

Grundlagen der elektrolytischen Leitfähigkeitsmessung



Die elektrolytische Leitfähigkeit ist eine der wichtigsten analytischen Größen. Über die Messgröße können beispielsweise leitfähige Flüssigkeiten detektiert, Verunreinigungen erkannt und Konzentrationen von Säuren, Laugen und Salzlösungen bestimmt werden. JUMO liefert Messsysteme nach dem konduktiven und dem induktiven Messprinzip.

Eine konduktive Messkette besteht immer aus einer Messzelle und einem Messumformer (Abb.1).

Bei Medien mit kleineren Leitfähigkeiten (Reinstwasser, Reinwasser, Quellwasser etc.) wird i. d. R. das konduktive Messprinzip eingesetzt.

Eine konduktive Leitfähigkeitsmesszelle kann man sich als zwei Platten vorstellen, zwischen welchen die Leitfähigkeit einer Flüssigkeit gemessen wird. An die beiden Platten wird eine Wechselspannung angelegt. Je größer der fließende Strom ist, umso größer ist der Leitwert zwischen den beiden Platten:

$$\text{Leitwert} = \frac{\text{Strom}}{\text{Spannung}} \text{ [Siemens]}$$

Der Leitwert ist der Kehrwert des ohmschen Widerstandes. Im Leitwert stecken jedoch, abhängig von Plattenabstand und -fläche, messzellenspezifische Größen. Um ausschließlich stoff- oder elek-

trolytspezifische Eigenschaften zu vergleichen, verwendet man die (spezifische) Leitfähigkeit, d. h. den Kehrwert des spezifischen Widerstands. Stellen wir uns vor, der gemessene Leitwert sei 0,002 S (Siemens), dies entspricht 500 Ohm. Die Messung des Leitwertes wird häufig mit Zellen durchgeführt, welche folgendes Verhältnis besitzen: Abstand der Platten/Fläche der Platten: 1 cm / 1 cm² (Abb. 2, oben):

Der Leitwert von 0,002 Siemens ergibt sich im Beispiel über eine Strecke von einem cm und einer Fläche von einem cm². Der zugehörige Messumformer berechnet die Leitfähigkeit aus:

$$\text{Leitwert} \times 1 \text{ cm} / 1 \text{ cm}^2; \text{ im Beispiel: } 0,002 \text{ S} \times 1 \text{ cm} / 1 \text{ cm}^2 = 0,002 \text{ S/cm}$$

Wird die Leitfähigkeit nicht mit der „Einheitszelle“ (Abstand der Platten/Fläche der Platten: 1 cm / 1 cm²) gemessen, muss der Messumformer mit einem

Abb. 1: Messkette mit konduktiver Leitfähigkeitsmesszelle und Messumformer JUMO AQUIS 500

Korrekturfaktor arbeiten, dieser wird als Zellenkonstante (K) bezeichnet.

Bei der gleichen Flüssigkeit und einer Zelle mit $K = 4$ (Abb. 2, Mitte) würde der Messumformer 0,0005 S messen und $0,0005 \text{ S} \times 4 \text{ cm/cm}^2 = 0,002 \text{ S/cm}$ berechnen. Zellen mit großen Konstanten kommen bei Flüssigkeiten mit höherer Leitfähigkeit zum Einsatz.

Bei Messung mit einer Messzelle und einer Konstante von $K = 0,5$ würde der Messumformer 0,004 S messen und $0,004 \text{ S} \times 0,5 \text{ cm/cm}^2 = 0,002 \text{ S/cm}$ berechnen. (Abb. 2, unten). Messzellen mit kleinen Zellenkonstanten kommen bei Flüssigkeiten mit geringerer Leitfähigkeit zum Einsatz.

Die Zellenkonstanten liegen für das konduktive Prinzip typisch im Bereich von $K = 0,01$ (z. B. Messung in Reinstwasser, Leitfähigkeit 10... 20 $\mu\text{S/cm}$) bis $K = 10$ (z. B. Messung in Säuren/Laugen bei geringen Konzentrationen, Leitfähigkeit 10... 100 mS/cm).

