

## **Einfluss der Temperatur auf die elektrische Leitfähigkeit verdünnter, wässriger Lösungen**

Von Heinz Wagner

**SONDERDRUCK**

# *AMI Inspectors - Portable Inspection Equipment for: Resistivity, Dissolved Oxygen, pH and Specific Conductivity*



## *Features*

- *Battery-powered instrument for stand-alone operation.*
- *Equipped with hyperterminal interface for logger download and sample flow monitoring device.*
- *Available for the parameters: Resistivity, Dissolved Oxygen, pH, and Specific Conductivity.*
- *Optional: Quality certificate for quality assurance of process analyzers.*
- *Step-by-step instruction manual as a Standard Operating Procedure (SOP).*
- *Including carrying case.*
- *Ready to use.*

*For more information, please contact:*

[sales@swan.ch](mailto:sales@swan.ch) or  
[www.swan.ch](http://www.swan.ch)

*swan*  
ANALYTICAL INSTRUMENTS

# Einfluss der Temperatur auf die elektrische Leitfähigkeit verdünnter, wässriger Lösungen

Heinz Wagner

## Abstract

### *Influence of temperature on electrical conductivity of diluted aqueous solutions*

*Electrical conductivity of a dilute aqueous solution is a measure of the total amount of ionic solutes that are present. As a sum parameter it provides the evaluation of the quality of boiler feedwater, purity of steam and condensate.*

*As conductivity values are dependent on temperature, the measured values are converted to the reference temperature of 25 °C according to the physical-chemical laws of electric conductivity.*

*The conductivity depends on the type of ion, the concentration and temperature.*

*The temperature dependence of the ionic conductivity is basically determined by the inverse viscosity of water therefore it is of the same size for all the different ions. The dissociation constant of weak electrolytes varies only little in the temperature range from 25 to 50 °C and so the concentrations hardly change as well. As a consequence, the conversion to a different temperature can be approximated by an equation that is applicable to samples composed of any electrolytes.*

*Conductivity diagrams for different chemical components (H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, NaCl, CO<sub>2</sub>, HCl) and mixtures thereof (HCl and CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> and NaCl, NH<sub>3</sub> and CO<sub>2</sub>) illustrate this characteristic property.*

## Einleitung

Die elektrische Leitfähigkeit ist ein Maß für die Summe aller ionisch vorliegenden Substanzen (Salze, Säuren, Laugen und einige organische Substanzen) in Flüssigkeiten. Als Summenparameter dient sie zur Beurteilung der Qualität des Kesselspeisewassers, der Dampfreinheit und des Kondensats.

Um einen sicheren und schadenfreien Betrieb zu gewährleisten, müssen Grenzwerte eingehalten werden. Für unterschiedliche Messstellen des Wasser-Dampf-Kreislaufs (Speisewasser, Boiler, Dampf, Kondensat etc.) und für bestimmte Betriebszustände (Anfahren, Normalbetrieb) werden Normalbetriebswerte sowie Aktionsschwellenwerte definiert.

Da Leitfähigkeitswerte temperaturabhängig sind, werden die Grenzwerte für Standardbedingungen bei 25 °C und 1 atm festgelegt. Deshalb wird möglichst nahe an der Referenztemperatur von 25 °C gemessen. Eine Thermostatisierung auf 25 °C ist aber teuer und erfordert oft einen zusätzlichen, geregelten Kühlkreislauf.

In der Praxis wird der gemessene Leitfähigkeitswert rechnerisch unter Einbezug der mitgemessenen Proben temperatur auf eine Referenztemperatur von 25 °C umgerechnet. Die Meinungen über die Brauchbarkeit solcher Berechnungen gehen auseinander.

Im Folgenden werden die physikalisch-chemischen Grundlagen der elektrischen Leitfähigkeit erläutert. Modellrechnungen für unterschiedliche, gelöste chemische Stoffe werden präsentiert. Anhand dieser Beispiele wird diskutiert, in welchen Bereichen solche Umrechnungen funktionieren und wie genau die Resultate sind.

## Elektrische Leitfähigkeit von Elektrolytlösungen

Wird zwischen zwei Elektroden in einer Elektrolytlösung eine Spannung  $V$  angelegt, so entsteht ein elektrisches Feld, das auf die geladenen Ionen eine Kraft ausübt: Die positiv geladenen Kationen bewegen sich in Richtung negativer Elektrode (Kathode) und die negativ geladenen Anionen zur positiven Elektrode (Anode). An den Elektroden werden die Ionen durch Aufnahme bzw. Abgabe von Elektronen entla-

den; es fließt somit ein Strom  $I$  durch diesen Kreis, und es gilt das Ohmsche Gesetz:  $V = I \cdot R$ . Vom gesamten Widerstand des Stromkreises  $R$  interessiert aber nur der Widerstand der Elektrolytlösung respektive ihre Leitfähigkeit  $1/R_{\text{electrolyte}}$ .

Da durch die gerichtete Wanderung der Ionen in der Umgebung der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt Raumladungen auftreten, ist der Potenzialverlauf in diesen Bereichen nicht linear (Polarisationseffekt). Um diesen Effekt zu minimieren, wird in der Praxis nicht mit Gleichstrom, sondern mit Wechselstrom gemessen. Außerdem wird oft mit zwei weiteren stromlosen Elektroden die Potentialdifferenz in einem inneren Bereich zwischen den stromführenden Elektroden gemessen, wo keine Raumladungen auftreten. In diesem Bereich fließt zwischen zwei parallelen Elektroden, mit den Flächen  $f$  im Abstand  $d$  und der Potentialdifferenz  $V$ , ein Strom  $I$ .

$$I = \kappa \frac{f}{d} V \quad (1)$$

Der Strom  $I$  ist umso größer, je größer die Elektrodenflächen  $f$  und die angelegte Spannung  $V$  sind, und er ist umso kleiner, je größer der Abstand  $d$  zwischen den Elektroden ist.

Die Proportionalitätskonstante  $\kappa$  ist die spezifische Leitfähigkeit der Elektrolytlösung, sie lässt sich aus den elektrischen Größen ( $I$  und  $V$ ) und den geometrischen Abmessungen ( $f$  und  $d$ ) der Leitfähigkeitszelle berechnen.

Die spezifische Leitfähigkeit  $\kappa$  beschreibt die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Probe und kann auch durch die Konzentrationen der gelösten Ionen und ihrer elektrochemischen Eigenschaften ausgedrückt werden

$$\kappa = \sum_i c_i Z_i \lambda_i \quad (2)$$

dabei bedeuten

- $c_i$  Konzentration des gelösten Ions  $i$
- $Z_i$  Absolutbetrag der Ladungszahl des Ions  $i$
- $\lambda_i$  Ionenäquivalentleitfähigkeit des Ions  $i$

Die Ionenäquivalentleitfähigkeit ist eine charakteristische Größe für jede Ionensorte. Experimentelle Daten zeigen, dass die Ionenäquivalentleitfähigkeiten nicht nur von der Ionensorte, sondern auch von der Konzentration und der Temperatur abhängen.

## Autor

Dr. Heinz Wagner  
SWAN Analytische Instrumente AG  
Hinwil/Schweiz

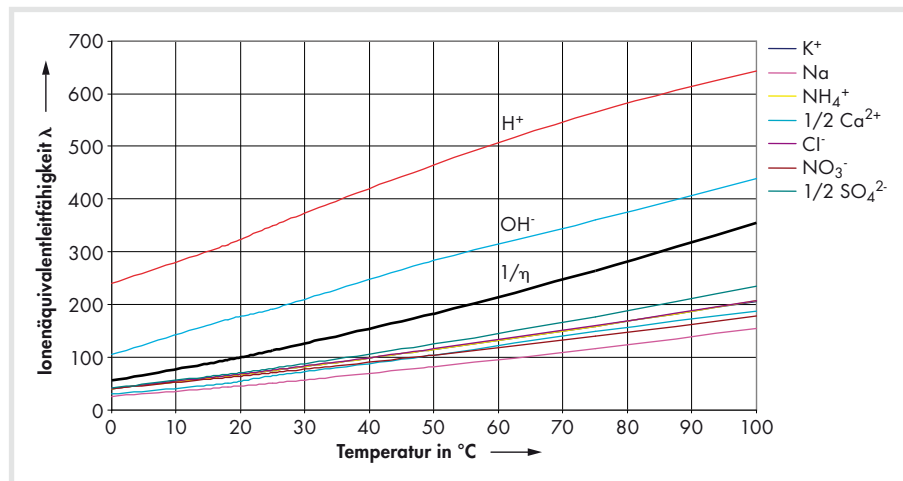


Bild 1. Temperaturabhängigkeit der Ionenäquivalentleitfähigkeit  $\lambda_0$  [cm<sup>2</sup>/Mol Ohm] und der reziproken Viskosität  $1/\eta$  [Poise] von Wasser.

