

Gebrauch und Instandhaltung von Kupfer-Kupfersulfatelektroden

Fachreferat gehalten von Herrn Ing. Klaus Walther, Berlin, anlässlich der Jahrestagung des Fachverbandes am 6 und 7. April 2000 in Fulda.

Warnung: Referenzelektroden benötigen Kupfersulfat. Mit Kupfersulfat soll sorgfältig umgegangen werden. Gummihandschuhe, Schutzbrille oder Gesichtsschutz, wasserfeste Schürze und Atemschutz sind sehr zu empfehlen, wenn mit Kupfersulfat (CuSO_4) gearbeitet wird:

Einzelne vorbereitende Schritte:

Bemerkung: Vor Benutzung der Kupfersulfat Referenzelektrode ist es wichtig sie zu kontrollieren. Beim regenerieren oder bei der Inbetriebnahme einer neuen Elektrode, arbeiten Sie nach den folgenden Schritten.

1. Vergewissern Sie sich, dass der Kupferstab völlig glänzend ist. Entfernen Sie alle Verunreinigungen mit unbenutztem, nicht metallhaltigem Sandpapier. Braunes Sandpapier ist dazu empfehlenswert. Oxydhaltiges Sandpapier darf nicht verwendet werden, da es unerwünschte Metalloxyde in die Oberfläche des Kupferstabes einbringt.
2. Sobald der Kupferstab völlig glänzt, vermeiden Sie jede Verunreinigung bevor der Stab in das Gehäuse eingesetzt wird. Der Kupferstab wird aus hochreinem Kupfer hergestellt. Der Kupferstab kann verunreinigt werden z.B. durch den pH-Wert von ungeschützten Händen, Schmutz, Öl und anderen fremden Substanzen, bevor er wieder in das Gehäuse eingesetzt wird. Untersuchen Sie den O-Ring und ersetzen Sie ihn, wenn er beschädigt ist. Kupfersulfat ist ein korrosives Mineral und sollte pfleglich behandelt werden. Undichte Referenzelektroden können teure Messausrüstungen beschädigen.
3. Der Kupferstab wird wieder in das Gehäuse montiert. Nur handfest anziehen, so dass der O-Ring nicht durch Überdrehen beschädigt wird.
4. Fügen Sie Kupfersulfat in das Gehäuse (schauen Sie in der Referenztabelle nach der Menge). Dann füllen Sie Wasser auf bis zum Gewindeanfang des Diaphragmas. Benutzen Sie nur hochreines Kupfersulfat (CuSO_4) und destilliertes Wasser. Entfernen Sie alle Kristalle aus dem Gewinde, um ein Verkleben zu vermeiden. Falls sich in dem Gewinde Kupfersulfat-Kristalle befinden, könnte die Elektrode an dieser Stelle auslaufen.

5. Schrauben Sie das vorgewässerte Diaphragma in das Gehäuse ein. Achten Sie wieder darauf, den O-Ring nicht zu überdrehen.
6. Schütteln Sie die Elektrode bis die Lösung eine dunkelblaue Farbe erhält und völlig mit dem CuSO_4 gesättigt ist. Es sollten immer CuSO_4 -Kristalle auf dem Boden der Elektrode sein, um eine gesättigte Lösung zu garantieren.
7. Berücksichtigen Sie, dass die Elektrode vor dem ersten Gebrauch 24 Stunden benötigt, um ihre Stabilität zu erreichen, da die Diaphragmen vorher in der Fabrik in einer Kupfersulfatlösung eingeweicht und danach getrocknet wurden.

Anmerkung: Unter durchschnittlichen Bedingungen sollte die Elektrode alle 2 bis 3 Monate entleert und gesäubert werden. Wenn die Elektrode jedoch in Kontakt mit niederohmigem Erdreich oder Wasser gekommen ist, ist eine häufigere Reinigung empfehlenswert. Für stabile Resultate empfehlen wir, möglichst reine CuSO_4 -Kristalle zu benutzen.

