

Kritische Einflussgrößen bei der pH-Messung

Dr. Jan Bösche und Dr. Jürgen Schleicher • JUMO GmbH & Co. KG, Fulda

Korrespondenz: Dr. Jürgen Schleicher, JUMO GmbH & Co. KG, Moritz-Juchheim-Straße 1, 36039 Fulda;
e-mail: juergen.schleicher@jumo.net

Zusammenfassung

Der pH-Wert ist die meistverwendete Messgröße in der wässrigen Analytik. In der chemischen und pharmazeutischen Industrie hängt die Produktqualität maßgeblich von der Einhaltung eines engen pH-Bereiches ab. Auch in der Lebensmitteltechnik spielt diese Messgröße eine wichtige Rolle. Eine genaue pH-Messung hilft, die Endprodukte zu verbessern und die Anzahl unerwünschter Nebenprodukte zu vermindern. Doch eine exakte pH-Messung ist einer Vielzahl chemischer, physikalischer und mechanischer Einflussgrößen unterworfen. Der vorliegende Beitrag erläutert mögliche Fehlerquellen und stellt detaillierte Lösungsansätze vor. Außerdem gibt er praktische Hinweise zu Auswahl und Einsatz von pH-Sensoren und beleuchtet dabei verschiedene kritische Einflussgrößen.

Einleitung

Bei der pH-Messung handelt es sich um eine der am häufigsten gemessenen physikalisch-chemischen Messgrößen: Überall dort, wo Wasser verwendet oder behandelt wird, misst man den pH-Wert, zum Beispiel in Schwimmbädern, Wasserwerken, Klärwerken, in der Getränke-, Lebensmittel- und der Arzneimittelherstellung.

Die Gründe hierfür sind verschiedenen. Zum einen machen regulatorische Anforderungen (Badewasserverordnung der Länder für Schwimmbäder oder DIN 19643 für die Wasseraufbereitung) eine kontinuierliche pH-Messung und Dokumentation der Messstelle erforderlich. Zum anderen stellt gerade in der chemischen und pharmazeutischen Industrie die pH-Messung einen qualitätsbestimmenden Parameter dar. Die Einhaltung enger Grenzwerte für den pH-Wert garantiert die geforderte Produktqualität, erhöht die Ausbeute der gewünschten End-

produkte und verringert den Anteil unerwünschter Nebenprodukte. Bei der pH-Messung gilt es allerdings einiges zu beachten: Dies betrifft sowohl die Auswahl des Sensors als auch dessen regelmäßige Kalibrierung und Wartung.

Um die pH-Messung und damit verbundene kritische Einflussgrößen zu verstehen, hilft ein Blick auf das Prinzip der Messung: Die pH-Messung ist eine Spannungsmessung zwischen zwei Elektroden. Die beiden Einzelelektroden – nämlich Bezugs- (oder auch Referenz-) und pH-Elektrode – sind in einer so genannten Einstabmesskette zu einer baulichen Einheit zusammengefasst. Jede der beiden Einzelelektroden liefert ein Potenzial, welches für sich genommen nicht messbar ist. Erst wenn man beide Potentiale gegeneinander misst, wird daraus eine messtechnisch erfassbare elektrische Spannung. Hierfür wird ein pH-Meter benötigt, also ein „Voltmeter“ mit einem besonders hohen Eingangswiderstand. Der Eingangswiderstand

des pH-Meters muss um einige Zehnerpotenzen höher sein als der Innenwiderstand der pH-Elektrode, damit es bei der Messung nicht zu einem Spannungsabfall am pH-Meter kommt.

Prinzip der pH-Messung mit einer Einstabmesskette

Abb. 1 zeigt detailliert die Komponenten der pH-Messung und der pH-Elektrode. Die rote Linie stellt den elektrischen Verbindungsweg zwischen den beiden Elektroden dar. Der durchgezogene Teil der elektrischen Verbindung im oberen Bereich oberhalb des Elektrodenkopfes zwischen Einstabmesskette und pH-Meter wird durch pH-Anschlusskabel und Steckkontakte übernommen. Der gestrichelte Teil der roten Linie markiert eine unsichtbare elektrische Verbindung, ohne die eine pH-Messung nicht möglich ist. Der gestrichelte Verbindungsteil von der Innenableitung der pH-Elektrode

zum Ableitelement der Bezugs-
elektrode geht über den Innenpuffer,
die Glasmembran, das Messmedium,
das Diaphragma und den Bezugs-
elektrolyten. Häufig resultieren Pro-
bleme bei der pH-Messung aus einer
Erhöhung des Widerstandes oder so-
gar einer vollständigen Unterbre-
chung des elektrischen Kontaktes
an einer Stelle dieses Messkreises.
Anhand Abb. 1 werden Stellen deut-
lich, an welchen messtechnische Pro-
bleme auftreten können. Tab. 1 zeigt
Wege auf, anhand derer diese Pro-
bleme gelöst werden können. Die
entsprechenden Nummern bezeich-
nen den Ort in Abb. 1, an welchem
die jeweiligen Messprobleme auftre-
ten (z. B. Glasmembran (1)).