### Abhängigkeit der Ionenäquivalentleitfähigkeit $\lambda$ von der Ionsorte

Das elektrische Feld  $E_x = \partial V / \partial x$  übt auf die Ionen mit Ladung  $Ze$  eine Kraft aus und beschleunigt sie. Dieser Kraft wirkt der Reibungswiderstand der Lösung entgegen, der proportional zur Wanderungsgeschwindigkeit  $v_x$  ist. Nach Stokes ist dieser Widerstand für Kugeln mit Radius  $a$  in einer Lösung mit Viskosität  $\eta$  gleich  $6\pi a \eta v_x$ . Im stationären Zustand sind die Kräfte gleich, und die Ionen wandern mit konstanter Geschwindigkeit in Richtung Elektrode

$$6\pi a \eta v_x = ZeE_x \quad (3)$$

Der Quotient  $u = v_x / E_x$  ist die feldstärkeunabhängige Ionenbeweglichkeit  $u$

$$u = \frac{Ze}{6\pi a \eta} \quad (4)$$

Die Ionenäquivalentleitfähigkeiten  $\lambda$  erhält man durch Multiplikation von  $u$  mit der Faradaykonstanten  $F$  (96.493 Coulomb/Mol)

$$\lambda = Fu \quad (5)$$

Die Ionenäquivalentleitfähigkeit nimmt mit der Ladungszahl zu und mit zunehmend größerem Radius und Viskosität ab. Die  $\lambda$ -Werte in der Tabelle 1 weichen von den erwarteten Werten aber teilweise ab; das kleinere  $\text{Li}^+$ -Ion leitet weniger gut als das voluminösere  $\text{NH}_4^+$ -Ion. Die Abweichungen rühren daher, dass  $a$  nicht der Ionenradius, sondern der Radius des solvatisierten Ions ist. Ein kleineres Ion oder ein stärker geladenes Ion kann aufgrund der Coulomb-Energie eine umfangreichere Solvathülle ausbilden als ein größeres Ion.

$\text{H}^+$  und  $\text{OH}^-$  leiten den Strom um ein Mehrfaches besser als die übrigen Ionen. Der Grund liegt darin, dass leicht ein  $\text{H}^+$  von einem  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Molekül auf ein (in Stromrichtung) benachbartes  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekül übertragen werden kann. Dabei wird die Ladung

vor allem von Elektronen der beteiligten Moleküle transportiert und weniger von ganzen  $\text{H}_3\text{O}^+$ - und  $\text{OH}^-$ -Ionen.

### Abhängigkeit der Ionenäquivalentleitfähigkeit $\lambda$ von der Temperatur

Nach der Stokesschen Gleichung ist  $\lambda = FZe / 6\pi a \eta$  umgekehrt proportional zur Viskosität  $\eta$  der Lösung. Aus dem Bild 1 ist zu ersehen, dass der Verlauf der Ionenäquivalentleitfähigkeit der reziproken Viskosität von Wasser weitgehend folgt. Diese Daten rechtfertigen die Beschreibung der stationären Ionenwanderung mit der Stokes-Gleichung, wonach die Temperaturabhängigkeit hauptsächlich durch die Viskosität der Lösung bestimmt ist.

### Abhängigkeit der Ionenäquivalentleitfähigkeit $\lambda$ von der Konzentration der gelösten Ionen

Wird ein einfacher Elektrolyt  $\text{AB}$  gelöst, zerfällt er zu einem Bruchteil  $\alpha$ , Dissoziationsgrad genannt, in Ionen  $\text{A}^{Z+}$  und  $\text{B}^{Z-}$

$$\text{AB} \rightarrow \text{A}^{Z+} + \text{B}^{Z-} \quad (6)$$

Starke Elektrolyte ( $\alpha = 1$ ) sind vollständig dissoziiert. Für schwache Elektrolyte ( $\alpha < 1$ ) hängt der Dissoziationsgrad gemäß dem Massenwirkungsgesetz von der Dissoziationskonstanten  $K_{\text{diss}}$  und der Konzentration ab

$$K_{\text{diss}} = \frac{[\text{A}^{Z+}] \cdot [\text{B}^{Z-}]}{[\text{AB}]} \quad (7)$$

$$= \frac{\{(c_0 \alpha) \cdot (c_0 \alpha)\}}{c_0 (1 - \alpha)} = \frac{c_0 \alpha^2}{1 - \alpha}$$

mit

$$c_0 \quad \text{total eingesetzte Konzentration an AB}$$

$$[\text{AB}] = c_0 (1 - \alpha) \quad \text{Konzentration gelöstes, undissoziiertes AB}$$

$$[\text{A}^{Z+}] = c_0 \alpha \quad \text{Konzentration der Ionen A}^{Z+}$$

$$[\text{B}^{Z-}] = c_0 \alpha$$

Konzentration der Ionen  $\text{B}^{Z-}$

Weil die Dissoziationskonstante  $K_{\text{diss}}$  und damit der Dissoziationsgrad  $\alpha$  temperaturabhängig sind, ändern sich auch die Konzentrationen schwacher Elektrolyte mit der Temperatur, was sich wiederum auf die Leitfähigkeit auswirkt!

Unter Berücksichtigung des Dissoziationsgrades lautet die Gleichung für die spezifische Leitfähigkeit

$$\kappa = c_0 \alpha \cdot Z^+ \cdot \lambda_{\text{A}^+} + c_0 \alpha \cdot Z^- \cdot \lambda_{\text{B}^-} \quad (8)$$

Weil die Lösung insgesamt elektrisch neutral ist, gilt  $Z^+ = Z^- \equiv n_e$ ;  $n_e$  wird elektrochemische Wertigkeit genannt.

Wird die spezifische Leitfähigkeit durch die Konzentration  $c_0$  und die elektrochemische Wertigkeit dividiert, ergibt sich die Äquivalentleitfähigkeit  $\Lambda$

$$\Lambda = \frac{\kappa}{c_0 n_e} = \alpha (\lambda_{\text{A}^+} + \lambda_{\text{B}^-}) \quad (9)$$

Wie die Beispiele im Bild 2 zeigen, ist die Äquivalentleitfähigkeit  $\Lambda$  keine unveränderliche Größe; sie nimmt mit zunehmender Konzentration  $c_0$  ab, und somit muss auch die Ionenäquivalentleitfähigkeit  $\lambda$  mit zunehmender Konzentration sinken.

Alle Elektrolyte, außer der Essigsäure  $\text{HAC}$ , sind stark, das heißt vollständig dissoziiert. Für die Essigsäure nimmt zusätzlich noch der Dissoziationsgrad  $\alpha$  mit der Konzentration stark ab.

Die Abnahme der Äquivalentleitfähigkeit mit zunehmender Konzentration ist vor allem auf die Behinderung der sich in entgegengesetzter Richtung bewegenden Ionen zurückzuführen. Mit zunehmender Konzentration nimmt der Abstand zwischen den entgegengesetzt geladenen Ionen ab, das führt zu stärkerer elektrostatischer Anziehung und zu stärkerer Stokesscher Reibung der Hydrathüllen.

Aus experimentellen Daten hat Kohlrausch empirisch das Wurzelgesetz für die Konzentrationsabhängigkeit der Äquivalentleitfähigkeit abgeleitet.

$$\Lambda = \Lambda_0 - k \cdot \sqrt{c} \quad (10)$$

$\Lambda_0$  ist die auf sehr große Verdünnung extrapolierte Äquivalentleitfähigkeit. Das Kohlrausch-Gesetz gilt bis zu einer Konzentration von  $\sim 10^{-2}$  Mol/l (vgl. Bild 2); es wurde später durch die Theorie der Elektrolyte von Debye, Hückel und Onsager bestätigt.

### Anwendung der Leitfähigkeitsmessung im Wasser-Dampf-Kreislauf

Zur Online-Überwachung der unterschiedlichen Anlagebereiche wird ständig Wasser respektive Dampf entnommen, druckent-

Tabelle 1. Ionenäquivalentleitfähigkeiten  $\lambda_0$  [cm<sup>2</sup>/Mol Ohm] (25 °C, in  $\text{H}_2\text{O}$ , sehr große Verdünnung).

$\text{Li}^+$	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{NH}_4^+$	$\frac{1}{2}\text{Ca}^{2+}$	$\text{H}^+$	$\text{OH}^-$	$\text{Cl}^-$	$\text{NO}_3^-$	$\text{HCO}_3^-$	$\frac{1}{2}\text{CO}_3^{2-}$	$\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}$
38,7	50,9	74,5	74,5	60	350	198	75,5	70,6	44,5	69,3	79



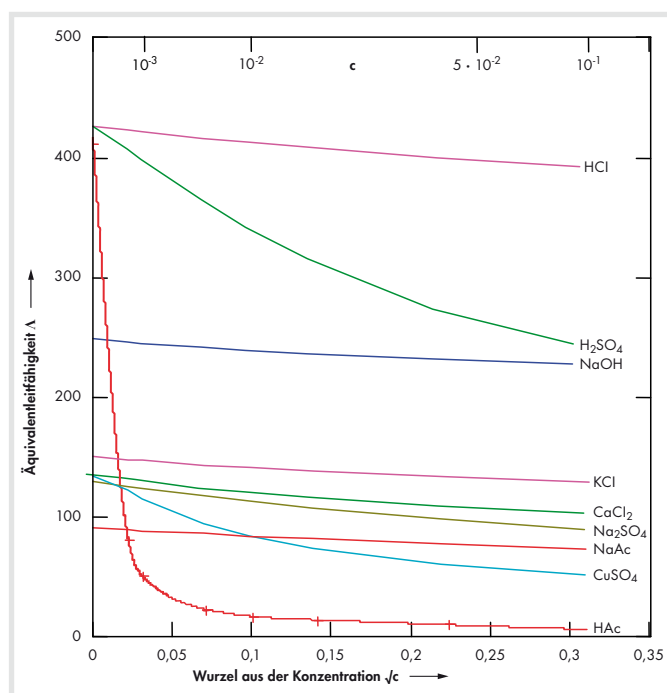


Bild 2. Abhängigkeit der Äquivalentleitfähigkeit [ $\text{cm}^2/\text{Mol Ohm}$ ] von der Wurzel aus der Konzentration  $\sqrt{c}[(\text{Mol/l})^{1/2}]$  bei 25 °C.

spannt, abgekühlt und anschließend als flüssige Probe analysiert.

