgemeines

Leitfähigkeitsmessungen sind Widerstandsmessungen mit Wechselstrom! Vor einer Messung sind alle elektrischen Kontakte auf Sauberkeit und Kontaktdruck zu kontrollieren. Bei Veränderung der Kabellänge ist auf Widerstands- und Kapazitätseinfluß zu prüfen.

Luftblasen im Raum zwischen den Elektroden ergeben Meßwertverfälschungen. Sie zeigen sich in Meßwertschwankungen und einer scheinbaren Druckabhängigkeit der Leitfähigkeit.

Bei Meßguttemperaturen, die von der Referenztemperatur abweichen, ist der wahre Temperaturkoeffizient gegebenenfalls durch Vorversuche zu ermitteln. Mangelhafte Kompensation ist hier allgemein die größte Fehlerquelle.

3.2 Einflüsse des Elektrodenmaterials

Poröse Schichten, besonders platinisiertes Platin, neigen zur Adsorption von Säuren, Laugen und anderen Inhaltsstoffen. Kunstkohle und Graphit sind ebenfalls porös. Sie binden volumenmäßig weniger Stoffe, aber die Eindringtiefe ist größer als bei platinisiertem Platin, das nur etwa 0,2 mm dick ist. Daraus resultiert bei Konzentrationssprüngen eine größere Einstellzeit der Kunstkohle. Gesintertes Platin liegt bezüglich Verschleppung günstiger als platinisiertes Platin, am günstigsten sind jedoch blanke Elektroden.

Leider kann auf die porösen Materialien wegen der Polarisationserscheinungen nicht immer verzichtet werden. Die Auswahl einer Meßzelle muß daher in erster Linie nach dem erforderlichen Meßbereich erfolgen.

3.3 Messung kleiner Leitfähigkeiten

Wenn die Meßwerte in wäßrigen Lösungen unter $10 \mu\text{S}/\text{cm}$ liegen, sind abgestuft nach Genauigkeitsanforderung, Meßzeit und anderen Einflüssen wie Turbulenz und Temperatur, Vorsichtsmaßnahmen nötig. Es muß verhindert werden, daß Gase (CO_2) und Luftverunreinigungen gelöst werden, die das Leitvermögen verbessern. Die Leitfähigkeit von Ionenaustauscher-Wasser kann nur unter Luftabschluß (Messung im Durchfluß am Auslauf) korrekt erfaßt werden.

3.4 Messungen großer Leitfähigkeitsunterschiede

Bei aufeinanderfolgenden Messungen größerer Leitfähigkeitsunterschiede sind folgende Maßnahmen zu treffen:

- Lösungsvolumen groß gegen Meßzellenvolumen wählen;
- gut zwischenspülen;
- durch Rühren kontrollieren, ob nennenswerte Meßwertänderungen mit der Zeit auftreten.

3.5 Behandlung von Meßzellen in Meßpausen

Meßzellen mit porösen Elektrodenmaterialien sollen in Meßpausen vorzugsweise gewässert werden. Für platierte Platinelektroden ist dies unabdingbar, wenn ein Abbröckeln des Platinmohrs - und damit eine Änderung der Zellenkonstanten - verhindert werden soll.

Kunstkohle zeigt bei vorheriger Wässerung eine schnellere Einstellzeit.

4 Anwendung der Leitfähigkeitsmessung

Das Ergebnis einer Leitfähigkeitsmessung in Flüssigkeiten gestattet Aussagen über die Menge der in ihr gelösten elektrisch leitenden Teilchen. Obwohl die Meßgröße nur einen Summenparameter darstellt, ist sie doch in der Praxis für eine Vielzahl von Kontrollen und Untersuchungen geeignet.

4.1 Reinheitskontrolle

Methodische Voraussetzungen einer Reinheitskontrolle sind

- verschwindend geringe Eigenleitfähigkeit des reinen Mediums und
- ionogener Charakter der Verunreinigung.

4.1.1 Reinheitskontrolle von Wasser

Ein sehr wichtiges Anwendungsgebiet der konduktometrischen Reinheitskontrolle ist die Überwachung der Entsalzung von Wasser durch Destillation, Ionenaustausch oder Umkehrosmose, sowie die Kontrolle von Betriebswässern, namentlich von Kesselspeisewasser.

Bei einer Auflösung der Meßeinrichtung von $0,01 \mu\text{S}/\text{cm}$ sind Salzkonzentrationen von $5 \mu\text{g}/\text{l}$ erkennbar. Säuren und Laugen sind in noch geringeren Spuren nachweisbar. Ein interessanter Zusammenhang besteht zwischen pH-Wert und Leitfähigkeit im Gebiet hochreiner Wässer, zumal die Bestimmung des pH-Wertes in diesem Medium problematisch ist. Vergleiche hierzu Abbildung 11 (Werte für 25°C). Bei der jeweiligen Leitfähigkeit kann der pH-Wert nur innerhalb der Säuren- und Basenkurven liegen.

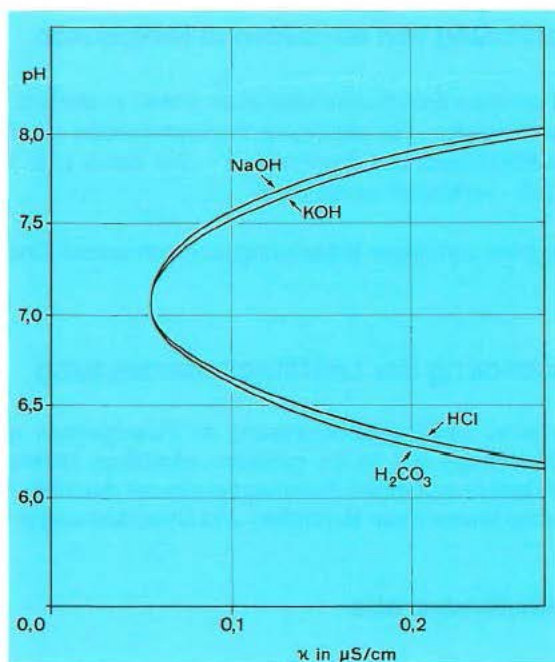


Abb. 11: pH-Wert von Wasser in Abhängigkeit von der Leitfähigkeit

4.1.2 Reinheitskontrolle nichtwäßriger Flüssigkeiten

Die Dielektrizitätskonstante dieser Flüssigkeiten ist oft so gering, daß die Verunreinigungen wenig dissoziieren, so daß übliche Leitfähigkeitsgeräte nicht ausreichen. Hier müssen dann Hochohm-Meßgeräte mit Bereichen bis $10^{15} \Omega$ eingesetzt werden. Die Leitfähigkeit wasserähnlicher Lösungsmittel ist allerdings den normalen Leitfähigkeitsgeräten zugänglich. So bewirken z.B. oxidativ gebildete Verunreinigungen in Methanol gut meßbare Leitfähigkeitserhöhungen. Eine andere Meßmethode findet Anwendung bei der Chloridbestimmung im Rohöl: Die Probe wird mit entionisiertem Wasser versetzt und durchgeschüttelt. Im abgesetzten Wasser wird dann die Leitfähigkeitszunahme ermittelt und als Chlorid-Konzentrationen angegeben.