Zahlreiche mögliche Fehlerquellen

Glasmembran (1)

Beläge am pH-empfindlichen Mem-
branglas können die pH-Messung
deutlich stören oder sogar unmög-
lich machen. Falls sich Schmutz,
Feststoffe, Biofilme, schwer lösliche
Niederschläge, Kalk oder auch Öle
dort ablagern, kann die Messfläche
nicht mehr durch das Messmedium
erreicht werden. Dadurch steigt der
elektrische Widerstand an dieser
Stelle und es kann zu Fehlmessungen
kommen. Die Glasmembran sollte
durch regelmäßige Reinigung bei
der ohnehin periodisch fälligen Kali-
brierung sauber gehalten werden.

Dabei muss ein etwaiger Belag
möglichst chemisch statt mecha-
nisch gelöst werden. Eine grobe me-
chanische Reinigung etwa durch
Scheuerpulver oder harte Bürsten
schädigt die Oberfläche der Glas-
membran, was deren Empfindlich-
keit vermindert. Stattdessen sollten
Anwender versuchen, beispielsweise
Kalk oder Metallhydroxide durch
verdünnte Säuren zu lösen (etwa
durch Anwendung einer einprozentigen
Salzsäure für einige Minuten).
Biofilme, Fette und Öle können
durch tensidhaltige Reinigungs-
lösungen entfernt werden, Proteine

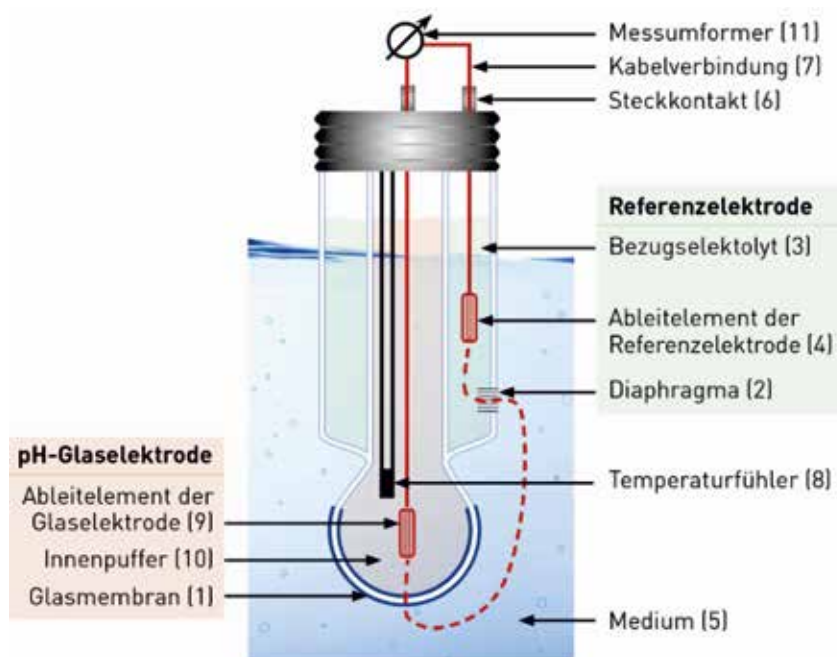


Abb. 1: Komponenten der pH-Messung und der pH-Elektrode (Quelle alle Abbildungen: JUMO GmbH & Co. KG).

mit einer Pepsin-/Salzsäure-Lösung.
Niederschläge aus Silbersulfid im
Diaphragma lassen sich mit Thio-
harnstoff-Lösung lösen. Wenn es sich
um eine Messstelle handelt, bei wel-
cher in kurzen zeitlichen Abständen
Probleme mit äußerlichen Ver-
schmutzungen an der pH-Elektrode
auftreten, stellt die Verwendung einer
Wechselarmatur mit automati-
scher Reinigungsvorrichtung eine
mögliche Abhilfe dar.

Diaphragma (2)

Das Diaphragma der pH-Elektrode,
welches aus poröser Keramik, einem
porösen Teflonring, einem kleinen
Loch oder einem Spalt bestehen
kann, übernimmt an sich wider-
sprüchliche Aufgaben: Einerseits er-
möglicht das Diaphragma durch den
Ausfluss von Elektrolyt (meist Kali-
umchlorid – KCl) den elektrolyti-
schen Kontakt zwischen Bezugs-
elektrolyt und Messmedium, anderer-
seits soll es ein allzu schnelles Auslaugen
des Elektrolyten verhindern. Wenn
Teile des Diaphragmas durch schwer
lösliche Verbindungen blockiert wer-
den, führt dies über eine Erhöhung
des Widerstands zu einer trägen

pH-Messung, wobei auch der Null-
punkt der pH-Elektrode verschoben
sein kann. Ein schwer löslicher Nie-
derschlag bildet sich im Diaphragma,
wenn dort Anionen aus dem Mess-
medium mit Silberionen aus dem Be-
zugsselektrolyten zusammentreffen,
die ein schwer lösliches Salz bilden.
Dies gilt beispielsweise für Sulfide,
Bromide, Iodide. Durch die Verwen-
dung einer hochwertigen Elektrode
mit Patronenbezugsystem als Ab-
leitelement (4) lassen sich diese Pro-
bleme umgehen. In diesem Fall ent-
hält der Bezugsselektolyt (3) keine
Silberionen.