Vorsichtsmassnahmen

Lagerung: CuSO_4 hat eine begrenzte Lagerfähigkeit. Elektroden die in Mengen gekauft werden und für spätere Benutzung gelagert sind, sollten immer kontrolliert werden, bevor sie in Betrieb genommen werden. Kupferstäbe können durch verfallenes CuSO_4 matt werden oder sogar Löcher bilden und das CuSO_4 wird unbrauchbar, was ungenaue Ablesungen verursacht. CuSO_4 sollte eine richtig dunkle Farbe haben. Wenn die Kristalle blass erscheinen, ersetzen Sie sie durch neue Kristalle. Bewahren Sie die Elektroden nicht in feuchter Luft auf. Einige Arten von Pilzen oder Schimmel können das Diaphragma befallen.

Übliche Fehlerquellen: Das in Verbindung mit der Elektrode benutzte Voltmeter sollte immer einen genügend hohen Eingangswiderstand (mind. 10 M Ω) haben, so dass die Messwerte nicht von dem Erdboden-Widerstand beeinflusst werden. Zur Überprüfung bzw. Minimierung von Kontaktwiderständen (schlechter Kontakt zum Erdreich, Schutzobjekt oder Messkabel) sind Messgeräte mit wählbaren Widerständen empfehlenswert. Während der Potentialmessung muss das Diaphragma in engem Kontakt mit dem Erdreich oder Wasser

sein. Vegetation – z.B. Gras – darf nie zwischen Diaphragma und Erdreich sein, da es Messfehler hervorrufen kann. Referenzelektroden sind für eine lange Lebensdauer entworfen. Aber über längere Zeit wird das Diaphragma durch fremde Materialien verschmutzt, abgenutzt oder rissig werden. An diesem Punkt ist der Ersatz des Diaphragmas sehr zu empfehlen. Wenn die CuSO_4 -Lösung innerhalb der Elektrode wolkig und trüb wird, ist die Lösung unbedingt auszuwechseln und die Elektrode sorgfältig zu reinigen.

Vorsichtsmassnahmen bei niedrigen Temperaturen: Ist die Elektrode mit CuSO_4 -Kristallen sowie mit destilliertem Wasser gefüllt und die Temperatur sinkt unter 0°C ab, kann die Elektrode gefrieren. Wenn die Flüssigkeit gefroren ist, steigt ihr Innenwiderstand stark an und es wird unmöglich, ein korrektes Messergebnis zu erhalten. Durch die Ausdehnung der Flüssigkeit kann das Lexan-Gehäuse der Elektrode und das Diaphragma platzen.

Ist mit dem Einsatz der Elektrode bei Temperaturen von unter 0°C zu rechnen, wird die Verwendung von Antifrost-Lösung, oder Antifrost-Gel empfohlen. Obwohl diese Produkte für den Einsatz bei niedrigen Temperaturen vorgesehen sind, können sie auch ganzjährig verwendet werden.

Achtung: Der Innenwiderstand der Antifrost-Füllungen ist höher als der einer gesättigten CuSO_4 -Lösung!

Testen von Elektroden: Die Wartung der Elektroden erstreckt sich im Prinzip nur auf die Ergänzung von destilliertem Wasser, Antifrostlösung oder Gel. CuSO_4 -Kristalle sollten ebenfalls ergänzt werden, so dass immer ein Überschuss davon vorhanden ist. Nach längerer Benutzung kann die CuSO_4 -Füllung kontaminiert sein. Um dies zu überprüfen, empfehlen wir eine Elektrode als „Standardelektrode“ herzurichten und diese lediglich für Testzwecke zu verwenden. Sie soll komplett mit neuer, gesättigter CuSO_4 -Lösung und neuen CuSO_4 -Kristalle gefüllt sein. Für einen Test stellen Sie beide Elektroden in einem mit Wasser gefüllten Gefäss direkt nebeneinander (So dass sich die Diaphragmen berühren) und messen das Potential zwischen den beiden Elektroden. Das Voltmeter soll mindestens einen inneren Widerstand von 10 M Ω haben und auf den Messbereich 0 ... 2 Volt eingestellt sein (dieser hat den gewünschten Innenwiderstand). Schliessen Sie die „Standardelektrode“ an der negativen Seite des Voltmeters und die zu überprüfende Elektrode an der positiven Seite an. Wenn Sie keine einwandfreie Ablesung erhalten, tragen Sie einige Tropfen von der CuSO_4 -Lösung auf die beiden Diaphragmen zur Erhöhung der Leitfähigkeit auf. Sobald der Kontakt hergestellt ist, prüfen Sie die elektrische Spannung von den zwei Elektroden. Der Unterschied zwischen der „Standardelektrode“ und der zu prüfenden Elektrode sollte nicht mehr als 5 mV positiv oder 5 mV negativ sein. Weil CuSO_4 -Elektroden durch Temperaturen beeinflusst werden ist es notwendig, dass die zu prüfende Elektrode die gleichen Temperaturen wie die „Standardelektrode“ annimmt. Eine Raumtemperatur von 20°C ist ideal. Wenn sich herausstellt dass eine Elektrode mehr als -5 mV Differenz hat, sollte die