4.1.3 Reinheitskontrolle von Feststoffen

Ziel solcher Kontrollen ist es, festzustellen, ob ionisierende Bestandteile insbesondere in Elektroisierstoffen, aber auch in anderen Feststoffen vorhanden sind.

Dies wird durch den Anstieg der Leitfähigkeit eines flüssigen Auszuges nachgewiesen. Für den wäßrigen Auszug verwendet man Wasser mit einer Leitfähigkeit von $\kappa \leq 2 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ und einem pH-Wert zwischen 6,8 und 7,2.

Für organische Auszüge verwendet man gereinigtes Trichlorethylen mit einer Leitfähigkeit von $\kappa \leq 0,5 \cdot 10^{-9} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$; für die Messung sind spezielle Meßgeräte erforderlich.

4.2 Betriebskontrolle

4.2.1 Spülprozesse

In Molkereien und bei der Bierherstellung werden die Rohrleitungen zwischengespült. Zur Erkennung der verschiedenen Flüssigkeiten werden Leitfähigkeitsmessungen herangezogen.

4.2.2 Kontrolle von Dosiereinrichtungen

Eine Vielzahl von Dosiereinrichtungen kann mit Hilfe der Leitfähigkeitsmeßtechnik kontrolliert und gesteuert werden.

Beispielsweise benötigen bei der Konservenherstellung die verschiedenen Gemüse unterschiedliche Konzentrationen einer Salzlösung. Diese wird hochkonzentriert angesetzt und je nach Bedarf verdünnt, wobei die jeweilige Verdünnung über Leitfähigkeitsmessungen kontrolliert wird.

In analoger Weise verfährt man bei der Herstellung von verdünnten Salzlösungen, Säuren und Laugen aus konzentrierten Stammlösungen.

4.2.3 Dialysatbereitung zur Blutwäsche

Bei stark geschädigter Niere muß das Blut des Menschen von harnpflichtigen Stoffen mit Hilfe einer künstlichen Niere befreit werden. Eine künstliche Niere besteht im Prinzip aus zwei ineinander gesteckten speziellen Schläuchen. Im inneren Schlauch fließt das Blut im äußeren eine Waschlösung (Dialysat). Der innere Schlauch ist durchlässig für die harnpflichtigen Stoffe, aber auch für lebenswichtige Blutbestandteile. Den Durchtritt der lebenswichtigen körpereigenen Stoffe in das Dialysat verhindert man dadurch, daß man von vornherein diese Stoffe der Waschflüssigkeit zugefügt hat und somit die Triebkraft für den Stoffdurchtritt durch die Schlauchwand auf Null senkt. Das Dialysat weist eine komplizierte Zusammensetzung auf. Es wird in einem vorgeschalteten Mischprozeß aus einem Konzentrat und destillier-

tem Wasser kontinuierlich hergestellt. Zur Kontrolle der Mischeinrichtung dient eine Leitfähigkeitsmeßeinrichtung mit Durchflußmeßzelle und speziellen Schlauchkupplungen (Hansen-Connector).

4.2.4 Organische Lösungsmittel

Die Leitfähigkeit von organischen Lösungsmitteln kann so gering sein, daß sich beim Pumpen Strömungspotentiale von gefährlicher Höhe ausbilden können. Durch Zusatz eines geeigneten Elektrolyten wird diese Gefahr gehoben. Die Überwachung erfolgt mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen.

4.2.5 Mehrstoffsysteme

Mehrstoffsysteme sind nicht allein durch Leitfähigkeitsmessungen analysierbar. Es müssen entweder einschränkende Bedingungen vorliegen oder es stehen weitere Meßgrößen zur Verfügung. Für letzteren Fall sei ein Beispiel aus der Betriebsmeßtechnik aufgeführt. Danach ist ein schwefelsaures Eisenbeizbad durch Messungen der Leitfähigkeit κ und der Dichte d auf seine Komponenten Schwefelsäure und Eisen(III)-sulfat analysierbar. Die Auswertung geschieht über ein Nomogramm nach Abbildung 12.

Weitere Komponenten erfordern zusätzliche Meßwerte, wobei naturgemäß die Schwierigkeit der Nomogrammerstellung steigt. Für die kontinuierliche

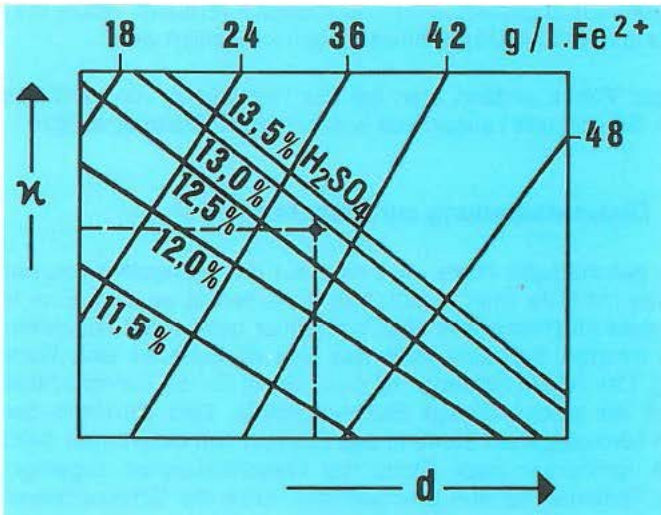


Abb. 12: Nomogramm zur Bestimmung der Eisenkonzentration bei bekannter Leitfähigkeit κ und bekanntem Masseanteil w in %

Prozeßführung in Verbindung mit der heute preiswerten Rechentechnik eröffnen sich auf diesem Wege erfolgversprechende Verbesserungsmöglichkeiten.