Preiswertere Elektroden mit
Drahtableitungen arbeiten mit einem
Bezugsselektolyt, welcher mit Silber-
chlorid gesättigt ist. Bei besonderen
Problemfällen, die sich nicht auf an-
dere Weise lösen lassen, kann auch
eine Bezugsselektrode Verwendung
finden, die mit einer kontinuierlichen
Nachführung von flüssiger Kalium-
chlorid-Lösung arbeitet. Durch den
permanenten Ausfluss von Kalium-
chlorid-Lösung aus einem porösen
Diaphragma werden Bestandteile
des Messmediums vom Diaphragma
ferngehalten. Bei einem solchen Sys-

Tabelle 1
Kritische Einflussgrößen bei der pH-Messung.

Prozessmedium	Auswirkung auf Komponente	Gegenmaßnahme
Schmutz, Ablagerungen		
<ul style="list-style-type: none"> • Kalk, schwer löslicher Niederschlag • Öle, Fette • Biofilme 	Belag auf Glasmembran (1), Blockade des Diaphragmas (2)	Wartung, spezielle Elektroden, Wechselarmatur mit Reinigungseinrichtung
Chemischer Angriff		
• Flusssäure, Alkalilaugen, Komplexbildner	Korrosion der Glasmembran (1)	Wahl spezieller Elektroden
• Schwer lösliche Verbindungen mit Ag+	Reaktionen am Diaphragma (2)	
• Elektrodengifte: Metallionen, Cyanide, usw.	Diffusion in Referenzelektrode (3), (4)	
Spezielle Medien		
• Wasser mit niedriger Leitfähigkeit	Hoher Widerstand zwischen pH-Glas- (1), (10), (9) und Referenzelektrode (2), (3), (4)	Wahl spezieller Elektroden
• Stark saure Medien	Säurefehler an Glasmembran (1)	
• Stark alkalische Medien	Alkalifehler an Glasmembran (1), Glaskorrosion	
Umgebungsbedingungen		
Physikalisch		
<ul style="list-style-type: none"> • Extreme T / T-Wechsel • Extreme Drücke / Druckwechsel 	Materialbeanspruchung besonders der Fügeverbindungen reduziert Standzeit	Wahl spezieller Elektroden
• Austrocknung	Glasmembran (1)	Wässerung der Glasmembran, spezielle Armatur
• Anströmung	Signaleinfluss auf Diaphragma (2)	Elektrode mit 3 Diaphragmen wählen
Elektrisch		
• Felder	Elektrische Störungen (7)	Prüfung der Installation
• Potenziale	Verfälschung Messsignal (7)	Erdung, Schirmung
• Stromfluss, Polarisierung	Schädigung der Referenzelektrode (3), (4)	Prüfung der Installation
• Feuchtigkeit	Kurzschluss in Steckkontakten (6) und Kabelverbindung (7) führt zu Steilheitsverlust, ggf. Schädigung der Referenzelektrode	Kabel und Stecker austauschen
Mechanisch		
• Partikel	Abrasive Wirkung auf Glasmembran (1) reduziert Standzeit	Spezielle Bauform der Glasmembran (Flachmembran)
• Schwingungen, Erschütterungen	Materialbeanspruchung reduziert Standzeit	Anderen Einbauort wählen

tem muss stets ausreichend Kaliumchlorid-Lösung vorhanden sein und der Druck auf dem Bezugs elektrolyten muss etwas höher (einige Zehntel bar) sein als der Druck im Medium.

Fast immer finden kontinuierliche Messungen in fließendem Wasser statt. Jede Messkette reagiert mehr oder weniger stark auf die Wasserbewegung. Die Messwertabweichungen durch Anströmungs- und Rühreffekte können bis zu 40 mV betragen [1]. Während neue Messketten noch relativ unempfindlich gegenüber Änderungen der Anströmung reagieren, kann der Effekt bei schon über längere Zeit hinweg eingesetzten Messketten erhebliche Messwertabweichungen verursachen. Eine wesentliche Einflussgröße ist dabei die Orientierung des Diaphragmas in Abhängigkeit von der Strömungsrichtung. So zeigen Elektroden mit nur einem Keramikdiaphragma eine größere Strömungsabhängigkeit als eine Elektrode mit drei Diaphragmen – beziehungsweise mit Teflonring oder Spaltdiaphragma. Eine regelmäßige Kontrolle der Anströmpflichkeit gibt Auskunft über den Zustand der Messkette. Bei einer zu großen Anströmpflichkeit ist ein Austausch der Messkette notwendig.

