

Hohe Anforderungen

Online-Überwachung der Leitfähigkeit bei Reinstwasser



Matthias Kremer

Reinstwasser ist ein wichtiger Grundstoff für viele Industriezweige. Die Verwendung reicht dabei von der schnöden Benutzung als Spülwasser in der Glasverarbeitenden, der optischen und metallverarbeitenden Industrie über die Anwendung als wichtiges hochreines Arbeitsmedium in der Halbleiter- und Chip-Industrie. Die „Königsklasse“, das so genannte WFI (Water For Injection) der Pharma-/Medizintechnik, ist sicherlich das Reinstwasser mit den höchsten Anforderungen.

Dipl.-Ing. (FH) Matthias Kremer,
Leiter Produktlinie Analysenmesstechnik,
Jumo GmbH & Co. KG, Fulda

Jeder Anwenderkreis hat seine eigenen Vorstellungen, in welcher Qualität er Wasser haben möchte oder muss. Als messtechnische Kerngröße spielt dabei die elektrolytische Leitfähigkeitsmessung eine zentrale Rolle. Mit ihr lassen sich Verunreinigungen erfassen, die als gelöste Ionen vorliegen. Hierzu gehören in erster Linie anorganische Ionen wie z. B. Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} usw. Von den organischen Ionen werden z. B. Carbonsäuren mit erfasst.

Ihre Maßeinheit ist in der Regel als Millisiemens pro cm (mS/cm), Mikrosiemens pro cm ($\mu\text{S}/\text{cm}$) oder im Ultra-Reinstwasser in Megaohm mal cm ($\text{M}\Omega \times \text{cm}$) zu finden. Die Einheit $\text{M}\Omega \times \text{cm}$ stellt lediglich den mathematischen Kehrwert der Einheit $\mu\text{S}/\text{cm}$ dar. Die niedrigste Leitfähigkeit, die theoretisch denkbar ist, ist die so genannte Eigenleitfähigkeit des Wassermoleküls. Diese liegt bei $0,055 \mu\text{S}/\text{cm}$ (bei 25°C) – entsprechend $18,18 \text{M}\Omega \times \text{cm}$. Darunter geht nichts und in der Praxis ist dieser Wert auch kaum erreichbar. Je nach Branche wird (Süß-)Wasser in grobe Gruppen eingeteilt:

- Roh- bzw. Trinkwasser: ca. $300\text{--}800 \mu\text{S}/\text{cm}$
- teilentsalztes Wasser: ca. $20\text{--}50 \mu\text{S}/\text{cm}$
- Reinwasser (VE-Wasser): ca. $2\text{--}20 \mu\text{S}/\text{cm}$
- (Ultra-)Reinstwasser: $0,055\text{--}2 \mu\text{S}/\text{cm}$

Die Grenzen dieser Einteilung sind je nach Branche und Applikation sehr verschieden. Die Begriffe werden dementsprechend auch gerne relativ frei verwendet.

Während für einen Spülprozess in der Metallverarbeitung eine Wasserqualität von z. B. $20 \mu\text{S}/\text{cm}$ gerne schon als „Reinstwasser“ bezeichnet wird, wäre dieser Wert für die Pharmaindustrie nicht tragbar. Hier sind die höchsten Reinheitsstufen gefragt.

Messverfahren

Für die Online-Überwachung der elektrolytischen Leitfähigkeit gibt es drei Messverfahren, die hier kurz beschrieben werden sollen:

1. Konduktive Messung mit Zwei-Elektroden-Messzellen

Zwei leitfähige Elektroden tauchen in das Messmedium ein. Beaufschlagt man diese Elektroden mit einer Wechselspannung, so kann man den Widerstand der Flüssigkeit über das Ohmsche Gesetz aus Strom und Spannungswert ermitteln. Der ermittelte Widerstand wird, bewertet mit einem geometrischen Faktor (Zellenkonstante), durch Kehrwertbildung in die Leitfähigkeit umgerechnet. Diese Messmethode erlaubt die Messung von Reinstwasser ($0,055 \mu\text{S}/\text{cm}$) bis max. $200 \text{mS}/\text{cm}$.