Elektrode erneuert werden.

Die „Ende zu Ende-Methode“ beim Testen von den Elektroden kann manchmal ungenau sein. Um diese Elektroden zu testen, wird eine CuSO_4 -Lösung in eine Tasse oder in einen Becher gefüllt. Tauchen Sie beide Elektroden in die CuSO_4 -Lösung ein. Die Lösung wird wie eine Brücke wirken und verhältnismässig gute Ergebnisse liefern.

Wenn eine Kupfersulfat-Elektrode für Messungen unter Wasser eingesetzt wird, z.B. an Spundwänden, soll die Elektrode so voll wie möglich mit Lösung oder Gel gefüllt sein. Damit ist die Möglichkeit, das Wasser von aussen durch den Druckunterschied in die Elektrode eindiffundiert, gering. Aber selbst wenn die Elektrode komplett gefüllt ist, wird immer etwas Wasser von aussen in die Elektrode eindringen, da sich das Wasser in die Richtung bewegt, in die der Messstrom fliesst. Selbst die relativ wenigen Mikroampere – die ein Potentialmessgerät für seine Anzeige benötigt – sind genug, um eine Verschmutzung der Elektrode zu bewirken. Bei Messungen in Einstiegsöffnungen (Mannlöcher) oder in Seewasser wird empfohlen, die Kupfersulfat-Lösung spätestens alle 2 Tage zu wechseln. Unter durchschnittlichen Bedingungen ist ein Austausch der Elektrodenfüllung – bei gleichzeitiger sorgfältiger Reinigung – alte 2 bis 3 Monate erforderlich. Nur wenn die CuSO_4 -Elektrode in längeren Kontakt mit Salzwasser oder Salzboden kommt, ist bei „wolkig werden“ der Lösung eine häufigere Reinigung und Befüllung empfehlenswert. Dieser Effekt kann immer ein Anzeichen dafür sein, dass eine Kontamination stattgefunden hat und die Füllung erneuert werden muss. Für genaue Messergebnisse empfehlen wir nur die Verwendung von hochreinen Kupfersulfat-Kristallen und destilliertem Wasser.

Chemische und Umwelteinflüsse auf Kupfer-Kupfersulfat-Referenz-Elektroden

Normale Cu- CuSO_4 -Referenz-Elektroden wurden manipuliert, um verschiedene chemische und Umweltfaktoren zu simulieren und diese – im Bezug auf mögliche Fehlmessungen – zu bewerten.

Im Prinzip hängt das Potential einer Kupfersulfat-Halbzelle nur von dem elektrochemischen Gleichgewicht zwischen Kupfer und seinen Ionen in einer Lösung ab.

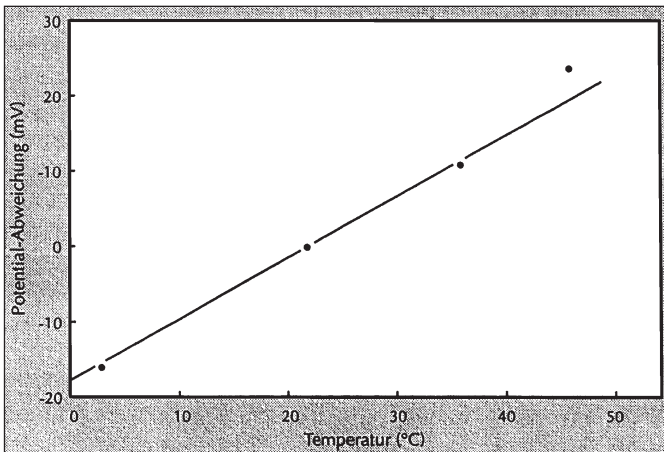
Für Kupfer – in einer gesättigten CuSO_4 -Lösung – wird dieses Gleichgewicht überwiegend von Temperaturen beeinflusst und weniger von anderen Faktoren.