Typische Abstufungen sind $K = 0,01$; $K = 0,1$; $K = 1,0$; $K = 3,0$ und $K = 10,0$.

Die Zellenkonstante K ist häufig auf den Zellen angegeben und muss bei der Konfiguration von Messumformern definiert werden.

Die auf dem Messumformer angegebene Zellenkonstante kann fertigungsbedingt schwanken, auch haben Beläge auf der Zelle Einfluss auf die Konstante. Aus diesem Grund wird durch Kalibrierung ein Korrekturfaktor bestimmt, die relative Zellenkonstante. Beispiel: Auf der Messzelle ist eine Zellenkonstante von $K = 1,0$ angegeben, diese wird am Messumformer definiert (siehe Abb. 3). In den Konfigurationsprogrammen der Messumformer wird die Messzelle unter „Sensor- und Mediumseigenschaften“ kalibriert. Nach Start der Kalibrierung (Ermittlung der relativen Zellenkonstanten) wird der Bediener aufgefordert, die Leitfähigkeitsmesszelle in eine Flüssigkeit mit bekannter Leitfähigkeit (Kalibrierlösung) einzutauchen.

Bei der Kalibrierlösung ist die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Temperatur zu beachten. Im Beispiel beträgt die Leitfähigkeit $1,413 \text{ mS/cm}$ bei 25°C , auf welche die Lösung temperiert wurde.



Messzelle in einer Kalibrierlösung

Nach dem Eintauchen der Messzelle in die Kalibrierflüssigkeit und Angabe der Leitfähigkeit im Konfigurationsprogramm wird die relative Zellenkonstante bestimmt.

Im Beispiel wurde die relative Zellenkonstante zu $105,4\%$ bestimmt. Der Messumformer arbeitet im Beispiel mit einer Zellenkonstanten von

$$1(K) \times 1,054 = 1,054$$

Die Messkette ist nun abgeglichen.

Hierbei ist jedoch noch nicht berücksichtigt, dass die Leitfähigkeit von Flüssigkeiten ebenfalls temperaturabhängig ist. In Abb. 5 steigt die Leitfähigkeit linear mit der Temperatur, was in der Praxis meist der Fall ist. Um Messungen bei unterschiedlichen Temperaturen vergleichen zu können, wird die Leitfähigkeit auf eine Bezugstemperatur (meist 25°C) zurückgerechnet. Beträgt die Temperatur des Mediums beispielsweise 40°C ist nicht die tatsächliche Leitfähigkeit von $0,52 \text{ mS/cm}$ interessant, sondern die Leitfähigkeit über welche die Flüssigkeit bei 25°C verfügen würde ($0,4 \text{ mS/cm}$). Die auf die Bezugstemperatur zurückgerechnete Leitfähigkeit wird als kompensierte Leitfähigkeit bezeichnet.

Aus den Erklärungen wird ersichtlich, dass für die Bestimmung der kompensierten Leitfähigkeit die Temperatur der Messlösung vorliegen muss. Aus diesem Grund verfügen die Messzellen meist über einen Temperatursensor (z. B. Pt 100 oder Pt 1000), dessen Signal in die Berechnung des Messumformers eingeht. Wird das Medium erwärmt, steigt die Leitfähigkeit an (unkompensierte Leitfähigkeit). Die Leitfähigkeit

Beispiele

Fläche = 1 cm^2 , Abstand = 1 cm : $K = 1$

Fläche = $0,25 \text{ cm}^2$, Abstand = 1 cm : $K = 4$

Fläche = 1 cm^2 , Abstand = $0,5 \text{ cm}$: $K = 0,5$

Abb. 2: Leitfähigkeitsmesszellen mit unterschiedlichen Zellenkonstanten (schematisch)

ecoTRANS Lf 03

Die Kalibrierung der relativen Zellenkonstante war erfolgreich!

Relative Zellenkonstante:
 Alter Wert: 100,0 %
 Neuer Wert: 105,4 %

Empfohlener Bereich: 80 ... 120 %

Wollen Sie die neue Zellenkonstante speichern?