Die elektrische Leitfähigkeit wird aber nicht nur direkt als spezifische Leitfähigkeit bestimmt, sondern auch als Säureleitfähigkeit. Dazu wird die Probe durch einen sauren Kationentauscher geleitet, der alle Kationen durch  $\text{H}^+$  ersetzt und die Anionen in die entsprechenden Säuren umwandelt. Flüchtige Säuren, wie  $\text{CO}_2$ , werden durch Aufkochen entfernt. Als Resultat wird die entgaste Säureleitfähigkeit gemessen. Die Tabelle 2 illustriert, welche Leitfähigkeitsarten an unterschiedlichen Probenahmestellen eines Wasser-Dampf-Kreislaufs gemessen werden.

Abhängig vom Anlagentyp und von der Betriebsart werden für die Proben Grenzwerte vorgegeben. Zusätzlich werden für Messwerte, die außerhalb des tolerierten Normalbereichs liegen, Aktionslevels definiert, die spezifische Korrekturmaßnahmen erfordern.

Im Kapitel „Elektrische Leitfähigkeit von Elektrolytlösungen“ wurde gezeigt, dass die spezifische Leitfähigkeit aus stoffspezifischen Daten ( $\lambda$ ,  $K_{\text{diss}}$ ), den Ionenkonzentrationen und der Temperatur berechnet werden kann. Umgekehrt kann aber aus einem Leitfähigkeitswert im Allgemeinen weder auf die chemische Zusammensetzung der

Probe, noch auf die Konzentrationen geschlossen werden. Ein solcher Rückschluss ist nur dann möglich, wenn die vorhandenen chemischen Komponenten und ihr Mischungsverhältnis bekannt sind. Signifikante Grenzwerte können also nur definiert werden, wenn die Probe eine bestimmte chemische Zusammensetzung hat.

### Leitfähigkeitsdiagramme von Wasser-Dampf-Kreislauf-Proben

Im Wasser-Dampf-Kreislauf wird der pH-Wert im basischen Bereich von 8,5 bis 10 eingestellt, indem ein Alkalisierungsmittel zugesetzt wird. Dieses Alkalisierungsmittel ist meist Ammoniak oder ein Amin wie Morpholin oder Ethanolamin. Alle diese Stoffe sind schwache Basen, die nur teilweise in Ionen dissoziieren. Das Alkalisierungsmittel ist in großem Überschuss im Vergleich zu den übrigen Elektrolyten vorhanden und bestimmt die Leitfähigkeit weitgehend.

Die übrigen Elektrolyte werden als Verunreinigungen behandelt. Es handelt sich zum Beispiel um Kohlendioxid, das durch Lecks aus der Umgebung eindringt, um Salze aus Kühlwasserlecks, unvollständig deionisiertes Zusatzwasser, organische Säuren oder Abbauprodukte von Aminen etc.

Tabelle 2. Leitfähigkeitsmethoden für unterschiedliche Probenahmestellen.

Probenahmestelle	Spezifische Leitfähigkeit $\kappa_{\text{specific}}$	Säureleitfähigkeit $\kappa_{\text{acid}}$	Entgaste Säureleitfähigkeit $\kappa_{\text{acid, Degassed}}$
Kondensat	x	x	
Speisewasser	x	x	
Boiler	x	x	
Überhitzter Dampf		x	x

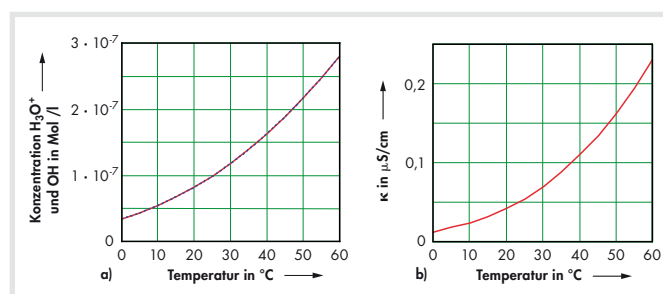


Bild 3. a) Dissoziation des Wassers von 0 bis 60 °C.  
b) Spezifische Leitfähigkeit von reinem Wasser von 0 bis 60 °C.

Die Kombination der Bestimmung der spezifischen Leitfähigkeit und der Säureleitfähigkeit ermöglicht meistens, zwischen dem Gehalt an Alkalisierungsmittel und Verunreinigungen zu unterscheiden. Der stark saure Kationenaustauscher entfernt das Alkalisierungsmittel und wandelt die Salze in die mit den Anionen korrespondierenden Säuren um. Die Säureleitfähigkeit korreliert somit stark mit den Verunreinigungen.

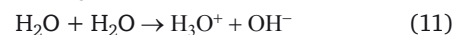
Die Elektrolytkonzentrationen liegen meist im tieferen ppm-Bereich, das entspricht Konzentrationen von  $10^{-5}$  bis  $10^{-3}$  Mol/l. In diesem Bereich weichen die Ionenäquivalentleitfähigkeiten  $\lambda$  sehr wenig von den  $\lambda_0$ -Werten ab, näherungsweise können sie gleichgesetzt werden. Außerdem beeinflussen sich die Ionen gegenseitig noch so wenig, dass für Lösungen, die mehrere Elektrolyte enthalten, die Leitfähigkeiten der unterschiedlichen Ionen aufsummiert werden können.

Für schwache Elektrolyte ( $\alpha < 1$ ) hängen nicht nur die Ionenäquivalentleitfähigkeiten  $\lambda$  von der Temperatur ab, sondern auch die Ionenkonzentrationen. Die effektiven Ionenkonzentrationen lassen sich nach dem Massenwirkungsgesetz aus den Dissoziationskonstanten berechnen (vgl. Gleichung 7).

Im Folgenden werden Leitfähigkeitsdiagramme für einige Elektrolyte erläutert, die in WDK-Proben auftreten.

#### Reines Wasser

Der Ausgangspunkt aller Leitfähigkeitsuntersuchungen im Wasser-Dampf-Kreislauf ist das Wasser selbst. Das Wasser dissoziiert zu einem sehr geringen Teil in die Ionen  $\text{H}_3\text{O}^+$  und  $\text{OH}^-$



Der Grad der Dissoziation hängt von der Temperatur ab und wird durch die Dissoziationskonstante  $K_{\text{W,T}}$  bestimmt.

$$K_{\text{W,T}} = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] \quad (12)$$

$[\text{H}_3\text{O}^+]$  und  $[\text{OH}^-]$  bedeuten Konzentrationen in Mol/Liter.

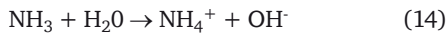
Im Bild 3a sind die Konzentrationen von  $\text{H}_3\text{O}^+$  und  $\text{OH}^-$  für den Temperaturbereich von 0 bis 60 °C dargestellt, und im Bild 3b ist die spezifische Leitfähigkeit aufgetragen.

$$\kappa = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot \lambda_{\text{H}^+} + [\text{OH}^-] \cdot \lambda_{\text{H}^-} \quad (13)$$

Für reines Wasser ist der Zusammenhang der Leitfähigkeit mit der Temperatur eindeutig: zu einer bestimmten Temperatur gehört ein bestimmter Leitfähigkeitswert und umgekehrt.

### Ammoniak in Wasser

Ammoniak, ein weit verbreitetes Alkalisierungsmittel, wird so dosiert, dass der geforderte pH-Bereich eingehalten werden kann. Ammoniak  $\text{NH}_3$  ist eine schwache Base und reagiert mit Wasser zu einem Bruchteil  $\alpha$  zu Ammonium  $\text{NH}_4^+$  und  $\text{OH}^-$



Im Bild 4 sind die Ionenkonzentrationen von  $\text{NH}_4^+$  und  $\text{OH}^-$  für den Temperaturbereich von 0 bis 60 °C für drei unterschiedliche  $\text{NH}_3$ -Gesamtkonzentrationen (0,1, 1 und 10 ppm) dargestellt. Der Dissoziationsgrad  $\alpha$  nimmt mit zunehmender Konzentration stark ab, wie es für einen schwachen Elektrolyten zu erwarten ist. Im Bereich von 25 bis 50 °C erweisen sich die  $\text{NH}_4^+$ - und  $\text{OH}^-$ -Konzentrationskurven als weitgehend temperaturunabhängig, das heißt, die Dissoziationskonstante ist in diesem Temperaturbereich praktisch konstant.