4.2.6 Kontinuierliche Messung der Leitfähigkeit in Abwasserbehandlungsanlagen

Mit der Selbstüberwachungsverordnung (SüwV) für Nordrhein-Westfalen hat die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit auch von Amts wegen in die Abwassertechnik Eingang gefunden. WTW bietet zu ihrer Bestimmung eine maßgeschneiderte Meßtechnik an. Für die Messung der Leitfähigkeit hat sich auf Kläranlagen analog zur pH- und Sauerstoffmeßtechnik der Eintauchgeber durchgesetzt. Abbildung 13 zeigt einen solchen Sensor mit einer Vier-Elektroden-Anordnung. Im Vergleich zur herkömmlichen Zwei-Elektroden-Anordnung weist dieser Geber einige entscheidende Vorteile auf:

- große Unempfindlichkeit gegen Verschmutzung der Elektroden;
- die Elektroden sind leicht zu reinigen;
- keine Meßfehler durch polarisierte Elektroden bei hohen Leitfähigkeiten;
- keine Störungen bei großen Kabellängen.

Der Geber arbeitet mit zwei Strom- und zwei Spannungselektroden. Gearbeitet wird mit einem Potentiostaten, der mit Hilfe einer variablen Klemmspannung an den Stromelektroden den Spannungsabfall zwischen den Spannungselektroden ständig konstant regelt. Die Stromstärke wird gemessen.

Eine derart aufwendige Meßtechnik ist mit konventionellen Meßumformern nicht realisierbar. Heute arbeitet man mit modernen Mikroprozessor-Leitfähigkeits-Feldmeßumformern mit paralleler Temperaturanzeige für Meßwertgeber mit Vier-Elektroden-Technik. Ein modernes Meßgerät beinhaltet eine intelligente Meßwertaufbereitung ebenso wie einen hohen Bedienungskomfort und eine robuste, wetterfeste Konstruktion (strahlwasserdichtes Polyester-GFK-Gehäuse, IP 65). Die Meßwertübertragung erfolgt über störungssichere Analogausgänge (0 resp. 4 mA bis 20 mA). Der Ausgang ist vom Eingang galvanisch getrennt. Die Berechnung des Leitfähigkeitswertes bei Referenztemperatur erfolgt durch das Meßgerät. Den Temperaturwert erhält es automatisch von einem im Meßwertgeber integrierten Temperaturfühler.

Der Temperaturkoeffizient beträgt für Abwasser in der Regel 2,1 %/K bei 25°C. Für sehr genaue Messungen kann in vielen Fällen eine spezielle nicht-lineare Temperaturfunktion für die Umrechnung herangezogen werden. Zur Anzeige kommt stets der Wert für 25°C.

Für einige Abwässer braucht sich der Erfahrungswert von 2,1 %/K als nicht zutreffend zu erweisen. Der angezeigte $\kappa(25)$ -Wert ändert sich hier allein aufgrund einer Temperaturänderung. Für diese Fälle sind Geräte mit frei einstellbaren Temperaturkoeffizienten von Vorteil. Es genügt, bei diesen Geräten den Koeffizienten so zu wählen, daß immer der Leitfähigkeitswert bei Referenztemperatur angezeigt wird.



Abb. 13: Eintauchgeber mit Vier-Elektroden-Anordnung

4.3 Untersuchungen an Lebensmitteln

4.3.1 Erfassung der Fleischbeschaffenheit beim Schwein

Im Schweinefleisch guter Qualität läuft nach der Schlachtung die Glycolyse und Milchsäurebildung langsam ab. Dagegen laufen diese Vorgänge im Fleisch minderer Qualität mit PSE-Eigenschaften (**p**ale = blaß, **s**oft = weich, **e**xsudative = leicht entzündlich, wäßrig) rasch ab und verursachen Membranschädigungen der Muskelzellwände. Dadurch kommt es rasch zum Austritt von Zellsaft in den außerzellulären Flüssigkeitsraum. Die an sich isolie-



Abb. 14: Leitwert-Meßzelle für Fleisch

rende Wirkung der Zellwände geht dadurch verloren und der elektrische Widerstand des Fleisches sinkt. Mit Hilfe einer Leitwertmeßeinrichtung kann daher zwischen gutem, indifferentem und mangelhaftem Fleisch unterschieden werden. Als Meßzelle dient eine Einstichmeßzelle mit zwei getrennten spitzen Edstahlelektroden.

4.3.2 Konduktometrische Milchuntersuchung zur Früherkennung kranker Euter von Kühen

Kranke Euter (Mastitis) verursachen in der Milchviehhaltung infolge verminderter Milchleistung hohe Verluste.

Eine Früherkennung der Mastitis ist mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen in der Milch möglich und ermöglicht so eine raschere und kostengünstigere Behandlung des Tieres. Schon im Frühstadium der Krankheit steigt nämlich der Salzgehalt der Milch, während der Laktosegehalt sinkt.

Eine Kuh erkrankt nur sehr selten auf allen Eutervierteln zur gleichen Zeit. Das erlaubt einen Vergleich der Leitfähigkeiten der Milchproben aus den vier Vierteln und macht die Messung unabhängig von Fütterung, Rasse, Laktationsstadium usw. Weicht die Leitfähigkeit der Milch eines der vier Viertel um mehr als 600 $\mu\text{S}/\text{cm}$ von den anderen drei Werten ab, so liegt hier wahrscheinlich eine subklinische Mastitis vor.

4.3.3 Bestimmung der Weinasche

Die Kenntnis des Aschegehaltes dient zur Beurteilung von Weinen. Die klassischen Bestimmungsmethoden für den Aschegehalt von Wein sind umständlich und zeitaufwendig. In den letzten Jahren ist es gelungen, einen quantitativen Zusammenhang zwischen dem Aschegehalt von Wein einerseits und den meßtechnisch leicht zugänglichen Größen Leitfähigkeit, relative Dichte und Brechungsindex andererseits herzustellen.

4.3.4 Honig

Die elektrische Leitfähigkeit eines Honigs kann zur Unterscheidung von Blüten- und Honigtau-honigen oder zur Entdeckung von Verfälschungen durch Zuckerfütterungshonig herangezogen werden. Nach Sammlung größeren Erfahrungsmaterials dürfte auch eine annähernd quantitative Feststellung kleiner Honiganteile aus gemischter Tracht möglich sein.

50 g Honig in ein 150 ml Becherglas einwiegen und mit 50 ml entionisiertem Wasser vollständig lösen. Die Leitfähigkeit der Honiglösung wird bei ca. 25°C gemessen. In der Literatur wird die elektrische Leitfähigkeit des Honigs in 10^{-4} S/cm angegeben. Diese Angabe entspricht dem mit einem Faktor 10 multiplizierten Wert in mS/cm.