Vorteile:

- kleine Messzellenbauformen
- preiswerter Messzellenaufbau
- einfache Auswerteschaltung

Nachteile:

- max. $200 \text{mS}/\text{cm}$ messbar
- für verschiedene Messbereiche unterschiedliche Messelektroden notwendig
- sehr verschmutzungsempfindlich
- keine galvanische Trennung zwischen Messelektrode und Messmedium

2. Konduktive Messung mit Vier-Elektroden-Messzellen

Zwei leitfähige Elektroden tauchen in das Messmedium ein und werden mit einer Wechselspannung beaufschlagt. Zwei zusätzliche Elektroden dienen der Messung des sich einstellenden Stromes. Über das Ohmsche Gesetz kann aus Strom- und Spannungswert die Leitfähigkeit ermittelt werden. Diese Messmethode erlaubt – je nach Auswerteschaltung und Messzelle – die Messung von $<1 \mu\text{S}/\text{cm}$ bis max. ca. $500 \text{mS}/\text{cm}$.

Vorteile:

- keine Polarisation
- bedingt verschmutzungsunempfindlich
- mit nur einer Messzelle wird ein sehr weiter Bereich abgedeckt

Nachteile:

- keine galvanische Trennung zwischen Messelektrode und Messmedium
- Messzellen aufwändiger als 2-Pol-Messzellen

3. Induktive Leitfähigkeitsmesstechnik

In einer Kunststoffummantelung sind zwei Spulen untergebracht. Eine Spule wird mit einer Wechselspannung beaufschlagt. In eine Empfängerspule wird über das elektrische Feld eine Spannung induziert. Die Höhe der Spannung richtet sich nach der Leitfähigkeit des Messmediums, eine Berechnung der Leitfähigkeit ist möglich. Die induktive Messmethode setzt man ab ca. 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$ bis 2000 mS/cm ein.

Vorteile:

- galvanische Trennung bauartbedingt gegeben
 - weitgehend verschmutzungsunempfindlich
 - hervorragend bei hohen Leitwerten einsetzbar
- Nachteile:
- Messzellenaufbau komplizierter und größer
 - kann nicht unter 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$ eingesetzt werden

Anwendungsbereiche

Wie man schon klar aus den Beschreibungen der verschiedenen Messverfahren entnehmen kann, scheidet das induktive Messverfahren für Rein- und Reinstwasser aus. Diese Messmethode spielt ihre Vorteile bei hohen Leitwerten und stark verschmutzten Medien aus. In den CIP-(Cleaning-in-Place)-Anlagen der Getränkeindustrie werden induktive Leitwertmessumformer, wie z. B. der Jumo CTI-750, eingesetzt.

Das Vier-Elektroden-Messverfahren findet in pharmazeutischen Anlagen Anwendung, wenn zum einen Reinstwasser als Spülmedium von Reaktoren Verwendung findet, in einem anderen Reinigungsschritt aber höhere Leitwerte auftreten (z. B. Reinigungsanlagen). Der Vorteil der Vier-Elektroden-Technik ist es, diesen weiten Messbereich von 1 $\mu\text{S}/\text{cm}$ bis einige hundert mS/cm mit nur einer Messelektrode und einem Messverstärker zu schaffen. Ein Beispiel einer solchen Vier-Pol-Messtechnik ist der Jumo Aquis 500 CR in Kombination mit einer 4-Pol-Zelle Jumo BlackLine LF-4C.