Aus den Ionenkonzentrationen  $[\text{NH}_4^+]$ ,  $[\text{OH}^-]$ ,  $[\text{H}^+]$  und den Ionenäquivalentleitfähigkeiten kann die spezifische Leitfähigkeit als Funktion der Temperatur berechnet werden (Bild 5a):

$$\kappa_{\text{T},[\text{NH}_3]} = [\text{H}^+] \cdot \lambda_{\text{H}^+} + [\text{NH}_4^+] \cdot \lambda_{\text{NH}_4^+} + [\text{OH}^-] \cdot \lambda_{\text{OH}^-} \quad (15)$$

Bei  $\text{pH} > 8$  kann  $[\text{H}^+]$  ( $< 10^{-8}$  Mol/l) gegenüber  $[\text{OH}^-]$  ( $> 10^{-6}$ ) vernachlässigt werden. Wegen der Elektroneutralität gilt  $[\text{NH}_4^+] \approx [\text{OH}^-]$ . Zusätzlich sind, wie oben erwähnt, die Konzentrationen  $[\text{NH}_4^+]$  und  $[\text{OH}^-]$  von 25 bis 50 °C fast temperaturunabhängig. Mit diesen Näherungen vereinfacht sich die Gleichung (15):  $\kappa_{\text{T},[\text{NH}_3]}$  lässt sich als Produkt zweier Faktoren darstellen, der eine ist nur von der gesamten  $\text{NH}_3$ -Konzentration abhängig und der andere nur von der Temperatur

$$\kappa_{\text{T},[\text{NH}_3]} = [\text{OH}^-]_{[\text{NH}_3]} \cdot (\lambda_{\text{OH}^-} + \lambda_{\text{NH}_4^+})_{\text{T}} \quad (16)$$

Die Umrechnung der Leitfähigkeit von der Temperatur T auf 25 °C lautet somit:

$$\kappa_{25^\circ\text{C}} \approx \kappa_{\text{T}} \frac{(\lambda_{\text{OH}^-} + \lambda_{\text{NH}_4^+})_{25^\circ\text{C}}}{(\lambda_{\text{OH}^-} + \lambda_{\text{NH}_4^+})_{\text{T}}} \quad (17)$$

Der Umrechnungsfaktor ist das Verhältnis der Summen der beiden Ionenäquivalentleitfähigkeiten bei 25 °C und der Proben temperatur T; zum Beispiel ist für 25 °C  $(\lambda_{\text{OH}^-} + \lambda_{\text{NH}_4^+})_{(25^\circ\text{C})} = 266,5$  und für 50 °C ist  $(\lambda_{\text{OH}^-} + \lambda_{\text{NH}_4^+})_{(50^\circ\text{C})} = 399$ , woraus ein Umrechnungsfaktor von 0,668 resultiert. Die Projektion der Leitfähigkeitskurven bei konstanter Temperatur auf die  $\kappa_{\text{T},[\text{NH}_3]}$ -Quaderfläche (Bild 5b) bestätigt anschaulich, dass sich die Kurven nur um einen Proportionalitätsfaktor unterscheiden.

Andere flüchtige Alkalisierungsmittel wie Morpholin oder Ethanolamin weisen sehr ähnliche Leitfähigkeitsdiagramme auf, weil sie ebenfalls schwache Basen sind und Dissoziationskonstanten von vergleichbarer Größe haben.

Moderne Leitfähigkeitsmessgeräte stellen Modelle zur Verfügung, welche die Umrechnung auf 25 °C für einen Temperaturbereich von 0 bis 90 °C und Konzentrationen bis  $10^{-2}$  Mol/l exakt ausführen, das heißt ohne Näherungen. Neben den Umrechnungsmodellen für die schwachen Basen stehen auch Modelle für andere Stoffklassen zur Verfügung:  $\text{CO}_2$ , Neutralsalz, starke Säure und starke Basen.

### NaCl und $\text{CO}_2$ nach stark saurem Kationentauscher

Die Konzentrationen der anderen Elektrolyte sind im Vergleich zum Alkalisierungsmittel um mehrere Größenordnungen kleiner, das heißt im ppb-Bereich. Es handelt sich meistens um Verunreinigungen, die durch Lecks in den Kreislauf gelangen oder durch unvollständig deionisiertes Zusatzwasser.

**Natriumchlorid NaCl** kann beispielsweise durch einen undichten Wärmetauscher in den Wasser-Dampf-Kreislauf gelangen. Als starker Elektrolyt ( $\alpha = 1$ ) zerfällt es voll-

ständig in die Ionen  $\text{Na}^+$  und  $\text{Cl}^-$ . Deshalb sind die Konzentrationen der beiden Ionen gleich der Gesamtkonzentration:

$$[\text{Na}^+] = [\text{Cl}^-] = [\text{NaCl}]_{\text{total}}$$

NaCl ist ein Neutralsalz, was bedeutet, dass der pH-Wert einer Lösung durch NaCl nicht verändert wird. Die Leitfähigkeit einer NaCl-Lösung setzt sich additiv aus der Leitfähigkeit des Wassers plus den Leitfähigkeiten der  $\text{Na}^+$ - und  $\text{Cl}^-$ -Ionen zusammen (Bild 6):

$$\kappa_{\text{T},[\text{NaCl}]} = [\text{H}^+] \cdot \lambda_{\text{H}^+} + [\text{OH}^-] \cdot \lambda_{\text{OH}^-} + [\text{Na}^+] \cdot \lambda_{\text{Na}^+} + [\text{Cl}^-] \cdot \lambda_{\text{Cl}^-} \quad (18)$$

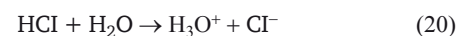
dies ist aber gleich

$$\kappa_{\text{T},[\text{NaCl}]} = \kappa_{\text{T},\text{H}_2\text{O}} + [\text{NaCl}]_{\text{total}} (\lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-})_{\text{T}} \quad (19)$$

Das Leitfähigkeitsdiagramm (Bild 6a) zeigt einen linearen Anstieg von  $\kappa$  mit der NaCl-Konzentration; das ist typisch für einen starken Elektrolyten. Die Gleichung (19) ist eine lineare Gleichung mit der Variablen  $[\text{NaCl}]$ , der Steigung  $(\lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-})_{\text{T}}$  und dem Achsenabschnitt  $\kappa_{\text{T},\text{H}_2\text{O}}$ ; diese Geraden sind im Bild 6b dargestellt.

Wenige ppb NaCl sind in Gegenwart einiger ppm  $\text{NH}_3$  mit einer direkten Leitfähigkeitsmessung schwer erfassbar, weil die Leitfähigkeitsänderung von  $\sim 0,1$   $\mu\text{S}/\text{cm}$  bei einer Gesamtleitfähigkeit von typisch 20  $\mu\text{S}/\text{cm}$  kaum sicher gemessen werden kann. Wenn diese Probe durch einen stark sauren Kationentauscher fließt, werden alle Kationen durch  $\text{H}^+$ -Ionen ersetzt. Das Alkalisierungsmittel wird vollständig entfernt, weil gemäß der chemischen Gleichgewichtsreaktion  $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$  solange  $\text{NH}_4^+$  gebildet wird, bis alles  $\text{NH}_3$  aufgebraucht ist. Die austretende Lösung enthält nur noch die Anionen mit  $\text{H}^+$  als Gegenionen, das heißt, aus einer NaCl-Lösung ist die äquivalente Menge Salzsäure HCl entstanden.

**Salzsäure** reagiert vollständig mit Wasser zu  $\text{H}^+$  und  $\text{Cl}^-$



Aus den Ionenkonzentrationen  $[\text{H}^+]$ ,  $[\text{OH}^-]$ ,  $[\text{Cl}^-] = [\text{HCl}]$  und den Ionenäqui-

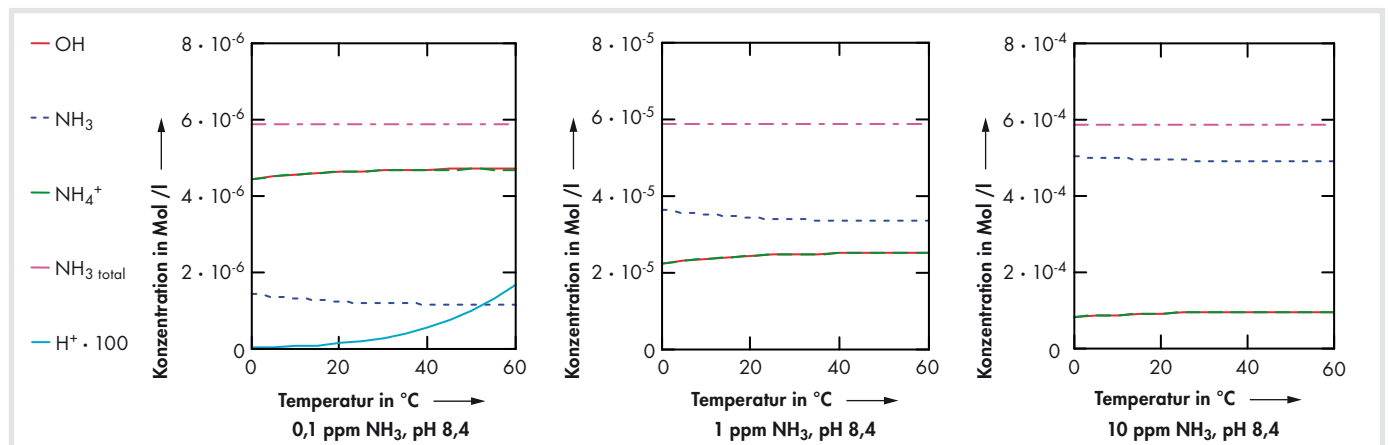


Bild 4. Konzentrationen von  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{OH}^-$  (und  $\text{H}^+$ ) von 0 bis 60 °C für die  $\text{NH}_3$ -Gesamtkonzentrationen von 0,1, 1 und 10 ppm.