0,81 mS/cm entsprechen $8,1 \cdot 10^{-4}$ S/cm

In der Literatur wurden folgende Angaben für die verschiedenen Honigtypen angegeben:

Tab. 7: Leitfähigkeiten verschiedener Honigtypen

Honigtyp	mS/cm	10^{-4} S/cm
Blütenhonig (Gamander, Klee und Raps)	0,1 - 0,3	1 - 3
Heidehonig	ca. 0,7	ca. 7
Honigtauhonig (z.B. Fichte, Kiefer, Lärche und Tanne)	> 1	> 10
Zuckerfütterungshonig	< 0,1	< 1

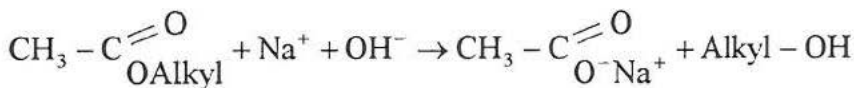
4.3.5 Aschebestimmung in Zucker

Zucker ist ein Nichtelektrolyt, der nach Lösung in entionisiertem Wasser keine Änderung der Leitfähigkeit bewirkt, wohl aber die gegebenenfalls enthaltene Asche. Zur Auswertung solcher Analysen sind Umrechnungsfaktoren notwendig, die den Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit und Konzentration der Verunreinigung herstellen. Im vorliegenden Fall ist dieser Faktor aus vergleichenden Untersuchungen mit gravimetrischen Methoden zu ermitteln.

4.4 Konduktometrische Methoden

4.4.1 Reaktionskinetische Untersuchungen

Ein bekanntes Beispiel ist die Bestimmung der Verseifungsgeschwindigkeit von Essigsäurealkylestern in Abhängigkeit von der Struktur der Alkylreste.



Der zeitliche Ablauf der Reaktion wird konduktometrisch verfolgt. Zur Konzentrationsermittlung wird vorher eine Leitfähigkeits - Konzentrations - Kennlinie aufgenommen, die den stofflichen Ausgangsbedingungen angepaßt ist. Die Versuche werden bei verschiedenen Temperaturen wiederholt.

Ermittelt werden das Zeitgesetz, die Geschwindigkeitskonstanten und die Aktivierungsparameter.

Ein anderes Beispiel ist die Bestimmung der Auflösungsgeschwindigkeit eines im Wasser schwerlöslichen Salzes mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen. Ermittelt werden die Auflösekonstante und die Diffusionsschichtdicke in Abhängigkeit beispielsweise von der Rührgeschwindigkeit.

4.4.2 Bestimmung der Löslichkeit

Die Leitfähigkeitsmeßtechnik ist besonders geeignet zur Bestimmung der Löslichkeit eines in reinem Wasser mäßig gut löslichen Salzes. Ist die Gleichgewichtskonzentration des gelösten Salzes kleiner als 1 mmol/l, kann man zur Ermittlung auf die in den Abschnitten "Konzentrationsmaße" und "Leitfähigkeitsangaben" wiedergegebenen Gleichungen zurückgreifen. Für ein einfach zusammengesetztes Salz A^2K^{2+} gilt:

$$\kappa = c^*(\text{A}) \cdot |z(\text{A})| \cdot \lambda^\circ(\text{A}) + c^*(\text{K}) \cdot z(\text{K}) \cdot \lambda^\circ(\text{K})$$

$$\kappa = c_{\text{eq}}^* \cdot [\lambda^\circ(\text{K}) + \lambda^\circ(\text{A})]$$

$$c_{\text{eq}} = \frac{1000 \cdot \kappa}{[\lambda^\circ(\text{Kation}) + \lambda^\circ(\text{Anion})]} \quad \text{in mol/l}$$

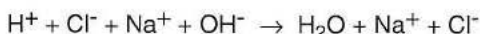
Die Äquivalentkonzentrationen von Anionen A und Kationen K sind hier gleich.

Unter Zugrundelegung der stöchiometrischen Zusammensetzung des Salzes können aus der Äquivalentkonzentration die Stoffmengenkonzentrationen der Ionen und schließlich das Löslichkeitsprodukt berechnet werden.

4.4.3 Konduktometrische Titration

Bei der konduktometrischen Titration (Leitfähigkeitstiteration) registriert man die Änderung der Leitfähigkeit einer Lösung infolge der tropfenweise zugesetzten Maßlösung. Die Werte der Leitfähigkeit oder des Leitwertes werden in Abhängigkeit von dem zugesetzten Volumen aufgetragen. In einfachen Fällen ergeben sich zwei Geraden, die sich im Äquivalenzpunkt schneiden.

Das Prinzip der Methode soll an Hand einer Titration von Salzsäure mit Natronlauge erläutert werden. Die Hydroxidionen der Natronlauge bilden mit den Wasserstoffionen der Salzsäure praktisch undissoziiertes Wasser:



Vorlage Zugabe Reaktionsprodukte

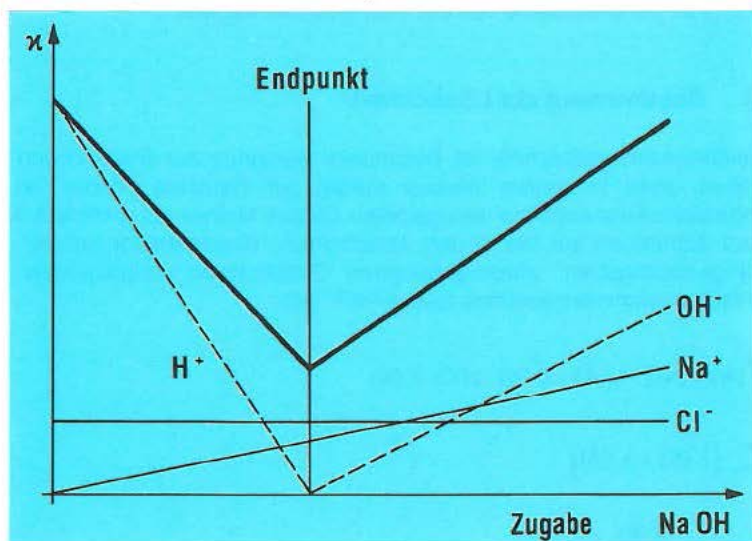


Abb. 15: Leitfähigkeit in Abhängigkeit vom zugesetzten Volumen bei der Titration von Salzsäure mit Natronlauge.

Zunächst wird das H^+ -Ion mit seiner hohen Ionenäquivalentleitfähigkeit durch das Na^+ -Ion mit geringerer Ionenäquivalentleitfähigkeit ersetzt. Die Leitfähigkeit sinkt. Sie erreicht ihr Minimum am Äquivalenzpunkt, wo nur Natriumchlorid zur Leitfähigkeit beiträgt. Nach Erreichen des Äquivalenzpunktes ruft die weitere Zugabe von Natronlauge wieder eine Erhöhung der Leitfähigkeit der Lösung hervor. Vergleiche Abbildung 15.