Daher haben Cu- CuSO_4 -Referenz-Elektroden normalerweise ein konstantes Halbzellenpotential, das sie für zuverlässige Potentialmessungen besonderes geeignet macht.

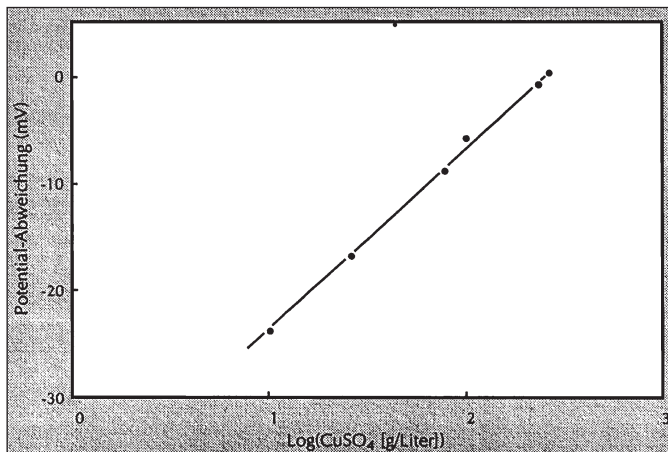
Tabelle 1: Abweichung (in mV) vom Standardwert für gesättigte Cu- CuSO_4 -Elektroden als Funktion der Temperatur.

Test-Elektrode	3°C	22°C	35°C	46°C
gesättigte Cu- CuSO_4 -Elektrode Nr.1	-16	0	+11	+24
gesättigte Cu- CuSO_4 -Elektrode Nr.2	-16	0	+11	+24
gesättigte Cu- CuSO_4 -Elektrode Nr.+ 60 000 ppm Chlorid	-139	-123	-117	-113
ungesättigte Cu- CuSO_4 -Elektrode (100 g/Liter) + 40 000 ppm Chlorid	-	-147	-	-128

Figur 1: Potential-Abweichung einer Cu-CuSO₄-Elektrode in Abhängigkeit der Temperatur. Umgebungstemperatur der CuSO₄-Elektrode 22 °C.



Figur 2: Potential-Abweichung einer Cu-CuSO₄-Elektrode in Abhängigkeit der CuSO₄-Konzentration der Halbzelle.



Aber wenn eine Cu-CuSO₄-Elektrode kontaminiert wird oder eine vom Sollwert abweichende Temperatur angenommen hat, so dass das elektrochemische Gleichgewicht gestört ist, sind immer Messfehler vorhanden.

Für die Kupfersulfat-Elektroden ohne Chlorid-Kontamination (Figur 2) wurde die Empfindlichkeit des Halbzellenpotentials gegen die CuSO₄-Konzentration mit -24 mV Abweichung – wie erwartet – festgestellt.

Für die Halbzellen, die mit Chloridionen kontaminiert wurden, war die Empfindlichkeit gegenüber der CuSO₄-Konzentration in den Halbzellen grösser als erwartet.

Tabelle 2: Tabelle 2 faßt die Resultate von der Auswirkung der Kupfersulfat-Konzentration in der Halbzelle zusammen. Abweichung (in mV) vom Standardwert für gesättigte Cu-CuSO₄-Elektroden in Abhängigkeit der CuSO₄-Konzentration und der Chlorid-Kontamination bei 22 °C.