Elektrodingifte im Messmedium

Bezugs elektrolyt (3) und Ableitelement der Referenzelektrode (4)

In ungünstigen Fällen kann das Messmedium Elektrodingifte enthalten, die über das Diaphragma und den Bezugs elektrolyten das Ableitelement erreichen können. Dort zerstören sie die Silber/Silberchlorid-Bezugs elektrode, wodurch sich deren Potenzial verschiebt. Bei wartungsarmen Elektroden mit geliertem oder festem Bezugs elektrolyt kann das Erreichen der Bezugs elektrode durch verschiedene Maßnahmen hinausgezögert werden: Beispielsweise kann eine so genannte Doppelkammer-Elektrode (Abb. 2) zum Einsatz

kommen, bei welcher der Bezugs elektrodenraum eine zusätzliche Barriere enthält. Vollkommen vermieden werden solche Probleme bei Verwendung der bereits oben angesprochenen Lösung mit permanenter Nachführung von flüssiger Kaliumchlorid-Lösung.

Messmedium (5)

In bestimmten Medien können besondere Probleme mit der pH-Messung auftreten: In Wasser mit niedriger Leitfähigkeit etwa (zum Beispiel entionisiertes, destilliertes, vollentsalztes Wasser) wird der elektrische Widerstand der Verbindung über das Messmedium besonders hoch. Das hat eine träge, drift- und stör anfällige pH-Messung zur Folge. Eine Lösung für dieses Problem sind spezielle Elektroden, die einen Vorrat an festem Kaliumchlorid im Bezugs elektrolyten haben und besonders viel Kaliumchlorid über drei Diaphragmen freisetzen.

Sollte die Leitfähigkeit des Wassers unter $50 \mu\text{S}/\text{cm}$ liegen, dann ist es besser, auf die oben erwähnte Lösung mit der permanenten Nachführung von flüssiger Kaliumchlorid-Lösung zurückzugreifen. Dabei kann über den Druck auf dem KCl-Vorratsgefäß die Menge des in Diaphragma-Nähe freigesetzten KCl gesteuert werden. Die sich um Diaphragma und Membranglas bildende KCl-Wolke erhöht lokal die Leitfähigkeit des Messmediums und macht somit eine störungsfreie pH-Messung erst möglich. Auf jeden Fall sollte man bei dieser Wasserqualität in einer von der äußeren Umgebung abgeschirmten Durchflussarmatur messen, da sich der pH-Wert des Wassers sonst durch die Auf-

nahme von Kohlendioxid aus der Luft verändern kann.

Sofern die nachträgliche Aufsalzung des Wassers durch das KCl aus dem Bezugs elektrolyten stört, muss mit Verwurf des Messwassers gearbeitet werden. Bei extremen pH-Werten kann es durch den sog. Alkalifehler beziehungsweise den Säurefehler zu Abweichungen kommen. Die heutigen Membrangläser sind in Bezug auf den Säurefehler so optimiert, dass die Abweichung vernachlässigbar gering ist. Der Alkalifehler macht sich bemerkbar, wenn bei hohen pH-Werten größere Mengen von Lithium- oder Natriumionen im Messmedium enthalten sind. Durch den Alkalifehler werden bei hohen pH-Werten zu niedrige Werte vorgetäuscht. Für einen solchen Anwendungsfall sind pH-Elektroden mit speziellem Membranglas erhältlich, das hier eine besonders geringe Abweichung aufweist.

Medien, die Fluoridionen enthalten und einen pH-Wert unter 4 haben, können das Membranglas chemisch angreifen und letztendlich auflösen. Um in flusssäurehaltigen Medien zu messen, wurden Membrangläser entwickelt, die zwar beständiger gegen Flusssäure sind – aber dennoch werden auch diese irgendwann angegriffen. Wenn ein Messmedium zu hohe Konzentrationen von Fluoridionen ($> 1 \text{ g/l}$) enthält und einen pH-Wert unter 4 hat, dann sind eine Antimonelektrode und ein KCl-Vorratsgefäß mit einer separaten Bezugs elektrode die bessere Wahl.

Sind die Elektroden in Rohrleitungen oder geschlossenen Reaktoren eingebaut, so ist auch der Einfluss des Drucks auf die einzelnen Komponenten zu beachten. Er wirkt zum einen auf die Referenzelektrode und zum anderen auf den pH-Wert. Der Einfluss auf das Referenzsystem lässt sich durch Wahl einer entsprechend druckfesten Messkette leicht berücksichtigen. Druckfeste oder auch wartungsarme Elektroden sind solche mit einem verfestigten Bezugs elektrolyten. Dieser hat den Vorteil, dass kein Messmedium über das Dia-



Abb. 2: Doppelkammer-Elektrode.

phragma in den Bezugs Elektrodenraum eindringen kann, da der verfestigte Bezugs elektrolyt dem eindringenden Messmedium einen mechanischen Widerstand entgegensetzt.