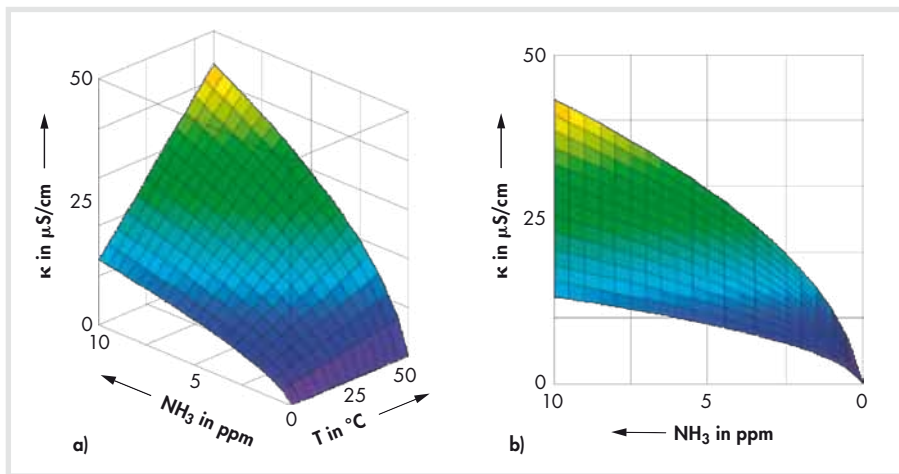


Bild 5. a) Spezifische Leitfähigkeit in Abhängigkeit der  $\text{NH}_3$ -Gesamtkonzentration von 0 bis 10 ppm und der Temperatur von 0 bis 60 °C (1 ppm  $\sim 5,87 \cdot 10^{-5}$  Mol/l).  
b) Projektion der isothermen Leitfähigkeitskurven auf die  $\kappa$ -[ $\text{NH}_3$ ]-Fläche.

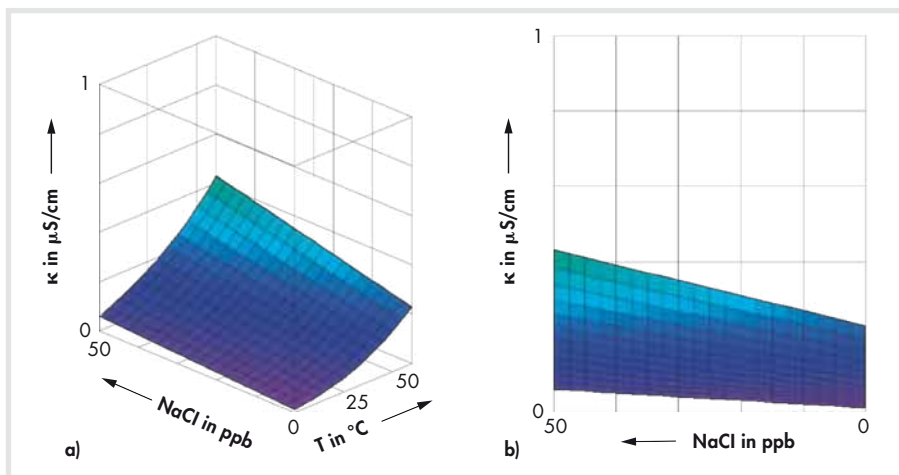


Bild 6. a) Leitfähigkeit von 0 bis 50 ppb NaCl, 0 bis 60 °C (1 ppb  $\sim 1,71 \cdot 10^{-8}$  Mol/l).  
b) Projektion der isothermen Leitfähigkeitskurven auf die  $\kappa$ -[NaCl]-Fläche.

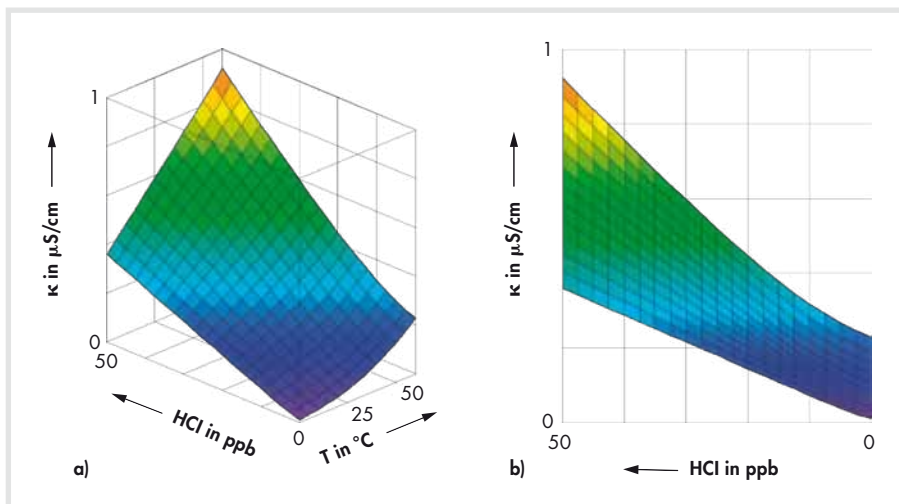


Bild 7. a) Leitfähigkeit von 0 bis 50 ppb HCl, 0 bis 60 °C (1 ppb  $\sim 2,74 \cdot 10^{-8}$  Mol/l).  
b) Projektion der isothermen Leitfähigkeitskurven auf die  $\kappa$ -[HCl]-Fläche.

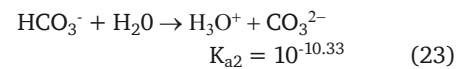
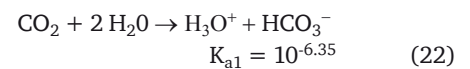
valentleitfähigkeiten kann die spezifische Leitfähigkeit als Funktion der Temperatur berechnet werden:

$$\kappa_{T[\text{HCl}]} = [\text{H}^+] \cdot \lambda_{\text{H}^+} + [\text{Cl}^-] \cdot \lambda_{\text{Cl}^-} + [\text{OH}^-] \cdot \lambda_{\text{OH}^-} \quad (21)$$

Die isothermen Leitfähigkeitskurven (Bild 7b) sind im Bereich sehr geringer Konzentrationen nicht linear, weil die  $[\text{OH}^-]$ -Konzentration im Vergleich zur  $[\text{Cl}^-]$ -Konzentration noch nicht vernachlässigt werden kann. Erst ab etwa 20 ppb verhält sich die Leitfähigkeit linear zur  $[\text{HCl}]$ -Konzentration.

Wegen der größeren Ionenäquivalentleitfähigkeit  $\lambda_{\text{H}^+}$  im Vergleich zu den übrigen Kationen sind die Leitfähigkeitswerte bei gleicher molarer Konzentration um einen Faktor 2 bis 3 größer (Bilder 6 und 7). Die Säureleitfähigkeit ist deshalb eine empfindliche Methode, um anionische Verunreinigungen nachzuweisen. Aber auch alle Säuren können mit einem stark sauren Kationentauscher vom Alkalisierungsmittel getrennt werden: sie passieren die Kolonne unverändert.

**Kohlensäure**  $\text{CO}_2$  kann beispielsweise durch ein Leck im Unterdruckbereich des Kondensators in den Wasser-Dampf-Kreislauf eindringen.  $\text{CO}_2$  ist eine schwache Säure mit einem geringen Dissoziationsgrad. Sie zerfällt in zwei Stufen in das Hydrogencarbonation  $\text{HCO}_3^-$  und das Carbonation  $\text{CO}_3^{2-}$ .



Nach dem sauren Kationentauscher ist der pH-Wert immer kleiner als 7, weshalb das Carbonation  $\text{CO}_3^{2-}$  stets in vernachlässigbar kleiner Konzentration auftritt. Auch bei sehr geringer Konzentration dissoziiert  $\text{CO}_2$  mit  $\text{H}_2\text{O}$  nicht vollständig: 1 ppb  $\text{CO}_2$  reagiert bei 25 °C nur zu 80 % zu  $\text{HCO}_3^-$ . Die Lösungen sind nur schwach sauer, weshalb die  $[\text{OH}^-]$ -Konzentration bei der Berechnung der Leitfähigkeit nicht vernachlässigt werden kann:

$$\kappa_{T[\text{CO}_2]} = [\text{H}^+] \cdot \lambda_{\text{H}^+} + [\text{HCO}_3^-] \cdot \lambda_{\text{HCO}_3^-} + [\text{OH}^-] \cdot \lambda_{\text{OH}^-} \quad (24)$$

Die isothermen Leitfähigkeitskurven (Bild 8b) verlaufen nicht linear mit der Konzentration: Bei geringer Konzentration ist die Leitfähigkeit vor allem durch das Ionenprodukt des Wassers bestimmt, bei größeren Konzentrationen flachen die Kurven infolge des abnehmenden Dissoziationsgrades ab.

Weil die Verunreinigungen der Probe a priori nicht bekannt sind, können irgendwelche Säuren auftreten. Es stellt sich deshalb die Frage, welches Stoffmodell für die Umrechnung der Leitfähigkeit auf 25 °C gewählt werden soll?