Die Titrationskurven bei Beteiligung schwacher Elektrolyte sind merklich gekrümmt. Bei hohem Fremdelektrolytgehalt können die Leitfähigkeitsänderungen durch Titration so gering werden, daß die Endpunktsbestimmung deutlich erschwert wird.

Besonders wichtig ist die konduktometrische Fällungstitration, weil bei zahlreichen Fällungsreaktionen die geeigneten Farbindikatoren fehlen.

4.5 Verschiedenes

4.5.1 Überwachung mikrobieller Aktivitäten

Häufig besitzen die Stoffwechselprodukte von Mikroorganismen eine höhere Leitfähigkeit als das Substrat. In solchen Fällen kann die Aktivität der Mikroorganismen über Leitwertmessungen im Nährmedium verfolgt werden.

4.5.2 Blutverlust

In manchen Fällen wird bei der Operation der Blutverlust dadurch bestimmt, daß man das ausgetretene Blut sammelt und es einschließlich der Wattetupfer in eine vorgegebene Menge destillierten Wassers einbringt. Die Leitfähigkeit dieser Lösung ist ein direktes Maß für den Blutverlust.

4.5.3 Salzgehalt von Böden

Im Garten- und Ackerbau werden luftgetrocknete Erdproben zerkleinert und in festgelegtem Verhältnis mit entionisiertem Wasser vermischt. Nach Absetzen der Feststoffe wird die Leitfähigkeit der klaren Lösung gemessen. Für unterschiedliche Gemüse, Blumen und Getreide gelten bestimmte Meßwerte als vorteilhaft. Aus den Meßwerten wird der Umfang der Düngung und Bewässerung abgeleitet.

4.5.4 Überwachung von Oberflächenwässern

Fluß- und Seewasser zeigen im ungestörten Zustand eine nur wenig schwankende Leitfähigkeit. Ein Störfall wie die unbeabsichtigte Einleitung von Prozeßwässern wird in der Regel zu einer erkennbaren Erhöhung der Leitfähigkeit an der Einleitstelle führen. Daher sind Leitfähigkeitsmeßeinrichtungen zur Selbstüberwachung weit verbreitet.

4.5.5 Anionenchromatographie

Zur Bestimmung einiger Anionen in wäßrigen Lösungen dient die Anionenchromatographie. Dabei werden die Ionen flüssigkeitschromatographisch mit Hilfe einer Trennsäule getrennt. Als stationäre Phase dient meist ein Anionenaustauscher niedriger Kapazität. Als mobile Phase (Eluent) kommen wäßrige Lösungen von Salzen schwacher Säuren in Frage. Die Detektion erfolgt mit Hilfe von miniaturisierten Leitfähigkeitsdetektoren.

4.5.6 Bestimmung des Wassergehaltes

Bestimmungen des Wassergehaltes mit üblichen Leitfähigkeits-Meßeinrichtungen sind nur dann möglich, wenn die Grundsubstanz einen bestimmten Elektrolyt-Anteil aufweist oder strukturbedingt eine Protonen-Leitfähigkeit auftritt. In anderen Fällen sind Meßmethoden wie z.B. die Dekametrie anzuwenden.

Wassergehalt in Flüssigkeiten

Ein Beispiel für die Einsatzmöglichkeiten der Leitfähigkeitsmessung ist die Bestimmung des Wassergehaltes von Essigsäure. Es liegt allerdings schon im Grenzgebiet zur Isolations-Meßtechnik, wird doch bereits eine Auflösung der Meßeinrichtung von mindestens $0,001 \mu\text{S/cm}$ benötigt.

Wassergehalt in Feststoffen

Wesentlich günstiger als bei Flüssigkeiten liegt der Meßbereich bei Feststoffen. Schwieriger ist hier in der Regel die Probenvorbereitung, da eine gleichbleibende Dichte und homogene Mischung notwendig ist. Es werden teilweise Sonderausführungen von Meßzellen benötigt.

- Seife: Die Messung erfolgt mit einer Einstich-Meßzelle.
- Formsand: Im Gießereibetrieb wird der Formsand auf eine optimale Feuchtigkeit gebracht. Zwei Metallplatten in definiertem Abstand arbeiten als Zweielektroden-Meßzelle bei der Sandaufbereitung. Der Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit und Sandfeuchtigkeit muß empirisch ermittelt werden.

4.5.7 Gasanalyse

Verschiedene Gase reagieren nach Auflösung in Wasser oder geeigneter wäßriger Lösung derart, daß eine Leitfähigkeitserhöhung resultiert. Je nach Art des Gases muß eine kürzere oder längere intensive Durchmischung von Gas und Lösung erfolgen. Geeignete Gase sind Schwefeldioxid, Ammoniak, Chlorwasserstoff, Kohlenstoffdioxid und ähnliche.

Diese Gasmeßtechnik findet Anwendung in besonderen Fällen der Prozeßkontrolle.

4.5.8 Bestimmung der Porosität

Mit Hilfe von Leitwertmessungen ist es möglich, Aussagen über die Porengröße von porösen Membranen und dergleichen zu machen.

4.5.9 Konzentrationsbestimmungen

Grundsätzlich hängt die Leitfähigkeit von der Ionenkonzentration ab. Deshalb ist es in bestimmten Fällen möglich, von der gemessenen Leitfähigkeit auf eine Ionenkonzentration zu schließen.

Befindet sich in einem bekannten Lösungsmittel nur ein einziger Elektrolyt, so ist die Leitfähigkeit ein eindeutiges Maß für die Konzentration des gelösten Stoffes. Zur Konzentrationsbestimmung muß nur die zugehörige Leitfähigkeit bei der Meßtemperatur bekannt sein. Eventuell muß vorher die Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels vom Meßwert subtrahiert werden.

Bei Elektrolyten mit einem Maximum im Leitfähigkeitsverlauf (siehe Abbildung 4) ist gegebenenfalls eine Verdünnung vorzunehmen. Andernfalls ist die Leitfähigkeit doppeldeutig hinsichtlich ihrer Aussage über die Konzentration.

4.5.10 Abdampfrückstand

Die Bestimmung des Abdampfrückstandes bzw. des Filtrattrockenrückstandes ist ein genormtes Verfahren.

Das Normverfahren erfaßt die volumenbezogene, nach einem festgelegten Filtrier- und Trocknungsverfahren zurückgebliebene Masse an gelösten Wasserinhaltsstoffen, soweit sie unter den Bedingungen dieses Verfahrens

nicht flüchtig sind. Der Filtrat-trockenrückstand wird auf das Volumen der eingesetzten filtrierten Wasserprobe bezogen und in mg/l angegeben.