Alternativ kann bei Messungen unter Druck natürlich auch eine Elektrode mit flüssigem Bezugs elektrolyt verwendet werden, welcher ihrerseits mit einem etwas höheren Druck als das Messmedium beaufschlagt wird. Auf diese Weise ist stets sichergestellt, dass immer Bezugs elektrolyt aus dem Diaphragma austritt. Selbstverständlich muss der Verlust der Bezugs elektrodenflüssigkeit im Vorratsgefäß regelmäßig ausgeglichen werden. Dieser Wartungsaufwand lässt sich durch den Einsatz der bereits erwähnten wartungsarmen Elektroden vermeiden. Neben den Auswirkungen auf die pH-Elektrode kann der Druck auch physikalische Vorgänge im Messmedium hervorrufen, die sich durch pH-Schwankungen bemerkbar machen.

In Prozessmedien, welche pH-aktive Gase enthalten – etwa Ammoniak, Kohlendioxid oder Schwefelwasserstoff –, ändert der Druck den pH-Wert. In basischen Lösungen nimmt der pH-Wert bei steigendem Druck zu (zum Beispiel NH_3 in Wasser) und in sauren nimmt er ab (zum Beispiel SO_2 in Wasser). Erfolgt eine Vergleichsmessung unter normalen Druckbedingungen, so fällt das Messergebnis entsprechend höher beziehungsweise tiefer aus. Häufig verstärkt bei niedrigerem Druck ein Ausgasen des gelösten Gases diesen Effekt.

Stecker und Kabel müssen passen

Steckkontakte (6)

pH-Einstabmessketten werden mit fest vergossenen Anschlusskabeln (hauptsächlich für den Laborbedarf) oder mit einem Anschlussystem geliefert – bestehend aus Steckkopf mit korrespondierender Anschlussbuchse mit Verbindungskabel (Prozessmesstechnik). Hierbei sind verschiedene Stecksysteme (N-Kabel-

buchse für Elektroden ohne Temperaturfühler) oder VarioPin (VP) für Elektroden mit integriertem Temperaturfühler verfügbar. Da es sich bei pH-Messketten um Verschleißteile handelt, sollte gut überlegt sein, ob Versionen mit integrierten Temperaturfühlern verwendet werden sollten. Denn bei jedem Messkettenwechsel wird der Temperaturfühler mit entsorgt und muss wieder neu erworben werden. Ein Problem ist allerdings, dass die meisten Hersteller eigene Anschlussysteme entwickelt haben, was zu einer Inkompatibilität der Messeinrichtungen unterschiedlicher Hersteller führt.

Bei den Anschlussystemen ist die Verbindung zwischen Elektrode und Kabel meist durch Verschrauben mechanisch gesichert. Ein O-Ring verhindert ein Eindringen von Feuchtigkeit. Die Angaben der Schutzklasse des Stecksystems (meist IP 65, IP67 oder IP68) gelten im gesteckten Zustand.

pH-Anschlusskabel (7)

pH-Einstabmessketten stellen eine hochohmige elektrische Spannungsquelle dar. Aus diesem Grund sind die Signale anfällig gegenüber elektromagnetischen Störungen. Für die Messung bedeutet dies, dass sowohl das pH-Meter oder der pH-Messumformer/-Regler als auch alle elektrischen Verbindungen einen sehr hohen Eingangs- beziehungsweise Isolationswiderstand ($R_{\text{Eingang}} > 1 \text{ T}\Omega$, $R_{\text{ISO}} > 1 \text{ G}\Omega/\text{km}$) aufweisen müssen. Jeder Kurzschluss (etwa durch Feuchtigkeit, falsche Leitung) verursacht Messfehler und kann die Messkette schädigen. Um eine einwandfreie Übertragung des Messsignals zu erhalten, werden in der pH-Messtechnik nur spezielle Koaxialleitungen verwendet. Sie stellen die elektrische Verbindung zwischen dem Sensor und dem Messumformer her. Die pH-Leitungen weisen einen speziellen Aufbau auf: Zusätzlich zu einer Kupferschirmung ist eine halbleitende Schicht vorhanden.

Die Kabel dürfen aufgrund der Hochohmigkeit der pH-Messkette nicht über Klemmen geführt werden.