Für die höchsten Reinheitsgrade von Wasser werden aber stets Zwei-Elektroden-Messsysteme eingesetzt. Dies ist auch die älteste Methode. Bekannt ist hier der Begriff

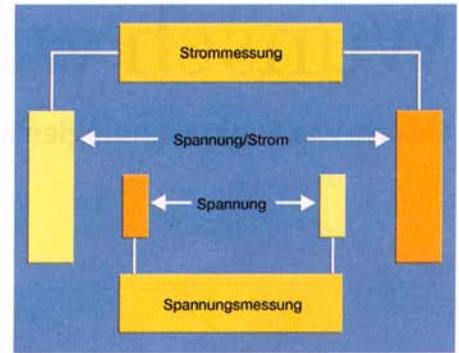
„Kohlrausch-Messzelle“ nach deren Erfinder, dem Physiker Friedrich Wilhelm Kohlrausch (1840–1910). Aus dem Roh- bzw. Trinkwasser wird durch Ionentauscher- und Umkehrosmoseanlagen vor Ort die gewünschte Reinstwasserqualität her- und bereitgestellt. Reinstwasser kann nicht in offenen Systemen oder Tanks gelagert werden. In Kontakt mit der Umgebungsluft erhöht sich die Leitfähigkeit durch die Aufnahme von Kohlendioxid (CO_2), da dabei Hydrogencarbonat-Ionen gebildet werden. Wenn die Vergleichsmessung nicht sofort erfolgt, verändert sich der Leitwert der Probe und ist nicht mehr aussagekräftig.

Sensoren für Reinstwasser

Bei der Sensorenreihe Jumo teLine LF VA-SL wird standardmäßig das Elektrodenmaterial Edelstahl 1.4435 (ähnlich 316L) in Pharmaqualität eingesetzt. Als Isolator wird das in der Medizintechnik verbreitete PEEK (Poly-Ether-Ether-Keton) verwendet. Ein integrierter Temperaturfühler Pt100/1000, Klasse A ist ebenso selbstverständlich wie eine Oberflächenrauigkeit besser 0,6. Alle Kennwerte und Materialqualitäten werden bei diesen Messzellen in beiliegenden Qualitätszeugnissen bestätigt. Die Zellenkonstante ist ausgemessen und gemäß Anforderung der ASTM (American Society for Testing and Materials) in der Klasse besser 2 %. Aufgrund verschiedener elektrischer Anschlussvarianten (Festkabel, Steckverbindung über M12-Stecker oder Gerätestecker) sind die Sensoren für nahezu jede Reinstwasseranlage verwendbar.

Neben besonderen Anforderungen an den Sensor wird in Pharmaanlagen auch die Messwertverarbeitung im Anzeige-/Regelgerät besonders betrachtet. Leider gibt es auch hier unterschiedlichste Regularien und der Hersteller der entsprechenden Messgeräte muss eine Menge Know-how in ein möglichst universelles Gerät integrieren. Die wesentlichen Vorgaben stammen dabei aus dem U.S. Amerikanischen (USP) und aus dem Europäischen Arzneibuch (Ph.Eur.).

Gemäß USP <645> (United States Pharmacopoeia) erfolgt die Online-Bewertung von Wasser für pharmazeutische Anwendungen (Purified Water und WFI) durch die



Konduktive Messung mit Vier-Elektroden-Messzellen



Induktive Leitfähigkeitsmessung

Messung der Leitfähigkeit. Vorgabe ist hierbei eine Messung ohne Temperaturkompensation. Im Regelwerk USP <645> ist eine Tabelle aufgeführt, die zulässige Leitwerte des Reinstwassers bei bestimmten Temperaturen angibt. Bleibt der aktuelle Messwert unterhalb des Tabellenwertes, ist die Wasserqualität in Ordnung.

Die europäische Variante dieser amerikanischen Regelung ist in der Ph. Eur. nachzulesen. Der Toleranzbereich zulässiger Reinstwasser-Leitwerte ist hier größer. Bei dem Wasser für Injektionszwecke (WFI) sind in beiden Monographien ähnlich hohe Anforderungen gestellt. Erlaubt ist ein Leitwert von 1,1 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (bei 20 °C).

Halle 7A, Stand 602

JUMO
340

WWW
www.vfmz.de/1534011