In den USA bezeichnet man eine vergleichbare Meßgröße mit "Total Dissolved Solids" (TDS).

Die Bestimmung des Filtrat-trockenrückstandes (Abdampf-rückstandes) ist stets mit einem großen Arbeits- und Zeitaufwand verbunden. Als praktisches und sehr schnelles Alternativverfahren zu der oben angegebenen gravimetrischen Meßmethode eignet sich das konduktometrische Bestimmungsverfahren.

Bei der konduktometrischen Messung berechnet das Meßgerät den Filtrat-trockenrückstand (Abdampf-rückstand) aus der elektrischen Leitfähigkeit der Meßlösung. Für die Umrechnung genügt ein einfacher Multiplikationsfaktor f zwischen 0,5 und 1,0. Der genaue Faktor hängt von der Zusammensetzung des zu untersuchenden Wassers ab und muß für jeden Wassertyp bestimmt werden.

4.5.11 Messung in sehr kleinen Probemengen

Für die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit in sehr kleinen Probemengen bietet WTW eine themostatisierbare Miniatur-Leitfähigkeits-Meßzelle an. Die Zelle ist für den Durchflußbetrieb und die Einzelmessung gleichermaßen geeignet. Definierte, probencharakteristische Meßwerte werden sowohl in ruhendem wie auch in strömendem Medium ab 20 Mikroliter Probevolumen erhalten. Die notwendigerweise kleinen Abmessungen der beiden Stift-Elektroden bewirken allerdings insbesondere bei hohen Leitfähigkeiten eine starke Zellpolarisation: Im Gegensatz zu den herkömmlichen Platten- oder Ring-Elektroden wird aus diesem Grunde mit solchen Mikroelektroden eine zu niedrige Leitfähigkeit ermittelt. Verbindet man jedoch den Miniatur-Sensor mit einem Mikroprozessor-Hochleistungs-Konduktometer, so kann die unvermeidbare Zellpolarisation des Miniatur-Sensors exakt kompensiert werden. Das programmierte Mikroprozessor-Gerät zeigt auch in diesem Fall die wahre Leitfähigkeit des untersuchten Mediums an.

Viele zum Beispiel in der Chromatographie verwendete Elektrolyte weisen hinsichtlich ihres Polarisationsverhaltens gegenüber dem Miniatur-Sensor weitgehend kollektive Eigenschaften auf, so daß für einen großen Anwendungsbereich der Sensor nur in einem typischen Medium kalibriert werden muß.

Basis der Polarisationskompensation ist die Fähigkeit eines Mikroprozessor-Hochleistungs-Konduktometers, nichtlineare Zusammenhänge auswerten zu können. Daher ist es einem solchen Gerät möglich - auch bei Verwendung

der Miniaturzelle - das Leitfähigkeitssignal in eine Konzentrationsangabe umzuwandeln, wenn die notwendigen Randbedingungen eingehalten sind.

Selbstverständlich gestattet es ein derartiges Gerät, die Zellenkonstante des Miniatur-Sensors zu kontrollieren und die Polarisationskoeffizienten für jedes beliebige Fluid individuell zu bestimmen.

5 Auswahl von Leitfähigkeitsmeßeinrichtungen

Die nun im folgenden gegebenen Hinweise beziehen sich im wesentlichen auf Messungen im Labor, da die Anforderungen der stationären Betriebsmeßtechnik in jedem Einzelfall detailliert abgeklärt werden müssen. Nachfolgend eine Wegleitung zur Auswahl.

5.1 Auswahl von Meßgeräten

Grundsätzlich kann man wählen zwischen Mikroprozessor-Konduktometern und konventionellen Leitfähigkeitsmeßgeräten. Die konventionellen Geräte erfordern die Betätigung mehrerer Einstellelemente des Gerätes zur Kalibrierung, Messung und Temperaturkompensation. Bei Mikroprozessor-Geräten erfolgt diese Einstellung auf Tastendruck. Diese Geräte haben gegenüber den konventionellen Meßeinrichtungen in der Regel einen erheblich erweiterten Anwendungsbereich. Ansonsten unterscheiden sich die verschiedenen Gerätetypen in der Auflösung der digitalen Anzeige und der Genauigkeit des Meßwertes. Sie unterscheiden sich auch darin, ob ein Schreiberanschluß oder ein Temperaturfühleranschluß vorhanden ist, ob der Temperaturkoeffizient, die Zellenkonstante oder die Bezugstemperatur frei wählbar sind oder nicht.

Nach anderen Gesichtspunkten kann man wählen zwischen einfachen Präzisions-Taschengeräten, wetterfesten und robusten Feldmeßgeräten, kostengünstigen Laborgeräten und Hochleistungs-Leitfähigkeitsanalysatoren.

5.2 Auswahl von Meßzellen

Die Auswahl der geeigneten Meßzelle hängt primär von dem zu erwartenden Leitfähigkeitswert ab. Niedrige Leitfähigkeiten erfordern andere Meßzellen als hohe. Mit welchen Leitfähigkeitswerten man in welchem wäßrigen Medium zu rechnen hat, geht aus der folgenden Graphik hervor; der Tabelle 8 kann man einige konkrete Zahlenwerte entnehmen.