CuSO ₄ -Konzentration (g/Liter)	0 ppm Chlorid	20000 ppm Chlorid	40000 ppm Chlorid
gesättigt	0	-19	-46
230 g/Liter	-1	-	-
100 g/Liter	-6	-35	-134
77 g/Liter	-9	-	-
26 g/Liter	-17	-	-
10 g/Liter	-24	-	-

- Voll gesättigt ^(A): Standard-Halbzelle mit grossem Überschuss von Kupfersulfat-Kristallen in der Lösung
- Voll gesättigt ^(B): Standard-Halbzelle mit nur wenigen Kupfersulfat-Kristallen zugesetzt in der Lösung

Wie vorher beschrieben wurden alle Veränderungen in den Halbzellenpotentialen nominal gegen voll gesättigte Halbzellen ohne Kontamination – bei 22 °C – ausgewertet.

Aber vielleicht war dabei das interessanteste Ergebnis das, dass die vollgesättigten Kupfersulfat-Halbzellen gegen Chlorid-Kontaminationen resistent waren. Chlorid-Konzentrationen von 10000 bis 20000 ppm waren erforderlich, um eine Abweichung von -15 mV oder mehr zu erzeugen.

Zur Erinnerung: die Cl-Konzentration beträgt in normalem Meerwasser ca. 19000 ppm. Aber wie immer, wenn die CuSO₄-Konzentration in der Halbzelle zurückgeht, um so stärker beeinflussen geringere Kontaminationen die Abweichungen in den Halbzellenpotentialen.

Tabelle 3: Abweichung (in mV) vom Standardwert für gesättigte Cu-CuSO₄-Elektroden in Abhängigkeit der Chlorid-Konzentration bei 22 °C.

Chlorid-Konzentration im Wasser (ppm)	CuSO ₄ -Konzentration in der Halbzelle				
	voll gesättigt ^(A)	voll gesättigt ^(B)	230 g/L	77 g/L	26 g/L
0	0	0	-1	-9	-17
1000	-3	-	-	-	-
2000	-4	0	-1	-17	-41
5000	-5	-6	-6	-25	-66
10000	-10	-19	-9	-29	-102
20000	-16	-27	-13	-61	-119
40000	-43	-37	-47	-117	-139
60000	-123	-97	-114	-143	-149

Oxyd-Bildungen auf dem Kupferstab
 Oxyde von blassgelb über goldbraun bis violett ergaben eine Abweichung des Potentials von weniger als 5 mV und konnten nach einer vorsichtigen Reinigung des Kupferstabes mit nicht-metallischem, braunem Sandpapier auf 0 mV zurückgeführt werden.

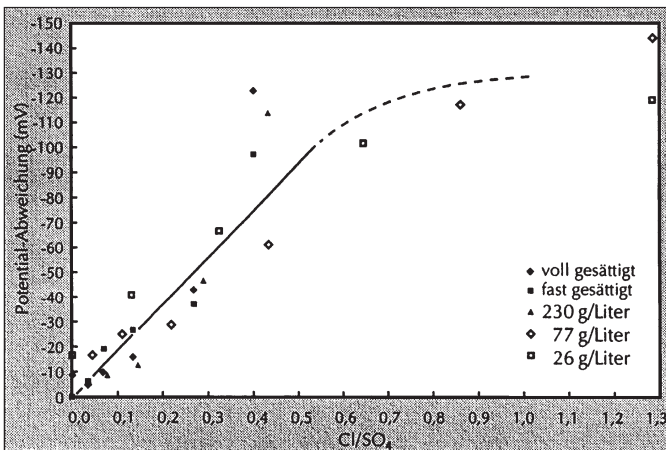
Andere Kontaminierungseffekte

Einige Tropfen Schwefelsäure und Salpetersäure wurden der gesättigten CuSO_4 -Lösung zugegeben bis der pH-Wert ca. 1 erreichte. Es trat keine nennenswerte Potentialänderung an der Elektrode ein.

In ähnlicher Weise wurde Natronlauge zugesetzt bis der pH-Wert ca. 13 erreichte, ohne nennenswerte Potentialänderungen hervorzurufen. Natriumsulfid-Zusätze bis 18000 ppm (bezogen auf den Flüssigkeitsinhalt der Elektrode) riefen ebenfalls nur Potentialänderungen kleiner als 3 mV hervor.