Ist die Schirmung zwischen Einstabmesskette und Messumformer an einer Stelle unterbrochen, so kann es zur sog. Handempfindlichkeit der Messung kommen. In der Praxis wird der Schirm der Messkette geerdet. Im Prozessmedium selbst kann elektrischer Strom fließen (beispielsweise in galvanischen Anlagen). Auch können durch den Einsatz verschiedener Metallkomponenten in der Anlage Korrosionsströme auftreten und den Messwert verfälschen. Typischerweise ist in industriellen Anlagen das Prozessmedium über die Rohrleitung geerdet. Befinden sich allerdings die Erdung des Messgerätes und die Messstellenerde auf verschiedenen Potenzialen, so kann der dann fließende Ausgleichsstrom zu einer Verfälschung der Messwerte oder sogar zu einer Zerstörung der Bezugs elektrode führen.

Abhilfe schafft hier eine gesonderte Erdungsleitung. Falls das Prozessmedium nur eine geringe Leitfähigkeit besitzt oder die Rohrleitungen aus einem nicht leitenden Material bestehen, so erfolgt die Erdung durch einen sog. Erdungsstab aus Edelmetall, der in die Rohrleitung eingeschraubt und mit dem Messumformer elektrisch leitend verbunden wird. Ferner ist die Kabellängung möglichst kurz zu halten – schon wegen der Notwendigkeit der Messkettenkalibrierung. Bei Kabellängungen über 15 m wird zum Beispiel ein auf die Elektrode aufschraubbarer Impedanzwandler empfohlen. Meist sind diese batteriebetrieben und senken den Innenwiderstand der pH-Elektrode so weit, dass die Übertragung des pH-Signals störungsfrei möglich ist.

Die Miniaturisierung leistungsfähiger Elektronik ist in den letzten Jahren stark vorangeschritten. Sie erlaubt es heute, die pH-Elektrode direkt mit einer Auswertelektronik zu versehen. Die Verarbeitung des hochohmigen pH-Signals sowie die Signalaufbereitung geschehen direkt im Kopf der Elektrode. Das Signal kann digital (etwa über Modbus oder HART-Protokoll) oder analog (4...20

mA Stromsignal) an ein übergeordnetes Leit-system gegeben werden. Ein großer Vorteil ist die verbesserte Signalübertragung gegenüber hochohmigen analogen Sensor-Originalsig-nalen. Diese Intelligenz im Sensorkopf ermög-licht es darüber hinaus, die Kalibrierdaten di-rekt im Sensor zu speichern. Das erlaubt eine einfache Inbetriebnahme neuer Messstellen auch durch nicht geschultes Personal. Aller-dings werden diese Vorteile dadurch erkauft, dass am Ende der Elektrodenstandzeit die komplette Elektrode samt Elektronik entsorgt werden muss. Ein Recycling der fest integrier-ten Elektronik ist somit nicht möglich.

Auf die Temperatur kommt es an

Temperatureinfluss (p / T-Wechsel / extreme Temperatur) (8) & (1)

Der Temperaturwert ist eine grundlegende In-formation für die Temperatur-Kompensation des Messumformers (11), außerdem soll er häufig als zusätzliche Information zum pH-Wert dokumentiert werden. Besonders zweck-mäßig sind daher Messketten, in denen ein Temperaturfühler (8) bereits integriert ist. Für beide Sensoren (pH-Messkette und Tem-peraturfühler) sind in diesem Fall nur eine Einbaustelle und ein Anschlusskabel erforder-lich. Die Temperatur stellt hierbei in doppelter Hinsicht einen wesentlichen Einflussfaktor dar: Zum einen sind alle chemischen Prozesse temperaturabhängige Gleichgewichtsreaktio-nen, also auch der pH-Wert des Messmedi-ums.

Zum anderen liefert die pH- Messkette ein von der Temperatur abhängiges Spannungssig-nal. Den Zusammenhang zwischen pH-Wert, Temperatur und Spannung beschreibt die Nernst-Gleichung:

$$\Delta E = E_0 + RT/nF \cdot \ln a_1/a_2$$

ΔE : Messkettenspannung

E_0 : Standardspannung des Referenzsystems

R : Allgemeine Gaskonstante

(= 8.314 J K⁻¹ mol⁻¹)

T : Absolute Temperatur [K]

n : Ladungszahl des Wasserstoffions: $n = 1$

F : Faradaykonstante

(= 96485 C mol⁻¹)

a_1 : Aktivität der Wasserstoffionen im Mess-medium

a_2 : Aktivität der Wasserstoffionen im Innenpuf-fer (konstant)

Der Ausdruck RT/nF wird in der Praxis als Nernstspannung (k) bezeichnet und stellt die



21 CFR Part 11-
konformes
Messdaten-Monitoring

Produktions- Klima stets unter Kontrolle.

Mit dem Datenmonitoring-System
testo Saveris mit umfassendem
Alarm-Management.

- Automatisierte und lückenlose Messdaten-Erfassung
- Präzise Messung von Temperatur, Feuchte, Differenzdruck und andere Messgrößen
- Hohe Sicherheit durch redundante Datenarchivierung
- Full-Service mit Mapping, Projektierung, Kalibrierung, Inbetriebnahme und Einweisung

theoretische Empfindlichkeit (Steilheit) einer pH-Messkette dar (Abb. 3).