### Umrechnung der Leitfähigkeit auf 25 °C

Für Proben bekannter Zusammensetzung, auch aus mehreren Komponenten, können aus den stoffspezifischen Parametern ( $K_{\text{diss}}$ ,  $\lambda_i$ ) die Leitfähigkeiten bei 25 °C und bei der Proben temperatur exakt berechnet werden; daraus folgt der Umrechnungsfaktor:

$$\kappa_{25^\circ\text{C}} = \kappa_T \frac{(\sum_i c_i \cdot Z_i \cdot \lambda_i)_{25^\circ\text{C}}}{(\sum_i c_i \cdot Z_i \cdot \lambda_i)_T} \quad (25)$$



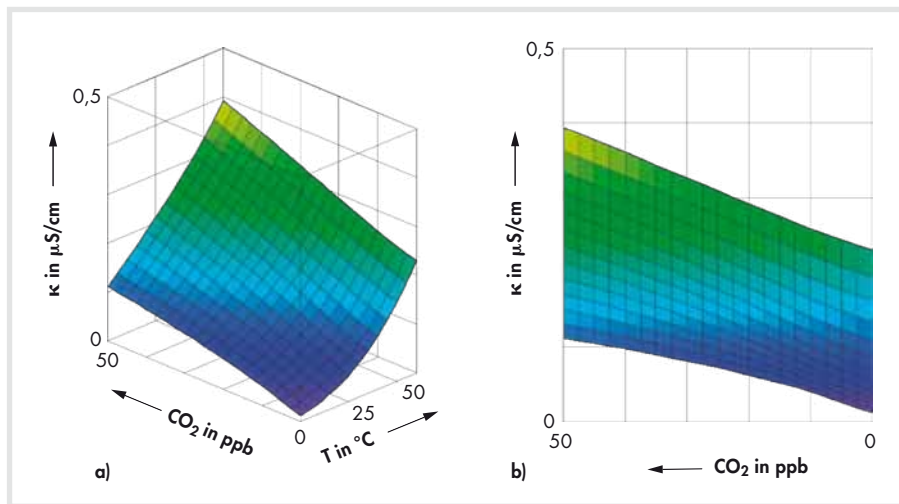


Bild 8. a) Leitfähigkeit von 0 bis 50 ppb CO<sub>2</sub>, 0 bis 60 °C (1 ppb ~ 2,27 · 10<sup>-8</sup> Mol/l).  
b) Projektion der isothermen Leitfähigkeitskurven auf die κ-[CO<sub>2</sub>]-Fläche.

Für eine Probe unbekannter oder variabler Zusammensetzung sind die Voraussetzungen für eine exakte Berechnung aber nicht mehr gegeben. Die Umrechnung kann nur noch näherungsweise durchgeführt werden. Die Leitfähigkeit hängt von zwei temperaturabhängigen Variablen ab, von den Ionenäquivalentleitfähigkeiten  $\lambda_i$  und bei schwachen Elektrolyten auch von den Konzentrationen  $c_i$ .

Gemäß der Gleichung von Stokes sind die Ionenäquivalentleitfähigkeiten  $\lambda_i$  in etwa proportional der reziproken Viskosität  $1/\eta_T$ . Die Quotienten  $\lambda_{i, 25^\circ\text{C}}/\lambda_{i, T}$  sollten deshalb für alle Ionen von ähnlicher Größe sein. Als Beispiel sind für eine Proben temperatur von 50 °C die Quotienten  $\lambda_{i, 25^\circ\text{C}}/\lambda_{i, 50^\circ\text{C}}$  für einige Ionen in der Tabelle 3 dargestellt. Die Quotienten weichen auch für die relativ hohe Proben temperatur von 50 °C maximal  $\pm 5\%$  vom Mittelwert  $Q_{\text{average}, 50^\circ\text{C}} \approx 0,65$  ab. Je näher die Proben temperatur bei 25 °C liegt, desto geringer ist die Streuung. Nur der Quotient  $Q_{\text{H}^+, 50^\circ\text{C}}$  ist etwas größer, das heißt, der Temperatureffekt ist bei H<sup>+</sup> etwas schwächer ausgeprägt. Die Temperaturumrechnungsformel (25) kann also näherungsweise mit einem gemittelten Quotienten  $Q_{\text{average}, T}$  geschrieben werden.

$$\kappa_{25^\circ\text{C}} = \kappa_T \cdot \frac{(\sum_i c_i \cdot Z_i \cdot \lambda_i)_{25^\circ\text{C}}}{\left(\sum_i c_i \cdot Z_i \cdot \frac{\lambda_{i, 25^\circ\text{C}}}{Q_i}\right)_T} \quad (26a)$$

$$\approx \kappa_T \cdot \frac{(\sum_i c_i \cdot Z_i \cdot \lambda_i)_{25^\circ\text{C}}}{\left(\sum_i c_i \cdot Z_i \cdot \frac{\lambda_{i, 25^\circ\text{C}}}{Q_{\text{average}, T}}\right)_T}$$

$$\kappa_{25^\circ\text{C}} \approx \kappa_T \cdot Q_{\text{average}, T} \quad (26b)$$

$$\cdot \frac{(\sum_i c_i \cdot Z_i \cdot \lambda_{i, 25^\circ\text{C}})_{25^\circ\text{C}}}{(\sum_i c_i \cdot Z_i \cdot \lambda_{i, 25^\circ\text{C}})_T}$$

Die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit von den Konzentrationen wird durch den letzten Faktor in (26b), das Verhältnis der beiden Summen, beschrieben.

Für starke Elektrolyte ( $\alpha = 1$ ) sind die Konzentrationen temperaturunabhängig, und der letzte Faktor ist gleich Eins. Für schwache Elektrolyte ( $\alpha < 1$ ) sind die Dissoziationskonstanten  $K_{\text{diss}}$  und demzufolge auch die Konzentrationen im Allgemeinen temperaturabhängig. Die Konzentrationen ändern im Bereich 25 °C bis 50 °C aber meistens nur um wenige Prozente, wie zum Beispiel beim Ammoniak (vgl. Bild 5) oder auch beim CO<sub>2</sub>. Der letzte Faktor in der Gleichung (26b) ist dann nahe bei Eins.

Die Dissoziation des reinen Wassers zeigt eine große Temperaturabhängigkeit (vgl. Bild 3a). Der Dissoziationsgrad  $\alpha \approx 10^{-8}$  ist aber so gering, dass der Effekt nur in sehr verdünnten Lösungen wichtig ist. Dies wird in jedem Leitfähigkeitsmodell berücksichtigt, weil das reine Wasser immer die Basis für die Leitfähigkeitsberechnungen ist. Alle Leitfähigkeitsdiagramme (vgl. die Bilder 5a, 6a, 7a, 8a) beginnen mit der  $\kappa_{\text{H}_2\text{O}}$ -Kurve (Bild 3b) auf der  $\kappa$ -T-Quaderfläche und gehen mit zunehmender Konzentration sukzessive in eine Kurvenform über, die den  $\lambda_i$ -T-Kurven (Bild 1) gleichen.

Die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit unterschiedlicher Elektrolyte lässt sich mit einer typischen Gleichung (26b) näher-

ungsweise beschreiben. Dieses Resultat würde bei Betrachtung der Leitfähigkeitsdiagramme (Bilder 5 bis 8) kaum erwartet.

Leitfähigkeitsgeräte rechnen nicht mit dieser Näherungsgleichung für gemittelte Elektrolyte, sondern mit Umrechnungsmodellen für reale Substanzen. Da die chemische Zusammensetzung der Proben meistens einigermaßen bekannt ist, kann das passende Umrechnungsmodell gewählt werden.

Für die verbreiteten Alkalisierungsmittel Ammoniak, Morpholin oder Ethanolamin werden spezifische Modelle verwendet, die nicht nur die Temperaturumrechnung exakt durchführen, sondern auch noch die Konzentration berechnen.

Im folgenden Abschnitt wird die Umrechnung an einigen Beispielen überprüft.

## Beispiele

### Säureleitfähigkeit nach dem Kationentauscher

Als Ausgangspunkt der Betrachtung wird eine Probe gewählt mit einer Säureleitfähigkeit 0,2 μS/cm bei 40 °C, die auf 25 °C umgerechnet werden soll. Da nicht bekannt ist, welche Säure die Probe enthält, werden zwei Grenzfälle verglichen: einerseits die starke Säure HCl und andererseits die schwache Säure CO<sub>2</sub>.

Die Leitfähigkeitsdiagramme beider Säuren sind im Abschnitt „NaCl und CO<sub>2</sub> nach stark saurem Kationentauscher“ dargestellt und erläutert worden. Ausschnitte der beiden isothermen Leitfähigkeitsdiagramme (Bilder 7b und 8b) sind in gleichem Maßstab im Bild 9 dargestellt. Die Umrechnungen von 0,2 μS/cm bei 40 °C auf 25 °C sind eingezeichnet.

Sowohl für HCl als auch für CO<sub>2</sub> wird eine Leitfähigkeit von 0,14 μS/cm bei 25 °C aus der Kurve abgelesen. Das bedeutet, dass für beide Säuren der Umrechnungsfaktor von 40 °C auf 25 °C gleich groß ist ( $\approx 0,7$ ). Die Umrechnung liefert also unabhängig vom gewählten Modell (starke Säure oder CO<sub>2</sub>) das richtige Resultat. Allerdings darf aus dem Leitfähigkeitswert keinesfalls auf die Säurekonzentration geschlossen werden: Für HCl wäre eine Konzentration von 10,7 ppb zu erwarten und für CO<sub>2</sub> 26 ppb. Dass beide Modelle zum (fast) gleichen Resultat führen, ist nicht Zufall, sondern eine Bestätigung für die Richtigkeit der Näherungsgleichung (26b).

Bei Säuren sind besonders kleine Fehler zu erwarten, weil alle einstufigen starken und schwachen Säuren HB durch eine Gleichung

Tabelle 3. Quotienten  $\lambda_{i, 25^\circ\text{C}}/\lambda_{i, 50^\circ\text{C}}$ .