Ja Nein

Abb. 4: Messzelle in einer Kalibrierlösung

Messbereich und Einheit

Einheit Leitwert: UNIT.C μS bzw. mS / cm

Messbereich / Zellenkonstante: RANGE

Einheit Temperatur: UNIT.T

Range 7:	0 ... 200 $\mu\text{S} / \text{cm}$	$K = 0,1$
Range 8:	0 ... 1000 $\mu\text{S} / \text{cm}$	$K = 0,1$
Range 9:	0 ... 500 $\mu\text{S} / \text{cm}$	$K = 1,0$
Range 10:	0 ... 1000 $\mu\text{S} / \text{cm}$	$K = 1,0$
Range 11:	0 ... 2 mS / cm	$K = 1,0$
Range 12:	0 ... 10 mS / cm	$K = 1,0$
Range 13:	0 ... 20 mS / cm	$K = 1,0$
Range 14:	0 ... 100 mS / cm	$K = 1,0$

Abb. 3: Messzelle und deren Einstellungen im Konfigurationsprogramm eines Messumformers

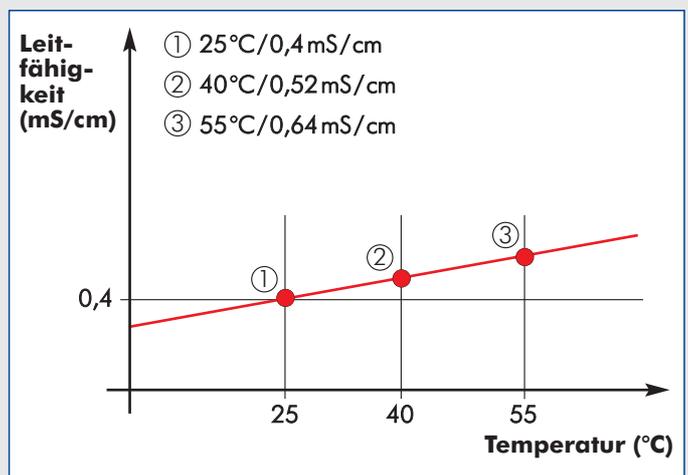
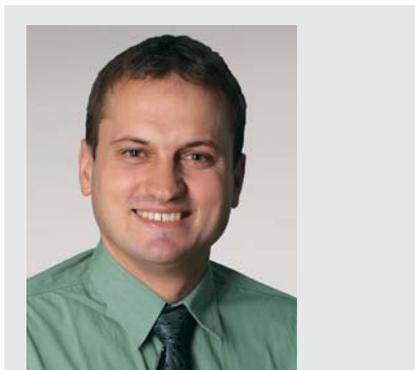


Abb. 5: Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit

higkeit, bezogen auf 25°C, wird jedoch über die Temperatur konstant bleiben (kompensierte Leitfähigkeit). Um die Leitfähigkeit bei 25°C berechnen zu können, reicht dem Messumformer die Angabe, wie sich die Leitfähigkeit bei Temperaturwechsel verändert. Im Beispiel in Abb. 6 ändert sich die Leitfähigkeit um 0,24 mS/cm bei einer Temperaturänderung von 30 K. Die relative Änderung beträgt $0,24/0,4 = 60\%$. Die Änderung pro Kelvin ergibt sich aus $60\%/30K = 2\%/K$. Die Leitfähigkeit steigt mit jedem Kelvin Temperaturzunahme um 2% (ausgehend von 25°C). Liegt der Temperaturkoeffizient für die Flüssigkeit vor, kann der Messumformer für jede Temperatur die kompensierte Leitfähigkeit ermitteln. Der Temperaturkoeffizient der zu messenden Lösung kann ebenfalls durch Kalibrierung ermittelt werden. Nacheinander wird hierfür die unkompensierte Leitfähigkeit bei Bezugstemperatur und Betriebstemperatur bestimmt. Wird mit der Bezugstemperatur gestartet, ist die Flüssigkeit auf 25°C zu temperieren. Die Reaktionszeit des Temperaturfühlers ist hierbei unbedingt zu beachten.

