

Anlagenbau	Chemie	Pharma	Ausrüster
✓	✓✓✓	✓✓	
Planer	Betreiber	Einkäufer	Manager
✓	✓✓✓	✓	



## ENTSCHEIDER-FACTS

### Für Anwender

- Bei der pH-Messung erfordert jede Anwendung eine spezielle Art des Membranglases, der Membranform und des Diaphragmas und damit die genaue Auswahl der Elektrode im Hinblick auf die spätere Anwendung.
- Die neuen Processline-Elektroden vereinigen alle positiven Eigenschaften in sich. Sie lassen sich gut in schwierige Prozesse einbinden.
- Die universelle Einsetzbarkeit konnte auch in unterschiedlichen Anwendungen – sogar bei der pH-Bestimmung einer Lacklösung – nachvollzogen werden.
- Die Wartungsfreiheit ermöglicht den Einsatz in der kontinuierlichen Messung und bei unterschiedlichsten Applikationen.

# ALL IN ONE

**Prozesselektrodentechnik heute** Die Bestimmung des pH-Wertes ist sowohl im Labor als auch in der Prozesstechnik eine der am häufigsten durchgeführten Messungen. Viele Prozesse, ob chemische Synthesen, Reaktionen oder Enzymreaktionen im biologischen Bereich, laufen nur bei einem bestimmten pH-Wert optimal ab. Bislang musste die Elektrode speziell im Hinblick auf die Anwendung ausgelegt werden. Eine neue Elektrodenserie kommt dem Ideal – eine für alles – besonders nahe.

Zur Bestimmung des pH-Wertes werden meist pH-Einstabmessketten verwendet. Eine pH-Einstabmesskette besteht aus zwei Hauptkomponenten, die in einem Gehäuse vereinigt sind, nämlich erstens der Messelektrode mit der pH-sensitiven Membran und zweitens der Referenzelektrode. Die zwischen diesen beiden Elektroden gemessene Potentialdifferenz ist proportional zum pH-Wert der Lösung. So unterschiedlich wie die Anwendungen – von der über die pH-Regulierung bei Fällungsreaktionen bis hin zur pH-Messung im Kühlwasser – sind auch die Elektroden. Jede Anwendung erfordert eine spezielle Art des Membranglases, der Membranform und des Diaphragmas und damit die genaue Auswahl der Elektrode im Hinblick auf die spätere Anwendung.

### Autoren

Helmut Becker, Produktmanager Sensoren;

Dr. Iris Sound, Applikationen Sensoren,  
Schott Instruments

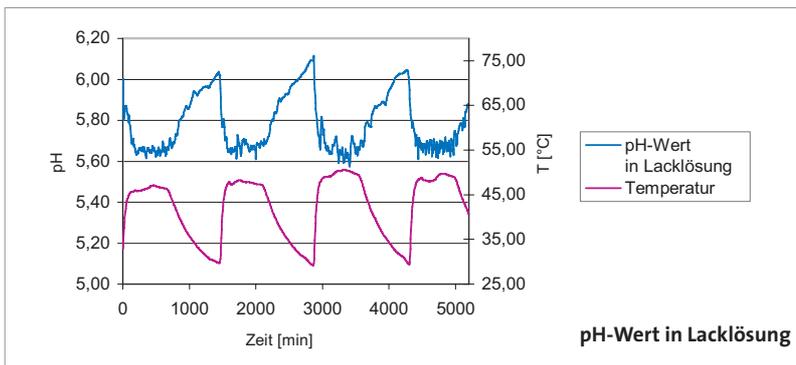
### Physikalischer Background

Um die Einflüsse der Elektrode auf die pH-Messung besser zu beschreiben, muss man den theoretischen Hintergrund beleuchten: Der pH-Wert ist definiert als der negative dekadische Logarithmus der  $H^+$ -Ionenaktivität in wässriger Lösung. Was passiert nun, wenn eine pH-Elektrode in ein solches Medium eintaucht? Die äußere Schicht des Membranglases quillt in der Lösung auf, und aus der Messlösung können  $H^+$ -Ionen in die Quellschicht eindringen. In dieser Quellschicht werden Alkaliionen aus dem Glas auf Grund der höheren Affinität der  $H^+$ -Ionen zu endständigen Silikatgruppen des Glases in einer Art Ionenaustausch verdrängt. Die Alkaliionen können in der Quellschicht wandern, aber umgekehrt können die  $H^+$ -Ionen aus der Quellschicht nicht zu den negativen Ladungen der Silikate im Glas vordringen. Dadurch baut sich an der Glas-Lösung-Grenzfläche ein Potenzial auf. Dieses Potenzial ist proportional zu dem pH-Wert der Lösung und kann gegen das stabile Potenzial einer Referenzelektrode ge-

messen werden. Die resultierende Potentialdifferenz wird dann in Abhängigkeit von der Kalibrierung in einen pH-Wert umgerechnet. Zum Kalibrieren werden die Potentialdifferenzen in unterschiedlichen Pufferlösungen bekannter pH-Werte ermittelt und in eine Kalibriergerade umgerechnet.