Bei einer Temperatur von 25°C entspricht das einer Spannungsänderung von 59,16 mV pro Zehnerlogarithmus (pH-Einheit). Während die Messkette bei 10°C für einen pH-Wert von 8 etwa -56 mV abgibt, so sind es für den gleichen Wert bei 25°C schon -59 mV. Der Messumformer muss die Temperatur der Messkette kennen, um den richtigen pH-Wert berechnen zu können. Bei relativ konstanter Temperatur genügt es, den Temperaturwert am Messumformer per Hand einzustellen (zum Beispiel in Schwimmbädern).

Bei veränderlichen Temperaturverhältnissen ist eine Messkette mit Temperatursensor zu empfehlen. Durch die Temperaturinformation verwendet der Messumformer automatisch die temperaturkorrigierte Steilheit. Bei realen Messketten weicht die Steilheit der Messkette meistens von dem Idealwert, der Nernst-Spannung, ab. Auch der Nullpunkt (Abb. 4) realer Messketten ist temperaturabhängig. Wird für reale pH-Elektroden bei verschiedenen Temperaturen (Isothermen) die Messkettenspannung als Funktion des pH-Wertes ermittelt, so schneiden sich die erhaltenen Kennlinien der Elektrode in einem Punkt. Dieser wird Isothermenschnittpunkt genannt. Er kann vom realen Nullpunkt der Elektroden abweichen.

Jedoch sind gute pH-Messketten so aufgebaut, dass der Isothermenschnittpunkt im Messkettennullpunkt bei pH 7 liegt. Für eine sehr genaue Messung wird empfohlen, die Messung und Kalibrierung bei derselben Temperatur durchzuführen. Es ist darauf zu achten, dass die zuvor beschriebene Temperaturkompensation nur die temperaturbedingte Änderung der Nernst-Spannung berücksichtigt. Eine eventuell temperaturabhängige Verschiebung des chemischen Gleichgewichtes kann die Temperaturkompensation im Messumformer nicht ausgleichen. Darüber hinaus ist zu berücksichti-

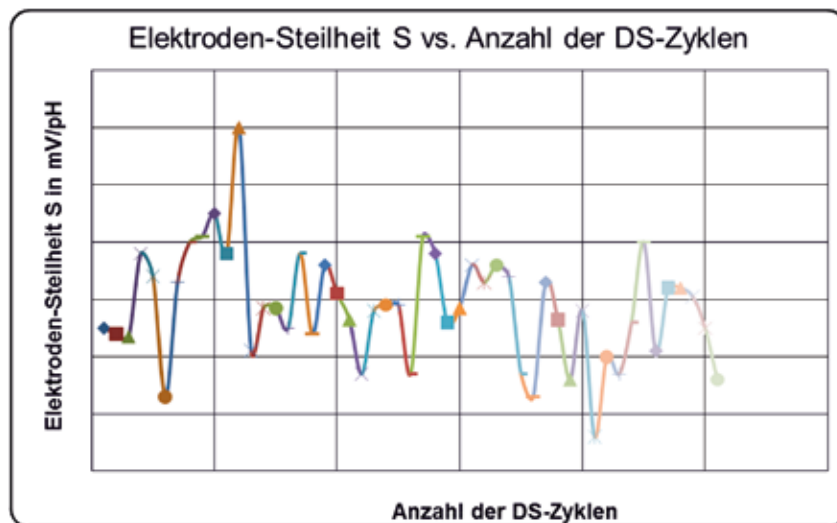


Abb. 3: Elektroden-Steilheit.

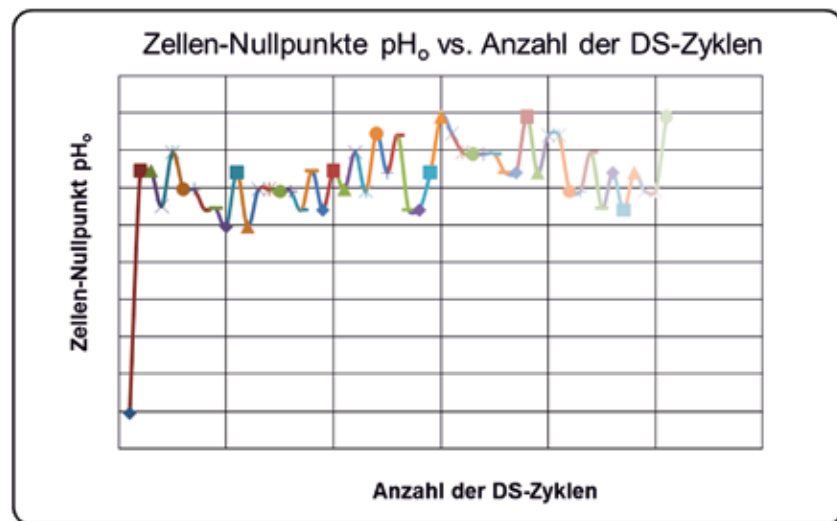


Abb. 4: Verlauf des Zellen-Nullpunkts.

gen, dass die Prozesstemperatur auch die einzelnen Komponenten der Messkette beeinflusst. Sie bestimmt die Lebensdauer der Elektrode maßgeblich.