In ähnlicher Weise wurde der Versuch mit Eisen kontaminiertem Wasser von 10000 ppm wiederholt. Feine Eisenspäne und kleine Stückchen von Stahlwolle, die in direktem Kontakt mit dem Kupferstab standen, haben ebenfalls keine nennenswerten Potentialänderungen zur Folge.

Figur 3: Potential-Abweichung einer Cu-CuSO₄-Elektrode in Abhängigkeit des Chlorid/Sulfat-Verhältnisses in der Halbzelle.



Fortsetzung folgt in Folge 37

Zu guter Letzt

Bis zum heutigen Tage halte ich den elektrischen Strom, wie mir der Name zu bestätigen scheint, für eine Flüssigkeit.

Fabian bei Erich Kästner

Fachverband Kathodischer Korrosionsschutz e.V.
 Postfach 6004, 73717 Esslingen
 PVSt., DPAG, Entgelt bezahlt

E 13001

Impressum: Die Mitteilungen des Fachverbandes Kathodischer Korrosionsschutz e.V. werden vom Fachverband Kathodischer Korrosionsschutz e.V., Sitz Esslingen a. N., Postfach 6004, 73717 Esslingen, Telefon (07 11) 91 99 27 20, Telefax (07 11) 91 99 27 77 herausgegeben und erscheinen vierteljährlich. Der Bezugspreis ist durch den Mitgliedsbeitrag abgegolten. Für den Inhalt verantwortlich: Hans J. Spieth, Postfach 6050, 73717 Esslingen. Redaktion: Dipl.-Phys. W. v. Baeckmann, Essen, Hans J. Spieth, Esslingen. Für namentlich gekennzeichnete Beiträge trägt der Verfasser die Verantwortung. Nachdruck mit Quellenangabe und Übersendung von zwei Belegexemplaren erwünscht.

50 Jahre Arbeitsgemeinschaft DVGW/VDE für Korrosionsfragen

Am 19. Oktober 1950 wurde in Lohr am Main die DVGW/VDE-Arbeitsgemeinschaft für Korrosionsfragen (AfK) gegründet. Sie feiert in diesem Jahr ihr 50-jähriges Bestehen. Sie ist die Nachfolgerin der 1897 gegründeten und 1907 mit VDE vereinigten DVGW-Erdstromkorrosion, die sich mit der Streustrombeeinflussung befasste und 1910 die erste VDE 0150 herausgab.

Die Geburtsstunde der elektrischen Bahnen und damit auch der Streustrombeeinflussung von Rohrleitungen und Kabeln schlug am 31. Mai 1879. An diesem Tag setzte sich auf dem Ausstellungsgelände in Berlin-Moabit mit einer Geschwindigkeit von 7 km/h die erste elektrische Lokomotive der Welt auf einer Ringstrecke von 300 m in Bewegung. Ihr Erfinder war Werner Siemens. Zwei Jahre später fuhr die erste Strassenbahn der Welt in Berlin-Lichterfelde über eine Strecke von 2,5 km.

Im Journal für Gasbeleuchtung von 1892, dem Vorgänger der heutigen Zeitschrift für das Gas- und Wassenfach, finden sich die ersten Hinweise auf Streuströme.

Die AfK wurde gegründet, um die vielfältigen Probleme zu studieren, die mit der Korrosion von Rohrleitungen und Kabeln zusammenhängen. Der Grundsatz „verständnis- und vertrauensvolle Zusammenarbeit“ war und ist massgebend für die Tätigkeit der AfK, die ihre Aufgabe nicht nur darin sieht, das Korrosionsgeschehen theoretisch zu erforschen, sondern vor allem Vorschläge für die praktische Bekämpfung der Korrosion zu machen und die dabei Beteiligten zu gemeinsamer Arbeit zusammen zu bringen. Die bisherigen Ergebnisse der AfK-Arbeit haben gezeigt, dass dieser Weg richtig ist. Anlässlich ihres 50-jährigen Bestehens wird die AfK vom 17. bis 19. Oktober 2000 eine internationale Arbeitstagung in Essen durchführen, die der Fachverband auch finanziell unterstützt. Eine Einladung hierzu geht Ihnen nach deren Fertigstellung zu. Es wird um rege Teilnahme gebeten.