Die Messlösung ist auf Betriebstemperatur zu temperieren (im Beispiel 55°C). Der Temperaturkoeffizient wurde mit 2,0%/K bestimmt, die Messkette kann



Der Autor
Dipl.-Ing. Manfred Schleicher ist Schulungsleiter und Trainer

ab sofort die kompensierte Leitfähigkeit der Messlösung über den gesamten Temperaturbereich bestimmen. Meist wird die Leitfähigkeit für eine Art von Lösung bestimmt, in diesen Fällen wird der Temperaturkoeffizient nur einmal bestimmt. Ist der Koeffizient der Lösung bekannt, kann dieser auch manuell am Messumformer eingegeben werden. Hinsichtlich der relativen

Zellenkonstanten ist zu beachten, dass Beläge auf der Zelle das Messergebnis verfälschen und somit die relative Zellenkonstante beeinflussen. Die regelmäßige Kontrolle und Reinigung der Messzelle ist somit unerlässlich. Die regelmäßige Kalibrierung der relativen Zellenkonstanten ist empfehlenswert. Weitere Hinweise zu diesem Thema gibt das Fachbuch „Analysenmesstechnik“. Als kostenfreies PDF-Dokument steht dieses unter <http://literatur.jumo.info> zur Verfügung. Dieser Beitrag bezieht sich auf das konduktive Messverfahren mit 2-Elektroden-Messzellen. Die Sensorik ist weiterhin als 4-Elektroden-System erhältlich. 4-Elektroden-Messzellen zeichnen sich durch verbesserte Verschmutzungsunempfindlichkeit und Unabhängigkeit von der Kabellänge aus. Noch verschmutzungsunempfindlicher ist das induktive Messverfahren, welches bei größeren Leitfähigkeiten (max. 2000 mS/cm) zum Einsatz kommt.

Weitere Info:

Internet: <http://JI51-20.jumo.info>

Tel.: +49 661 6003-396

E-Mail: manfred.schleicher@jumo.net

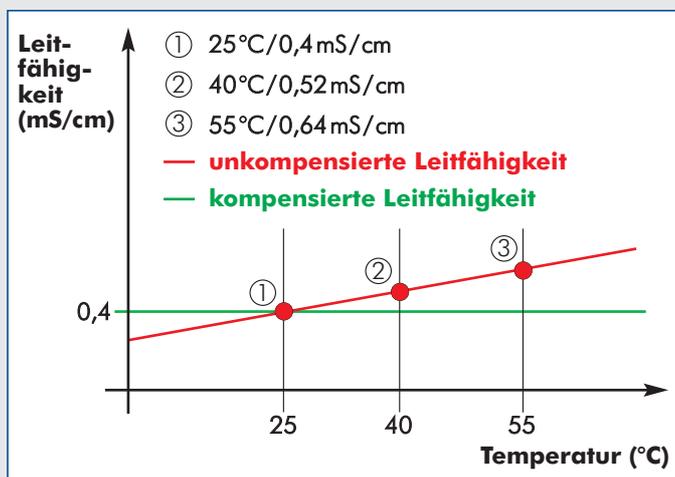


Abb. 6: kompensierte und unkompensierte Leitfähigkeit

Datum	Zeit	Name	Wert	
1	28.1.2009	13:23:01	Messwert kompensiert	0.40 mS / cm
2	28.1.2009	13:23:01	Temperatur	25.02 °C / 77.04 °F
3	28.1.2009	13:23:01	Messwert unkompensiert	0.40 mS / cm
4	28.1.2009	13:23:01	Kalibriertimer (Count-Down)	0 Tage (inaktiv)
5	28.1.2009	13:23:01	Fehlerstatus	OK
6	28.1.2009	13:23:01	Gerätesoftware-Version	189.02.03
7	28.1.2009	13:23:01	Fertigungsnummer	0108254301007040002

Abb. 7: Temperierung auf Bezugstemperatur (Anzeige im Messumformer-Konfigurationsprogramm)

Abb. 8: Temperierung auf Betriebstemperatur