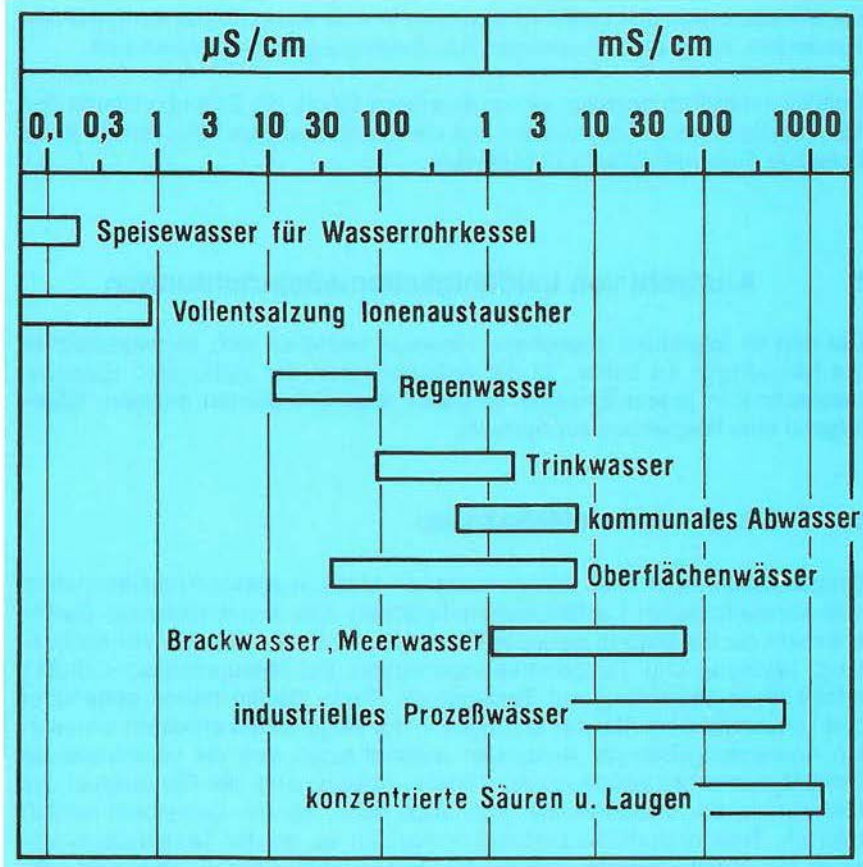


Abb. 16: Leitfähigkeitsbereiche verschiedener Wässer und wäßriger Lösungen

Tab. 8: Ausgewählte Leitfähigkeitswerte

Reinstwasser		
	10°C	0,0285 $\mu\text{S/cm}$
	18°C	0,0441 $\mu\text{S/cm}$
	25°C	0,0548 $\mu\text{S/cm}$
gewöhnliches destilliertes Wasser	20°C	0,5 ... 5 $\mu\text{S/cm}$
Regenwasser		
Koblenz	20°C	65 ... 100 $\mu\text{S/cm}$
Hall in Tirol	20°C	35 ... 70 $\mu\text{S/cm}$
Flußwasser		
Rhein km 90,7	20°C	292 $\mu\text{S/cm}$
km 590,3	20°C	631 $\mu\text{S/cm}$
km 865	20°C	745 $\mu\text{S/cm}$
Isar (Sylvenstein, Winter)	20°C	320 $\mu\text{S/cm}$
Vollentsalzungsanlage (Beispiel)		
nach Regeneration	18°C	0,06 $\mu\text{S/cm}$
50 % Erschöpfung	18°C	< 0,1 $\mu\text{S/cm}$
70 % Erschöpfung	18°C	< 1 $\mu\text{S/cm}$
90 % Erschöpfung	18°C	< 10 $\mu\text{S/cm}$
Wasser für analytische Zwecke nach DIN ISO 3696		
Qualität 1	25°C	maximal 0,1* $\mu\text{S/cm}$
Qualität 2	25°C	maximal 1* $\mu\text{S/cm}$
Qualität 3	25°C	maximal 5 $\mu\text{S/cm}$
* frisch hergestellt		
Seewasser		
Walchensee, 30 m Tiefe	20°C	250 $\mu\text{S/cm}$
Bodensee, 250 m Tiefe	20°C	300 $\mu\text{S/cm}$
Vierwaldstätter See, 0 m	20°C	205 $\mu\text{S/cm}$
Meerwasser		
Mittelwert	27°C	42 mS/cm
Persischer Golf	20°C	72 mS/cm
Trinkwasser		
Durchschnittswerte	20°C	100 ... 1000 $\mu\text{S/cm}$
Münchener Leitungswasser	20°C	450 $\mu\text{S/cm}$
Grenzwert nach Trinkwasser- verordnung	(20°C)	2000 $\mu\text{S/cm}$

In Tabelle 9 sind für die gängigen Leitfähigkeitsmeßzellen die empfohlenen Meßbereiche angegeben.

Tab. 9: Zellenkonstanten und Meßbereiche von Leitfähigkeitsmeßzellen

LF Meßzelle	Zellenkonstante in cm^{-1}	Elektrode (Elektrodenzahl)	Meßbereich
LTA 10	ca. 10	Platin, platinisiert (2)	10 $\mu\text{S/cm}$ bis 1000 mS/cm
LTA 1	ca. 1	Platin, platinisiert (2)	10 $\mu\text{S/cm}$ bis 50 mS/cm
LTA 0,1	ca. 0,1	Platin, platinisiert (2)	1 $\mu\text{S/cm}$ bis 1 mS/cm
TetraCon 96	ca. 0,6	Kunstkohle (4)	1 $\mu\text{S/cm}$ bis 1000 mS/cm
TetraCon L	ca. 1	Platin, blank (4)	1 $\mu\text{S/cm}$ bis 1000 mS/cm
TetraCon DU	ca. 0,8	Kunstkohle (4)	1 $\mu\text{S/cm}$ bis 1000 mS/cm
LDM/S	ca. 8	Platin, platinisiert (2)	100 $\mu\text{S/cm}$ bis 50 mS/cm
LR 01/T	ca. 0,1	Edelstahl (2)	0,01 $\mu\text{S/cm}$ bis 100 $\mu\text{S/cm}$
LR 001/T	ca. 0,01	Edelstahl (2)	0,001 $\mu\text{S/cm}$ bis 10 $\mu\text{S/cm}$

Neben dem Meßbereichsumfang sind weitere wichtige Eigenschaften der Meßzellen zu berücksichtigen:

- mechanische Reinigungsmöglichkeit;
- zeitliche Konstanz der Kennlinie;
- Verschleppung von Verunreinigungen;
- integrierter Temperaturfühler;
- Durchflußmessung;
- Bruchfestigkeit;
- Korrosionsbeständigkeit;
- Temperaturengleich zwischen Probe und Meßzelle.

Tabelle 10 gibt Auskunft, welche dieser Eigenschaften für welche Meßzelle zutrifft.

Tab. 10: Eigenschaften von Leitfähigkeitsmeßzellen

Meßzelle	mechanische Reinigungs- möglichkeit	zeitliche Kon- stanz der Kennlinie	Verschleppung von Verunrei- nungen	integrierter Temperatur- fühler	einsetzbar als Durchflußzelle	Bruch- festigkeit	Temperaturaus- gleich zwischen Probe und Meß- zelle	Korrosions- beständig- keit
LTA 10	nein	mäßig	stark	nein	nein	nein	mäßig	ja
LTA 1	nein	mäßig	stark	nein	nein	nein	mäßig	ja
LTA 0,1	nein	mäßig	stark	nein	nein	nein	mäßig	ja
TetraCon 96	ja	sehr hoch	mäßig	ja	nein	ja	irrelevant	ja
TetraCon L	ja	sehr hoch	gering	ja	nein	nein	irrelevant	ja
TetraCon DU	nein	sehr hoch	mäßig	ja	ja	ja	irrelevant	ja
LDM/S	nein	mäßig	stark	nein	ja	nein	mäßig	ja
LR 01/T	ja	gut	gering	ja	ja	ja	irrelevant	ja
LR 001/T	ja	gut	gering	ja	ja	ja	irrelevant	ja