	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Ag <sup>+</sup>	½Ca <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	½SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	OH <sup>-</sup>	H <sup>+</sup>
$\lambda_{25^\circ\text{C}}$	50,9	74,5	74,5	63,5	60	75,5	70,6	79	192	350
$\lambda_{50^\circ\text{C}}$	82	115	115	101	98	116	104	125	284	465
$Q_{i, 50^\circ\text{C}}$	0,621	0,648	0,648	0,629	0,612	0,651	0,679	0,632	0,676	0,753



chung folgender Art beschrieben werden

$$\kappa_{T,[HB]} = [H^+] \cdot \lambda_{H^+} + [B^-] \cdot \lambda_{B^-} + [OH^-] \cdot \lambda_{OH^-} \quad (27)$$

Die Leitfähigkeitswerte einzelner Säuren HB unterscheiden sich allein im Beitrag  $[B^-] \cdot \lambda_{B^-}$ . Wegen der drei- bzw. fünfmal größeren Ionenäquivalentleitfähigkeit der  $OH^-$ - bzw.  $H^+$ -Ionen liefert  $[B^-] \cdot \lambda_{B^-}$  nur einen kleinen Beitrag zur Summe. Zudem ist die  $[B^-]$  immer kleiner oder gleich  $[H^+]$ , weil die Lösung insgesamt elektroneutral sein muss:  $[B^-] = [H^+] - [OH^-]$ .

### Neutralsalz NaCl im alkalisierten Speisewasser

Der pH-Wert des Speisewassers wird oft nicht mit einer pH-Glaselektrode gemessen, sondern aus der Differenz der direkten Leitfähigkeit und der Säureleitfähigkeit bei 25 °C berechnet (vgl. VGB-Richtlinien zur pH-Berechnung). Die direkte Leitfähigkeit wird mit dem Modell des reinen Alkalisierungsmittels auf 25 °C umgerechnet. Der Leitfähigkeitsbeitrag einer Verunreinigung wird zwangsweise mit demselben Faktor umgerechnet, obwohl er nicht zutreffend ist.

Nachfolgend wird untersucht, wie sich eine Verunreinigung mit NaCl auf eine mit 1,5 ppm  $NH_3$  auf pH 9,5 eingestellte Probe auswirkt. Im Bild 10 ist das Leitfähigkeitsdiagramm bei sukzessiver Zugabe von 0 bis 1 ppm NaCl dargestellt.

Da NaCl ein Neutralsalz ist, das den pH-Wert der Probe nicht verändert, nimmt die Leitfähigkeit linear mit der NaCl-Konzentration zu. Der Beitrag zur Leitfähigkeit ist additiv (vgl. Gleichungen 16 und 19). Die Umrechnung auf 25 °C erfolgt nach der Gleichung

$$\kappa_{25^\circ C} = \kappa_T \frac{[OH^-] \cdot (\lambda_{OH^-} + \lambda_{NH_4^+})_{25^\circ C} + [NaCl] (\lambda_{Na^+} + \lambda_{Cl^-})_{25^\circ C}}{[OH^-] \cdot (\lambda_{OH^-} + \lambda_{NH_4^+})_T + [NaCl] (\lambda_{Na^+} + \lambda_{Cl^-})_T} \quad (28)$$

Ein extremes Beispiel ist eine Probe mit 1,5 ppm  $NH_3$  ( $= 8,808 \cdot 10^{-5}$  Mol/l) und 1 ppm NaCl ( $= 1,711 \cdot 10^{-5}$  Mol/l) bei einer Temperatur von 50 °C. Hier wird die wahre Leitfähigkeit bei 25 °C verglichen mit der falsch umgerechneten Leitfähigkeit. Dazu sind in der Tabelle 4 die Äquivalentleitfähigkeiten  $\Lambda$  bei 25 °C und 50 °C für die Komponenten  $NH_4OH$ , NaCl und HCl ausgerechnet sowie die entsprechenden Umrechnungsfaktoren.

Die Messung liefert eine wahre Leitfähigkeit  $\kappa_{25^\circ C} = 10,8 \mu S/cm$  bei 25 °C und  $\kappa_{50^\circ C} = 16,3 \mu S/cm$  bei 50 °C. Wird mit dem Umrechnungsfaktor für reinen Ammoniak (0,684 statt 0,641) multipliziert, ergibt sich mit  $\kappa_{50^\circ C, calc} = 11,15 \mu S/cm$  ein um 3 % zu großer Leitfähigkeitswert.

Die vom VGB empfohlene Formel für die Berechnung des pH-Werts bei 25 °C lautet folgendermaßen:

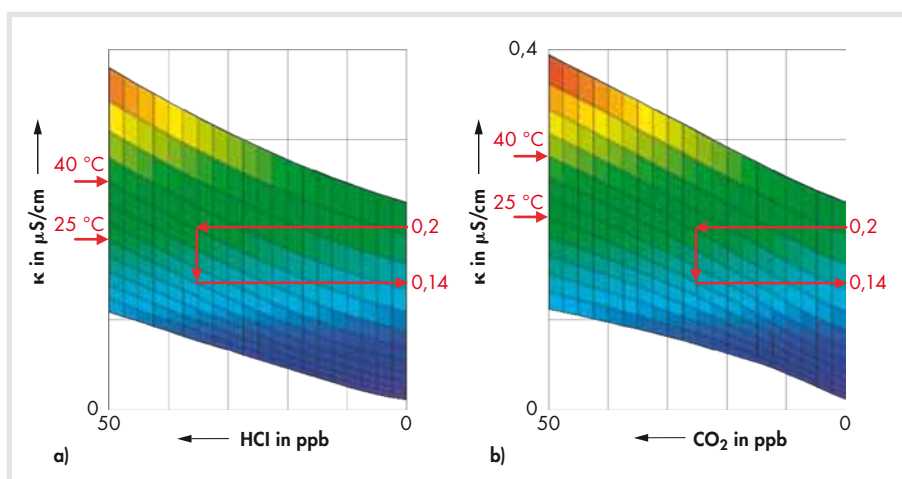


Bild 9. a) Isotherme Leitfähigkeitskurve 0 bis 15 ppb HCl, 0 bis 60 °C.  
b) Isotherme Leitfähigkeitskurve 0 bis 50 ppb  $CO_2$ , 0 bis 60 °C.

$$pH_{NH_3} = \log \left\{ \frac{\kappa_{specific} - \kappa_{acid}/3}{273} \right\} + 11 \quad (29)$$

Wobei  $\kappa_{specific}$  die spezifische Leitfähigkeit und  $\kappa_{acid}$  die Säureleitfähigkeit bedeuten.

Aus 1,711 Mol/l NaCl ( $= 1$  ppm) entstehen 1,711 Mol/l HCl mit einer Leitfähigkeit von 7,28  $\mu S/cm$  (bei 25 °C).

Einsetzen der Zahlenwerte in die Gleichung (29) liefert folgende Resultate: der wahre Leitwert  $\kappa_{specific} = 10,8 \mu S/cm$  gibt einen pH-Wert von 9,49, und der umgerechnete Leitwert  $\kappa_{specific} = 11,15 \mu S/cm$  gibt einen pH-Wert von 9,50. Die gute Übereinstimmung ist selbstverständlich wieder darauf zurückzuführen, dass die Temperaturumrechnungsfaktoren  $\Lambda_{25^\circ C}/\Lambda_{50^\circ C}$  für beide Komponenten,  $NH_4OH$  und NaCl, fast gleich groß sind.

### $CO_2$ im alkalischen Kondensat

Bei Stillstand oder infolge eines Lecks im Unterdruckbereich des Kondensators kann mit der Luft auch  $CO_2$  eindringen, das sich im Wasser löst. Die Lösung besteht aus einer Mischung einer schwachen Base mit einer schwachen Säure. Weil der pH-Wert im alkalischen Bereich liegt, reagiert  $CO_2$  mit Wasser zu Hydrogencarbonationen  $HCO_3^-$  und Carbonationen  $CO_3^{2-}$  (vgl. Gleichungen 22 und 23).

Als Beispiel wird wiederum eine mit

1,5 ppm  $NH_3$  auf pH 9,5 eingestellte Probe betrachtet, der sukzessive 5 ppm  $CO_2$  zugesetzt werden. Das Leitfähigkeitsdiagramm ist im Bild 11 dargestellt. Die isothermen Leitfähigkeitskurven verlaufen nicht linear mit der Zunahme an  $CO_2$ . Oberhalb 10 °C durchlaufen sie sogar ein Minimum, das heißt, der Zusammenhang der Leitfähigkeit mit den Konzentrationen ist nicht eindeutig!

Diese komplexe Situation ist darauf zurückzuführen, dass drei Komponenten ( $NH_3$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$ ) mit vier gekoppelten Dissoziationsgleichgewichten ( $K_{NH_3}$ ,  $K_{a1,CO_2}$ ,  $K_{a2,CO_2}$ ,  $K_{H_2O}$ ) auftreten.

Die Konzentrationen (bei 25 °C) aller beteiligter Ionen ( $NH_4^+$ ,  $HCO_3^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $H^+$ ,  $OH^-$ ) und ungeladener Moleküle ( $NH_3$ ,  $CO_2$ ) sind im Bild 12a dargestellt. Der Verlauf der pH-Kurve im Bild 12b zeigt, dass die Base neutralisiert wird und die Lösung vom basischen in den sauren Bereich übergeht.

$NH_3$  wird im Verlauf der Neutralisation praktisch vollständig zu  $NH_4^+$ . Das  $CO_2$  liegt am Anfang fast nur als  $HCO_3^-$  mit wenig  $CO_3^{2-}$  vor, das dann aber mit zunehmender Konzentration und sinkendem pH-Wert in  $CO_2$  umgesetzt wird.