Aufgrund verschiedener Applikationen in Labor und Prozess werden unterschiedliche Anforderungen an das Membranglas gestellt, wie etwa die Einsetzbarkeit in unterschiedlichen pH-Bereichen und/oder die Verwendbarkeit bei stark unterschiedlichen Temperaturen. Ein Hersteller beispielsweise verwendet fünf verschiedene Membranglastypen mit unterschiedlichen Eigenschaften:

- L-Glas ist ein sehr niederohmiges Glas mit einem breiten Einsatzbereich. Es liefert eine sichere und schnelle Messwerteneinstellung über einen breiten Temperaturbereich.
- H-Glas ist für den basischen Bereich und für höhere Temperaturen (bis  $135^{\circ}C$ ). Es liefert auch im hochalkalischen Bereich sehr präzise Messwerte.



- S-Glas toleriert hohe Temperatursprünge und liefert auch in heißen alkalischen Lösungen sehr konstante Messwerte bei schneller Einstellzeit.
- A-Glas hat eine kurze Ansprechzeit in Trink-, Brauch- und Abwasser. Es lässt sich sehr gut in allgemeinen Anwendungen einsetzen.
- N-Glas liefert die besten Ergebnisse bei normalen Temperaturen über den ge-

samten pH-Bereich und ist für fast jedes Messgut einsetzbar.

#### Messung wird von Glas, Diaphragma und Membranform beeinflusst

Aber nicht nur das Membranglas spielt eine Rolle bei der Ausbildung des Potentials, sondern auch das Diaphragma. Das Diaphragma hat seine Hauptaufgabe darin, den elektrischen Kontakt der Messlö-

sung zur Referenzelektrode herzustellen. Darüber hinaus hat auch die Membranform einen Einfluss auf die Messung. Die am besten untersuchte und am weitesten verbreitete Form ist die Kugel. Sie zeichnet sich durch gute Verarbeitbarkeit in der Herstellung und eine hohe, gleichbleibende Qualität aus, und sie besitzt eine große Oberfläche und damit eine schnellere Einstellung auf das Probenmedium. Da das grundlegende Messprinzip der pH-Messung eine Potentialmessung ist, die sich aus unterschiedlichen Anteilen zusammensetzt, hat auch der Widerstand der Membran seinen Anteil an der Gesamtbilanz. Er ist bei der Kugelform am geringsten und hat damit nur einen kleinen Einfluss auf die Messung. Somit ist der Anteil des Potentials hauptsächlich durch die unterschiedlichen pH-Werte des Referenzelektrolyten und der Messlösung bestimmt.

Die neuen Processline-Elektroden vereinigen alle positive Eigenschaften in

sich. Sie haben folgende technischen Spezifikationen:

- Temperaturbeständigkeit: 0 bis 130 °C;
- pH-Bereich 0 bis 14;
- Druckbeständigkeit über den gesamten Temperaturbereich bis 10 bar;
- Membranglas H-Typ;
- wartungsfrei, d. h. verfestigter Elektrolyt mit KCl-Vorrat;
- zwei Lochdiaphragmen;
- unterschiedlichste Längen und Anschlüsse;
- Einschraubgewinde Pg 13,5:

Die universelle Einsetzbarkeit konnte auch in unterschiedlichen Anwendungen nachvollzogen werden. In einem Fall sollte der pH-Wert einer Lacklösung zur Beschichtung von Karosserieteilen bestimmt werden, die ein sehr schwieriges Medium darstellt. Erstens handelt es sich um eine Dispersion von unlöslichen Teilchen, und zweitens ist die Zusammensetzung der Lösung mit ihrem hohen Fluoridgehalt problematisch bei der Verwendung von Glaselektroden. In diesem Fall wurde der pH-Wert der Lacklösung über mehrere Tage unter wechselnden Temperaturen mit einer Processline-Elektrode aufgezeichnet. Es zeigte sich, dass sich schnell ein konstanter Messwert einstellte, und dass selbst unter den herrschen-

den extremen Bedingungen (Messmedium, unterschiedliche Temperaturen) auch nach mehreren Tagen noch reproduzierbare Ergebnisse erhalten wurden. Auch die Kalibrierung vor und nach der Messung zeigte gleiche Ergebnisse; dies spricht dafür, dass die Elektrode durch dieses aggressive Medium nicht angegriffen wurde. Die Grafik zeigt den Verlauf des pH-Wertes und der Temperatur während der Messung.

Gerade bei dieser Anwendung ist eine Reinigung der Elektrode nach der Messung wesentlich, da durch die Lacklösung eine Verschmutzung der Membran erfolgen könnte. Hier einige allgemeine Empfehlungen zur Reinigung von pH-Elektroden.

### Chemisch reinigen, nicht mechanisch

Schmutzanhaftungen aller Art auf der Membranoberfläche oder auf dem Diaphragma können zu einer starken Verkürzung der Einsatzdauer der Elektrode führen. Die häufigste Ursache für den Ausfall von Elektroden ist Versagen des Diaphragmas. Auch sind bei Elektroden mit Flüssigelektrolyt Partikel oder Schmutz im Inneren der Elektrode schnellstmöglich zu entfernen. Die Reinigung der Elektrode sollte vorzugsweise

chemisch und nicht mechanisch erfolgen, da dies oft zur vollständigen Zerstörung der Elektrode führt.

