

Neue pH-Messketten für Labor und Prozess



Wolfgang Knappek

Die Bestimmung des pH-Wertes ist im Labor und im Prozess eines der wichtigsten und am häufigsten angewandten Messverfahren. Der pH-Wert wässriger Medien ist eine oft ausschlaggebende Größe für den Ablauf chemischer und biologischer Prozesse. Die Bestimmung des pH-Wertes ist preiswert und schnell durchführbar. Ein einziger Sensor kann die gesamte pH-Skala über 14 Zehnerpotenzen abdecken.

Hersteller bieten den Anwendern eine große Vielfalt an Sensoren. Die neue pH-Einstabmesskette A 162 von Schott-Geräte vereinfacht die Handhabung im Labor durch den integrierten Temperaturfühler und liefert schnell reproduzierbare und präzise Messergebnisse. Sie eignet sich für die unterschiedlichsten Anwendungsbereiche einschließlich pH-Titrationen. Auch kontinuierliche pH-Messungen in Laborreaktoren und im Prozess sind vielfältigen Einsatzbedingungen ausgesetzt und erfordern entsprechend abgestimmte pH-Sensoren. Die Sensoren müssen im Einbau oft auch einem Überdruck standhalten. Die neu entwickelte wartungsarme pH-Elektroden-Serie SteamLine, auch mit integriertem Temperatursensor, ist schnell und langzeitstabil auch bei härtesten Einsatzbedingungen (Abb. 1).

Die pH-Messkette

Die gebräuchliche pH-Messkette besteht immer aus den beiden Funktionselementen pH-Glaselektrode und Bezugsselektrode, die meist gemeinsam in einem stabförmigen Schaft als sogenannte Einstabmesskette untergebracht sind.

An der Elektrode mit pH-empfindlichem Glas bildet sich beim Eintauchen in Lösung ein Potential im mV-Bereich, welches abhängig vom pH-Wert der Lösung ist. Da dieses einzelne Potential nicht messbar ist, verwendet man noch eine zweite Elektrode als Referenz. Diese sogenannte Bezugsselektrode soll möglichst ein in allen Messlösungen gleiches und konstantes Potential liefern. Die pH-Messung ist somit eine Spannungsmessung im mV-Bereich [1].

Die pH-Glaselektrode als Messelektrode

Für die unterschiedlichen Applikationen in Labor und Betrieb bieten die Elektrodenhersteller eine Auswahl von Gläsern für die pH-Glaselektrode an. Es gibt leider kein universelles pH-Glas, das unter allen Bedingungen die optimalen Ergebnisse liefert. Für Messungen in ionenarmen Medien und/oder bei niedrigen Temperaturen eignen sich pH-Gläser mit möglichst geringem Membranwiderstand. Diese Gläser besitzen jedoch einen messbaren Fehler im stark alkalischen Bereich und sind auch nicht empfohlen für den Einsatz bei sehr hohen Temperaturen. Für Messungen bei hohen Temperaturen und/oder hohen pH-Werten optimierte pH-Glaselektroden sind dagegen nicht so gut geeignet für Messungen in ionenarmen Medien bzw. bei niedrigen Temperaturen. Speziell für Titrationen werden sehr schnell ansprechende pH-Gläser benötigt. Qualifizierte Hersteller entwickeln mittels ausgeklügelter Berechnungssoftware und Versuchsreihen pH-Gläser, die eine möglichst große Bandbreite an Applikationen abdecken (Tab. 1).

Die Bezugsselektrode als stabile Referenz

Unerwünschte Potentialänderungen an der Bezugsselektrode können Messabweichungen verursachen, daher ist das konstante Potential der Bezugsselektrode besonders wichtig.

Zur Messung der Spannungsänderungen zwischen Glas- und Bezugsselektrode ist eine elektrolytisch leitende Verbindung zwischen Bezugsselektrode und Messlösung erforderlich. Diese Verbindung wird über eine definierte Öffnung im Elektrodenschaft, das sogenannte Diaphragma, hergestellt. Dieses Diaphragma gibt es in verschiedenen Ausführungen für die unterschiedlichsten Anwendungen (Tab. 2).