NORMEN

DIN 38404 Teil 8 (9.1985): Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung. Physikalische und physikalisch-chemische Kenngrößen (Gruppe C). Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit (C 8)

DIN 53114 (9.1990): Papier, Pappe und Zellstoff; Bestimmung der Leitfähigkeit von wäßrigen Extrakten; ISO 6587: 1980 modifiziert

DIN 53779 (3.1979): Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit und des spezifischen elektrischen Widerstandes von wäßrigen Auszügen

DIN IEC 746 Teil 3 (1.1988): Angabe des Betriebsverhaltens von elektrochemischen Analysatoren; Elektrolytische Leitfähigkeit (Identisch mit IEC 746-3 Ausgabe 1985)

DIN ISO 3696 (6.1991): Wasser für analytische Zwecke, Anforderungen und Prüfungen (Identisch mit ISO 3696: 1987)

DIN VDE 0303 Teil 33 (4.1991): Prüfung von Isolierstoffen; Prüfverfahren zur Bestimmung ionischer Verunreinigungen in Elektroisolierstoffen durch flüssige Auszüge. Identisch mit IEC 589: 1977 (Stand: 1978)

ISO 7888 (5.1985): Water quality - Determination of electrical conductivity

Stichwortverzeichnis

Abdampfdruckstand	49; 50
Abwasserbehandlungsanlagen	41
Anionenchromatographie	48
Äquivalentkonzentration	9; 21; 22; 23; 46
Äquivalentleitfähigkeit	9; 22; 23
Betriebskontrolle	39
Blutwäsche	39
Böden	47
Dissoziationsgrad	9; 26
Ersatzschaltbild	30; 31
Fleischbeschaffenheit	42
Gasanalyse	49
Hansen-Connector	40
Honig	43; 44
Ionenäquivalentleitfähigkeit	9; 23; 24; 47
Kabelwiderstand	14
Kalibrierlösungen	18; 24
Kalibrierung	6; 7; 29; 51
Kohlenstoffdioxid	49
Konduktometer	12; 18; 19; 20; 30; 50
Kontinuierliche Messung	41
Konzentrationsbestimmungen	49
Konzentrationsmaße	3; 21
Kunstkohle	33; 36; 37; 54
Lebensmittel	42
Leitfähigkeitsangaben	22; 45
Leitfähigkeitstiteration	46
Leitwert	5; 6; 8; 15; 19; 20; 34; 42; 46
Löslichkeit	45
Lösungsmittel	26; 38; 49
Luftblasen	35
Massenkonzentration	21
Mastitis	43
Meerwasser	12; 53
Mehrstoffsysteme	40

Meßzellen	3; 6; 13; 15; 17; 18; 37; 48; 51; 54
Mikroorganismen	47
Miniatur-Leitfähigkeits-Meßzelle	50
Molalität	22
Natürliche Wässer	25
Nickel	14
Oberflächenwässer	48
parts per million	21
Platin	32; 33; 36; 54
Platinierung	14; 33; 34
Polarisation	13; 33
Polarisationswiderstand	30; 31; 32
Porosität	49
Referenztemperatur	11; 12; 20; 28; 36; 41; 42
Reinheitskontrolle	37; 38
Reinstwässer	27
Salinität	28; 29
Salzgehalt	43; 47
Schnittstelle	20
Stahl	13; 14; 33
Stoffmengenkonzentration	21; 27
Stromleitung	8
Temperatur	9; 11; 20; 24; 25; 26; 28; 29; 36
Temperaturkoeffizient	12; 19; 36; 41; 51
Temperaturkompensation	11; 12; 19; 20; 25; 34; 51
Titration	46; 47
Total Dissolved Solids	50
Verseifungsgeschwindigkeit	45
Vier-Elektroden-Meßzellen	3
Vier-Leiter-Meßtechnik	14
Wassergehalt	48
Weinasche	43
Zellenkonstante	33; 34; 51
Zucker	44
Zwei-Elektroden-Meßzellen	13; 15

Werk: WTW Wissenschaftlich-Technische Werkstätten GmbH
D-82362 Weilheim i. OB, Dr.-Karl-Slevogt-Str. 1
☎ (08 81) 1 83-0, Fax (08 81) 6 25 39

Bei Rückfragen wenden Sie sich bitte an die technischen Kundenberater im Hause WTW bzw. die technischen Außendienst-Mitarbeiter unserer WTW-Büros.

WTW-Büros:

04720 Ziegra-Knobelsdorf, Andreas Pelz
Waldheimer Straße 5
☎ (03 43 27) 9 11 64

65468 Trebur, Uwe Hartmann
Tanusstraße 8
☎ (06 1 47) 70 16

06246 Bad Lauchstädt, Dr. W. Erbe
Ehrlichweg 15
☎ (03 46 35) 2 14 70

67482 Venningen, Alexander Ploss
Im Tränkweg 13
☎ (0 63 23) 78 55

14532 Kleinmachnow, H.-J. Mitterlechner
Promenadenweg 103
☎ (03 32 03) 7 03 93

71069 Sindelfingen, H. Jagusch
Haigerlocher Straße 15
☎ (0 70 31) 67 47 08

21077 Hamburg, Lorenz Lorenzen
Scharfsche Schlucht 1A
☎ (0 40) 7 60 92 66

82362 Weilheim, Georg Schöttl
Römerstraße 12
☎ (08 81) 9 09 68 84

30453 Hannover, Marco Riemer
Negenstraße 10 B
☎ (05 11) 4 84 06 00

89160 Dornstadt, Frank Busch
In den Rosenäckern 15
☎ (0 73 48) 2 39 20

46537 Dinslaken, Axel Kluge
Friedrich-Hebbel-Straße 31
☎ (0 20 64) 7 28 28

90537 Feucht, Helmut Hopp
Unterer Zeidlerweg 4
☎ (0 91 28) 44 09

53557 Bad Hönningen, Rudolf P. Weiler
Markenweg 57
☎ (0 26 35) 34 30

58239 Schwerte, Ullrich Duckstein
Weidenweg 7
☎ (0 23 04) 6 79 49

Österreich: 1110 Wien, WTW Meß- und Analysengeräte Gesellschaft mbH
Simmeringer Hauptstraße 113,
☎ (02 22) 7 49 10 62, 7 49 10 63, Fax (02 22) 7 49 12 86

LF



Wissenschaftlich-Technische Werkstätten GmbH

Dr.-Karl-Slevogt-Str. 1 · D-82362 Weilheim

Telefon 08 81/183-0 · Telefax 08 81/6 25 39

E-Mail Info@WTW.com

Internet <http://www.WTW.com>