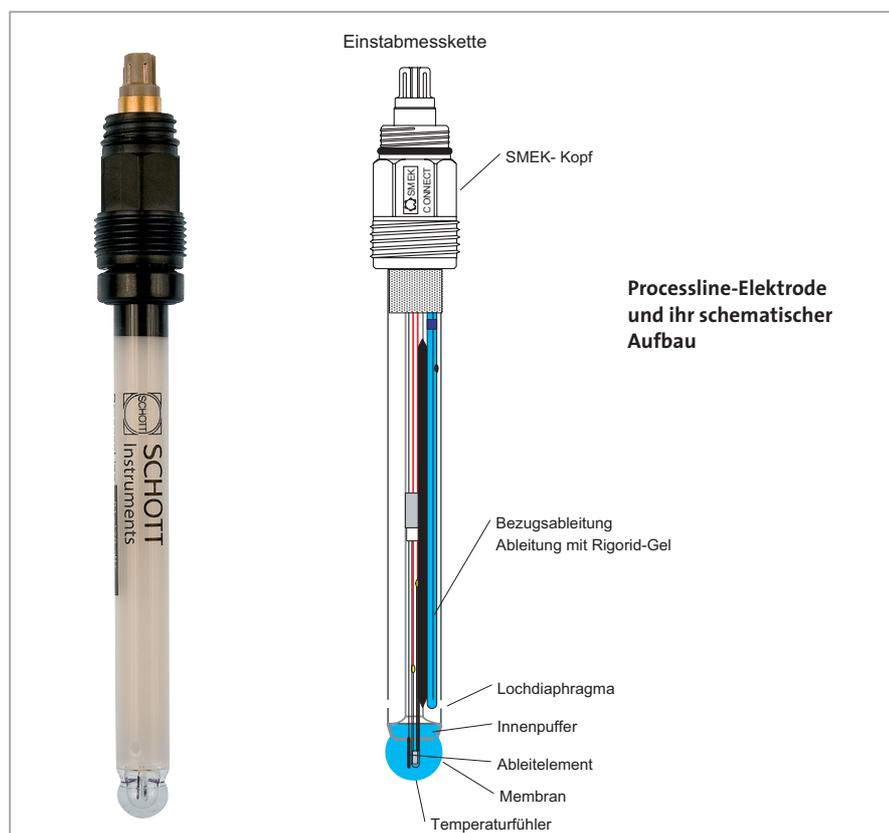
Bei Schmutzanhaftungen außen an der Elektrode und am Diaphragma können folgende Reinigungsschritte durchgeführt werden:

- Anorganische Anhaftungen: Ein Eintauchen der Elektrode in 0,1 mol/l HCl oder 0,1 mol/l NaOH für einige Minuten müsste die Anhaftung in den meisten Fällen ablösen. Gelingt dies nicht, sollten die Lösungen vorsichtig bis auf 50 °C erwärmt werden, ehe man die Säuren- oder Laugenkonzentration erhöht.
- Organische Anhaftungen: Abspülen der Elektrode mit entsprechenden organischen Lösemitteln, zum Beispiel Ethanol oder Aceton. Ist eine Elektrode mit Kunststoffschicht im Einsatz, muss dabei die Widerstandsfähigkeit des Kunststoffs gegen organische Lösemittel beachtet werden. Die Membran kann auch mit einem angefeuchteten, fusselfreien, weichen Tuch vorsichtig und kurz abgerieben werden.
- Proteine: Proteine sollten durch ein Eintauchen der Elektrode in eine Pepsin/HCl-Lösung für maximal 1 h gelöst werden.
- Sulfide am Keramikdiaphragma: Sulfide sollten durch eine Behandlung der Elektrode mit Thioharnstoff/HCl-Lösung (7,5% in HCl 0,1 mol/l, bis die Farbe verschwunden ist) entfernt werden.

Nach der Reinigung sollte die Elektrode mit entionisiertem Wasser abgespült und für mindestens 1 h in Elektrolytlösung gestellt werden. Darüber hinaus muss vor der Messwertaufnahme das Gerät neu kalibriert werden.

Allgemein sollte bei dem Gebrauch von pH-Einstabmessketten noch auf folgende Punkte geachtet werden: Elektroden sind nach dem Gebrauch nicht trockenzureiben. Sie sind nicht als Rührer zu verwenden. Das Wässerungskäppchen ist auch mit dem entsprechenden Innenelektrolyt zu füllen.

**Fazit:** Die neuen Processline-Elektroden lassen sich gut in schwierige Prozesse einbinden. Die Wartungsfreiheit ermöglicht den Einsatz in der kontinuierlichen Messung und bei unterschiedlichsten Applikationen. ■



**KONTAKT** [www.chemietechnik.de](http://www.chemietechnik.de)

Weitere Infos

CT 618