Die Zuverlässigkeit dieses Kontaktes zwischen dem Bezugssystem der Elektrode und der Messlösung ist ein ausschlaggebendes Kriterium für die Qualität des Messergebnisses. Ohne diese verbindende Öffnung ist die pH-Messung nicht möglich. Andererseits ist ein zu großer Flüssigkeitsaustausch zwischen Messmedium und Bezugsselektrolyt zu vermeiden. Eine gebräuchliche Ausführung ist das Keramikdiaphragma. Dieser Keramikstift ist robust, hat jedoch einen ungleichmäßigen Porenquerschnitt. So können Bereiche existieren, in denen Messgut in das Bezugssystem hinein diffundiert und damit zu Störungen führen kann. Das Keramikdiaphragma eignet sich dadurch im Labor mehr für Anwendungen in klaren wässrigen Lösungen mit mittleren Salzgehalten. Im Prozess findet das Keramikdiaphragma auch Verwendung bei druckbeaufschlagten Bezugsselektroden, bevorzugt auch bei wartungsarmen, sterilisierbaren Typen.

Eine weitere bekannte Alterna-

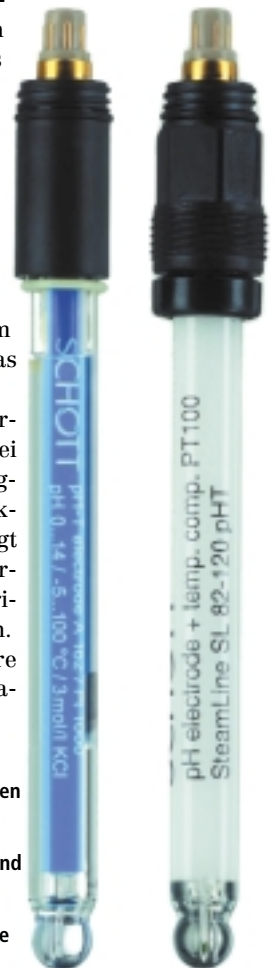


Abb. 1: pH-Messketten A 162 und SL 82: Anordnung des Temperaturfühlers und neue Geometrie sorgen neben dem Diaphragma für hohe Messqualität