Bei geringer  $CO_2$ -Konzentration sinkt die Leitfähigkeit, weil der Term  $[OH^-]$  ( $\lambda_{OH^-} = 198$ ) nur unvollständig durch die beiden Terme  $[NH_4^+]$  ( $\lambda_{NH_4^+} = 75$ ) und  $[HCO_3^-]$  ( $\lambda_{HCO_3^-} = 45$ ) kompensiert werden kann. Mit zunehmender  $CO_2$ -Gesamtkonzentration steigt dann aber die Leitfähigkeit wieder an.

Das Bild 13 ist die Projektion des Leitfähigkeitsdiagramms 11a auf die  $\kappa$ -T-Fläche. Sie zeigt den Temperaturverlauf der Leit-

Tabelle 4.  $\Lambda_{25^\circ C}/\Lambda_{50^\circ C}$  für  $NH_4OH$ , NaCl und HCl.

	$(\lambda_{OH^-} + \lambda_{NH_4^+})$	$(\lambda_{Na^+} + \lambda_{Cl^-})$	$(\lambda_{H^+} + \lambda_{Cl^-})$
25 °C	$198 + 75 = 273$	$51 + 76 = 127$	$350 + 76 = 426$
50 °C	$284 + 115 = 399$	$82 + 116 = 198$	$465 + 116 = 581$
$\Lambda_{25^\circ C}/\Lambda_{50^\circ C}$	0,684	0,641	0,733

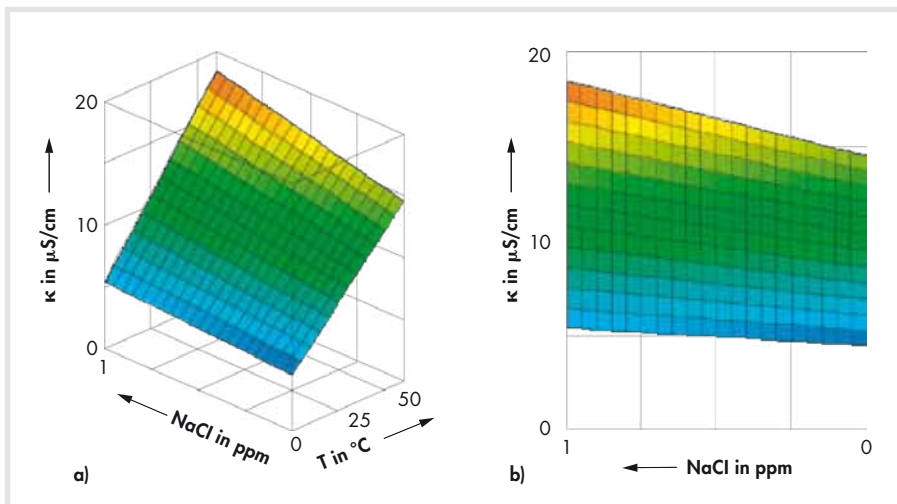


Bild 10. a) Leitfähigkeit von 1,5 ppm  $\text{NH}_3$  mit 0 bis 1 ppm NaCl, 0 bis 60 °C.  
b) Projektion der isothermen Leitfähigkeitskurven auf die  $\kappa$ -[NaCl]-Fläche.

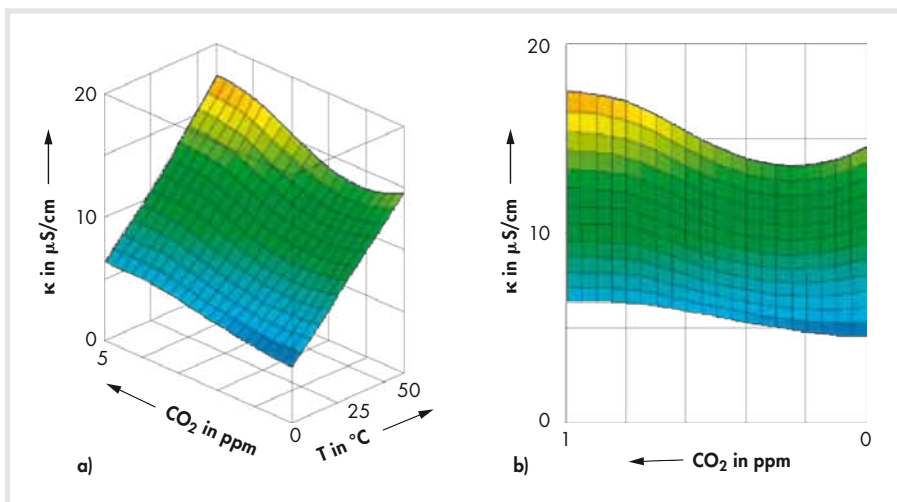


Bild 11. a) Leitfähigkeit von 1,5 ppm  $\text{NH}_3$  mit 0 bis 5 ppm  $\text{CO}_2$ , 0 bis 60 °C.  
b) Projektion der isothermen Leitfähigkeitskurven auf die  $\kappa$ -[ $\text{CO}_2$ ]-Fläche.

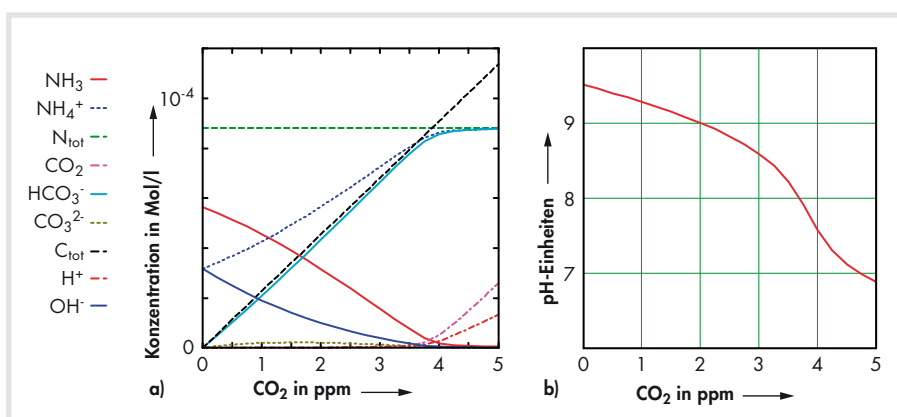


Bild 12. a) Konzentrationen  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$  bei 25 °C.  
b) pH von 1,5 ppm  $\text{NH}_3$  mit 0 bis 5 ppm  $\text{CO}_2$ , bei 25 °C.

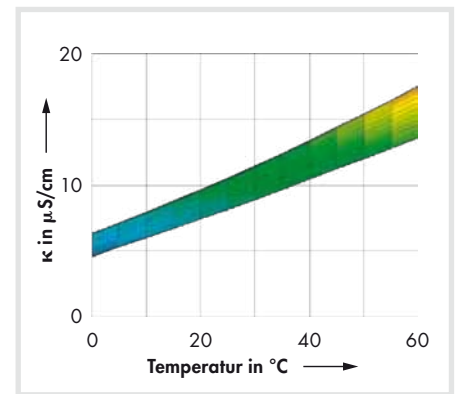


Bild 13. Projektion der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit auf die  $\kappa$ -T-Fläche.

fähigkeit; die Kurven bei unterschiedlichen, festgehaltenen  $\text{CO}_2$ -Konzentrationen sind wieder mehr oder weniger proportional zueinander. Auch in diesem komplexen Beispiel vermag die Näherung (26b) den Temperaturgang zutreffend zu beschreiben.

### Schlussfolgerungen

Die Temperaturumrechnung der Leitfähigkeit im Bereich 25 bis 50 °C hängt nur in geringem Masse von der chemischen Zusammensetzung der Probe ab, weil alle Ionen ähnliche Temperaturkoeffizienten  $Q_{i,T} = \lambda_{i,25^\circ\text{C}} : \lambda_{i,T^\circ\text{C}}$  aufweisen, die proportional  $1/\eta_{25^\circ\text{C}} : 1/\eta_{T^\circ\text{C}}$  sind.

Die Berechnung von Konzentrationen aus Leitfähigkeitswerten ist aber nur möglich, wenn die chemische Zusammensetzung der Probe bekannt ist und auch das zutreffende „chemische Modell“ für die Umrechnung gewählt wird.

### Danksagung

Der Verfasser dankt R. Germann, H. Maurer und Dr. P. Wuhrmann für die vielen wertvollen Gespräche und Informationen.

### Literatur

Labhart, H.: Einführung in die Physikalische Chemie, Teil III, Springer-Verlag, Berlin.

Die Beispiele wurden mit dem Mathcad-Programm berechnet, mit Stoffdaten und Konstanten aus dem „CRC Handbook of Chemistry and Physics“ (unterschiedliche Ausgaben).

VGB-Richtlinien VGB-R 450 L, 1988.

*Reference Project: Aksa Energy Production Co., Antalya, Turkey  
Water & Steam Sampling & Analysis Systems*

*SWAN delivered in a record time of 12 weeks  
a major order to Aksa Energy*

*Scope of supply:*

*Sampling Stations for the monitoring of 27 sample lines with 49 instruments*

- 2 HRSG shelters
- 1 common line shelter
- 1 condenser hotwell monitoring cabinet

*Special Feature:*

*Digital bus communication (Modbus RTU) between substations and DCS*

- No loss of diagnostic information
- Multiple-user access to water chemistry data
- Efficient and flexible signal integration allow for system extension and signal additions

*All our systems are designed, manufactured and tested in Switzerland*



*Aksa Energy Production Co., Antalya, Turkey rely on SWAN Systems' Water & Steam Sampling & Analysis Systems*

[www.swansystems.ch](http://www.swansystems.ch)