So wird zum Beispiel bei einer Kombination aus hohem pH-Wert und hoher Temperatur die Quellschicht der Glasmembran (1) schneller angegriffen – dies verringert die Lebensdauer. Auch der bereits beschriebene chemische Angriff der Glasmembran durch Flußsäure (HF) erfolgt bei hoher Temperatur schneller. Jeder pH-Elektrodenhersteller hat spezielle Membrangläser im Pro-

gramm, die für den Dauereinsatz bei hoher Temperatur optimiert wurden. Eine besondere Herausforderung stellen Membrangläser dar, die für Temperatursprünge geeignet sind, wie sie beispielsweise in SIP-Prozessen (Sterilize In Place) auftreten (Abb. 4). Ferner ist zu berücksichtigen, dass auch das Bezugssystem an die Temperaturbedingungen angepasst werden muss. Hier kommen typischerweise Festelektrolytgele mit einer festen Matrix zum Einsatz. Insbesondere bei Applikationen mit wechselnden Temperaturen und Drücken verhindert das feste Gel

ein Eindringen von Messmedium durch Pump-effekte. Zusammenfassend sind die zuvor be-schriebenen kritischen Einflussgrößen und Ge-genmaßnahmen in Tab. 1 dargestellt.

Fazit

Bei der pH-Messung gilt es, verschiedene kriti-sche Einflussgrößen und die Auswirkungen auf die einzelnen Komponenten der Messkette zu beachten. Bei genauer Kenntnis dieser Größen ist es möglich, durch geschickte Wahl geeig-ner Elektrodenkomponenten – wie etwa des Membranglases oder des Diaphragmas – die Elektrode optimal an die gewünschten Prozess-bedingungen anzupassen und auf diese Weise die unerwünschten Einflüsse zu minimieren.

Bei Betrachtung aller Einflussgrößen wird deutlich, dass die Referenzelektrode oft die meisten Probleme bereiten kann und häufig zum Ausfall der Messkette führt. Aus langjäh-riger Praxiserfahrung schätzen die Autoren, dass in etwa 80 % der Fälle die Referenzelek-trode die Ausfallursache für eine pH-Elektrode ist. Denn schon allein durch die Auslaugung der Referenzelektrode durch das Diaphragma kommt es früher oder später zum regulären Elektrodenausfall durch Potenzialdrift. Hier sind Elektroden mit Kaliumchlorid-Vorrat zum Beispiel in Form von Salzringen klar im Vorteil.

Aber auch bei Elektrodengiften im Mess-medium gibt es durch Einsatz einer Doppel-kammer-Elektrode eine Möglichkeit, die Mess-ketten-Standzeit zu verlängern. Sog. digitale Sensoren mit integrierter Elektronik oder kon-taktlosen Stecksystemen bieten hier leider kei-nerlei Vorteile – die feste Integration von Elek-tronikteilen erhöht nur den Abfallberg und ver-teuert das Verschleißteil pH-Sensor.

Die pH-Messung ist eine universelle Mess-größe, die allerdings Erfahrung bei der Auswahl geeigneter Komponenten voraussetzt. Um die komplette Breite der Prozessmesstechnik in der pH-Messung abzudecken, muss ein Herstel-ler von pH-Messtechnik ein umfangreiches Programm von pH-Einstabmessketten, Arma-turen, Zubehör und speziellen Lösungen anbie-ten.

Fachliteratur

- [1] H. Galster, pH-Messung, Grundlagen, Anwendungen, Methoden, Geräte; VCH Weinheim, 1990, S. 92



Flüssigkeiten
exakt analysieren.



Memosens für Hochleistungs-analytik

Erleben Sie ungekannte Benutzer-freundlichkeit, Kostenkontrolle und Sicherheit in der Flüssigkeitsanalyse mit der kontaktlosen, digitalen Memosens-Technologie.

Memosens ist einfach

Die Sensoren werden per Plug&Play angeschlossen und liefern sofort zuverlässige Werte. Die Kalibrierung erfolgt im Labor. In der Anlage vor Ort werden die Sensoren nur noch ausgetauscht. Das senkt die Kosten.

Memosens erhöht die Sicherheit

Der induktive Steckkopf beseitigt Feuchtigkeitsprobleme endgültig. Die digitale Signalübertragung zeigt eine fehlende Verbindung aktiv an. Sie können sofort reagieren.

www.de.endress.com/memosens

MEMOSENS