Keywords

pH-Messung, pH-Wert, Elektroden, Sensoren, Analytik

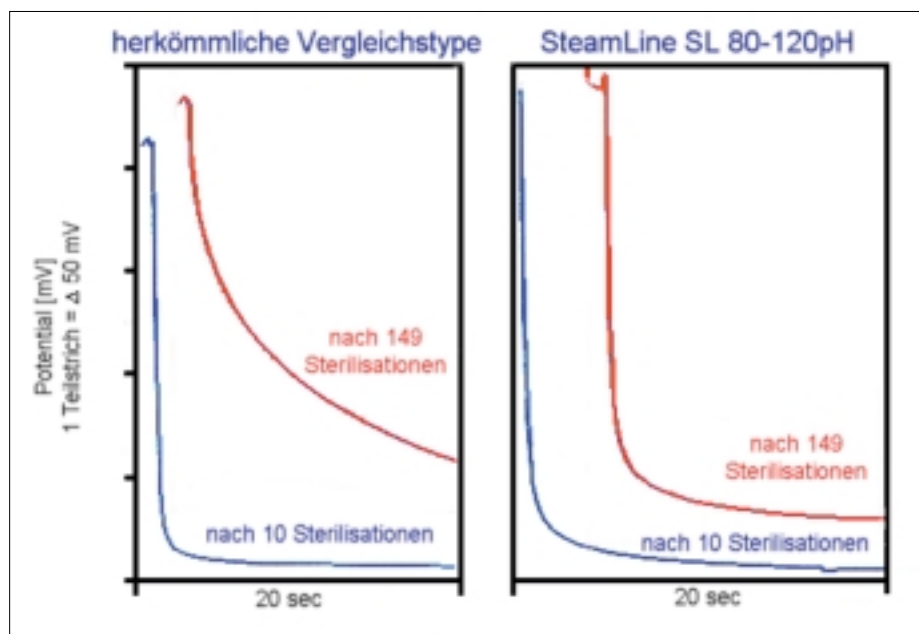


Abb. 2: Einstellverhalten von SteamLine im Vergleich zu herkömmlicher Variante

tive ist das Schliffdiaphragma. Es wird für Flüssigkeiten mit hohem Feststoffanteil eingesetzt und ist leicht zu reinigen. Die Handhabung dieses Diaphragmas ist etwas aufwändiger und die filigrane Form verursacht höhere Beschaffungskosten. Sehr zuverlässig arbeiten in den meisten Fällen Elektroden mit Platin-Diaphragma. Das Platin-Diaphragma besteht aus mehreren miteinander verzweigten Platindrähten. Die Ursachen für die Zuverlässigkeit des Platin-Diaphragmas liegen im Aufbau [2,3]. Zwischen den einzelnen Platindrähten befinden sich glatte Hohlräume. Diese Kanäle verbinden die Bezugselektrodenkammer mit dem Messmedium. Durch diese eindeutig definierten Hohlräume fließt mit gleichmäßiger Geschwindigkeit der Elektrolyt aus. Dadurch spült sich das Diaphragma an der Kontaktstelle zur Messlösung selbst frei. Die Folge dieser Eigenschaften sind beeindruckende Fähigkeiten in fast allen Situationen:

- sehr kurze Einstellzeit der Messwerte
- hohe Messgenauigkeit
- unempfindlich gegenüber Rühr- und Anström-Einflüssen

Das Platin-Diaphragma eignet sich somit nicht nur vorzüglich für Standardanwendungen, sondern beweist seine Vorteile insbesondere auch bei anspruchsvollen Messungen wie: Präzisionsmessungen, Titrations, ionenarmen und aggressiven Medien. Es sorgt mit seinem zuverlässigen und gleichmäßigen Elektrolytfluss auch in bisher schwierigen Proben immer für eine gut leitende Verbindung der Bezugselektrode zum Messmedium [4].

pH-Messung im Labor

In Laboratorien werden meist die unterschiedlichsten Proben untersucht. Wünschenswert ist, dass die Bestimmung des pH-Wertes mit einer einzigen Elektroden-typen erfolgen kann, möglichst unabhängig von Probenmatrix oder Messgerät.

Hierfür wurde die pH-Einstabmesskette A 162 entwickelt, die das fast universelle pH-Glas Typ A besitzt und mit dem bewährten Platin-Diaphragma ausgestattet ist. Die A 162 enthält einen Temperatursensor zur automatischen Temperaturkompensation und zur Angabe der Messtemperatur, denn der pH-Wert ist nur mit Temperaturangabe aus-

sagefähig. Damit die Elektrode an praktisch alle pH-Messgeräte im Labor passt, besitzt sie einen SMEK-Steckkopf. So kann die Elektrode leicht mit einem geeigneten Anschlusskabel in gewünschter Länge an die pH-Meter unterschiedlicher Hersteller angesteckt werden.

pH-Messung in Laborreaktoren und Fermentern

Mit Laborreaktoren werden für vielseitige Anwendungen eingesetzt. Das breite Spektrum reicht vom Zusammenrühren von Kosmetikprodukten bis zu chemischen Reaktionen unter allen denkbaren Bedingungen. Für pH-Elektroden bedeuten Applikationen in der Kosmetik meist höhere Viskositäten und extreme Leitfähigkeiten. Für Applikationen in der Chemie müssen Elektroden der ganzen Bandbreite an Messmedien im weiten Temperatur- und gesamten pH-Bereich standhalten.

Fermenter dienen zur kontrollierten Aufzucht von Mikroorganismen und Säugerzellen. Die Einhaltung der pH-Sollwerte ist wesentlich, da der pH beim Überschreiten bestimmter Grenzen auf das Wachstum der Zellen hemmend wirkt. Zwingend notwendig ist eine sterile Arbeitsweise. Meist ist die CIP- und SIP-Fähigkeit der dort eingesetzten Elektroden wichtig. CIP steht für „Clean In Place“ und kann beispielsweise eine Behandlung mit 95°C heißer Natronlauge über 1 Stunde bedeuten. SIP wie „Steril In Place“ beschreibt die insbesondere in der Pharmaindustrie übliche Sterilisation der Kessel und Rohrleitungen bei ca. 135°C mindestens eine halbe Stunde lang.

Für diese Anwendungen sind pH-Sensoren gefordert, deren pH-Glas diese Beanspruchung verkraftet und deren Diaphragma insbesondere nicht durch Verschmutzung versagt. Speziell hierfür wurde die neue wartungsarme Elektrodenserie SteamLine entwickelt. Für die pH-Glaselektrode wird bei SteamLine das längst bewährte S-Glas eingesetzt [4]. Es sorgt für ein schnelles und stabiles Einstellverhalten (Abb. 2). Die war-

Tab. 1: Auswahl Membrangläser

pH-Glas Typ	Eigenschaften
A	für allgemeine Anwendungen, breiter Einsatzbereich, kurze Ansprechzeit auch in Trink-, Brauch- und Abwasser
S	verträgt hohe Temperatursprünge; auch in heißen alkalischen Lösungen sehr konstante Messwerte bei schneller Einstellzeit; für sterilisierbare Anwendungen
H	weiter pH- und Temperaturbereich; hohe Genauigkeit auch im stark alkalischen Bereich

Tab. 2: Auswahl gängiger Diaphragmen

Diaphragma Typ	Anwendungseigenschaften Vorteile	Nachteile
Keramik	allgemeine Anwendungen, robust	neigt ohne Überdruck auf Bezugselektrode zur Verschmutzung/Verstopfung
Platin	universal, schnell, konstant, verschmutzungsunempfindlich, rühr-/strömungsunempfindlich	nicht mechanisch reinigen
Schliff	verschmutzungsunempfindlich	handling, filigran
Faser	leichte Handhabung	kaum Reinigung möglich

tungsarme Bezugselektrode ist mit Druck beaufschlagt und gefüllt mit einem neu entwickelten Gelelektrolyten. Der Elektrolyt ist in seiner Zähigkeit so optimiert, dass er gerade so langsam aus dem Diaphragma fließt, dass dessen Poren freigehalten werden. In der Pharmaindustrie ist die Anzahl von Sterilisationen, die eine Elektrode übersteht, ein wichtiges Qualitätskriterium. Zahlreiche Dauerversuche und Praxistests belegen, dass die guten Messeigenschaften über lange Zeit sichergestellt sind.

Fazit

Die Auswahl des geeigneten Sensors ist zwar sowohl für Labormessungen als auch für kontinuierliche Messungen in Reaktoren oder Fermentern von wesentlicher Bedeutung.

Sensoren mit Platin-Diaphragma sind fast universell für sehr unterschiedliche Anwendungen im Labor einsetzbar. Diese preiswerten Sensoren sind einfacher in der Handhabung, und die Lebensdauer ist meist deutlich länger. Sie lassen sich mittels Kabel in unterschiedlichen Längen an allen gängigen Messgeräten einsetzen.

Für kontinuierliche Messungen eignen sich wartungsarme Elektroden mit druckbeaufschlagter Bezugselektrode. Bei vereinfachtem Einbau liefert der Überdruck in der Bezugselektrode weitgehend die positiven Messeigenschaften von nachfüllbaren Bezugssystemen in Zuverlässigkeit und Einstellzeit.

Literatur

- [1] Firmenschrift Schott-Geräte, „Wissenswertes über die pH-Messung“, 1993
- [2] Günter Tauber, „Das Platin-Diaphragma“, Chemie-Ingenieur-Technik plus, 1999
- [3] Frank Honold, „Das Platin-Diaphragma in der pH-Messtechnik“, LaborPraxis, Dezember 1999
- [4] Wolfgang Knappek, Jan Munk, „Qualität – auch eine Frage des pH-Wertes“ LaborPraxis, November 2000
- [5] Günter Tauber, „pH-Glaselektroden für den Einsatz in heißen alkalischen Medien“, Regelungstechnische Praxis 26 (1984), Heft 10

Der Autor

Dipl.-Chem. Wolfgang Knappek

Vertriebsleiter Elektroden und Messgeräte

Schott-Geräte GmbH

Hattenbergstr. 10

55122 Mainz

Fax : 06131 / 66-5001

electrodes@schott.com

www.schott.com/labinstruments