

Zur genauen meßtechnischen Erfassung und Regelung wässriger und nichtwässriger Lösungen ist in der heutigen industriellen Meßtechnik die Messung des pH-Wertes und des Redox-Wertes auf potentiometrischem Wege ein Standardverfahren.

pH- Wert

Der pH-Wert ist die Maßeinheit des Säure- oder Alkaligehaltes von Lösungen. Der normale Bereich des pH-Wertes geht von pH 0... 14. Reines Wasser hat einen pH-Wert von 7 und wird als neutral definiert. Der pH-Wert einer Lösung kann durch Zugabe einer Lauge erhöht bzw. durch Zugabe einer Säure verringert werden. Zur pH-Messung sind immer zwei Elektroden notwendig; eine Meßelektrode und eine Bezugslektrode. Werden diese Elektroden in eine Lösung getaucht, entwickelt sich ein elektrisches Potential, welches dem pH-Wert proportional ist und mit entsprechenden Verstärkern gemessen werden kann. Sind beide Elektroden in einem Schaft untergebracht, spricht man von einer Einstabmeßkette. Da kombinierte Elektroden viel einfacher zu handhaben sind als getrennte Elektroden werden heute fast nur noch solche verwendet.

Bei den Einstabmeßketten ist der Bezugselektrolyt konzentrisch um die Glaselektrode angebracht.

Für eine optimale pH-Messung muß man als erstes die richtige Elektrode auswählen.

Folgende Kriterien müssen dabei beachtet werden:

- chemische Zusammensetzung der zu messenden Lösung
- Homogenität
- Temperatur
- pH-Bereich

Die richtige Wahl der Elektrode ist besonders wichtig bei nichtwässrigen, gering leitfähigen, proteinreichen oder viskosen Proben.

Soll in solchen Lösungen der pH-Wert gemessen werden, sind die Standardmeßketten **nicht** geeignet. In diesem Fall sind spezielle Einstabmeßketten oder einzelne Elektroden einzusetzen.

Die pH-Elektrode wird definiert durch ihren Nullpunkt und ihre Steilheit. Das Ansprechen der pH-Elektrode wird durch die NERNSTsche Gleichung bestimmt und die Änderung um einen pH-Wert (Steilheit der Meßkette) wird durch die NERNST-Spannung angegeben. Die ideale Steilheit einer Meßkette beträgt 59,16 mV/pH bei 25°C.

Die Messung der Steilheit gibt Hinweise auf den Zustand des Elektrodensystems. Wenn die Steilheit unter 50mV sinkt (85 %) oder die Abweichung beim Nullpunkt ± 30 mV übersteigt ist das Meßsystem verschlissen und ein Wechsel notwendig. Soll die Meßkette weiter zur Messung genutzt werden, ist eine Kalibrierung der Meßkette in kürzeren Abständen durchzuführen um die Genauigkeit der pH-Messung zu garantieren.

pH - Wertmessung im Wasser

Es gibt bei der pH-Messung im Wasser zwei Extremsituationen. Die eine bezieht sich auf reines Wasser (z.B. Kesselwasser), die andere bezieht sich auf Abwasser. Im ersten Fall weist das Medium sehr wenig Ionen auf, was zu einer geringen Leitfähigkeit führt. Im zweiten Fall ist das Medium stark verschmutzt, was zum Verstopfen des Diafragmas führt. In jedem Fall sind zur Messung besondere Meßelektroden vorzusehen. In "normalem" Wasser sind die Standardelektroden einzusetzen

REDOX-Messung

Wird eine Metallelektrode in eine wässrige Lösung getaucht, entwickelt sich je nach Art der Lösung ein elektrisches Potential. Dieses Potential ist eine Funktion des Verhältnisses der reduzierenden und oxidierenden Bestandteile der Lösung. Gemessen wird dieses Potential gegen eine Bezugslektrode. Mit einem geeigneten Meßverstärker kann der REDOX-Wert in mV angezeigt werden.

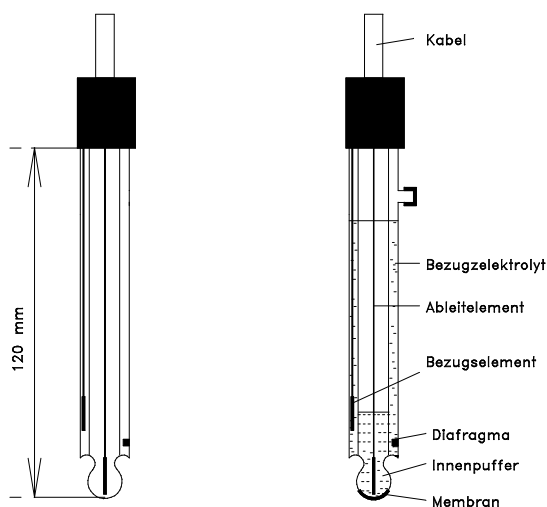
Sind beide Elektroden in einem Schaft untergebracht spricht man auch hier von einer Einstabmeßkette.

Einstabmeßkette

Der prinzipielle Aufbau der Einstabmeßkette geht aus Bild 1 hervor. Die Einstabmeßkette besteht aus einem Schaft an dessen unterem Ende das Sensorteil (Glasmembran bzw. Elektrodenmetall und Diafragma) angebracht ist. Das obere Teil des Schaftes wird vom Elektrodenkopf gebildet, der den Übergang zum Anschlußkabel darstellt. Die Verbindung erfolgt entweder direkt (Festkabel) oder über eine Steckverbindung. Am Elektrodenschaft können außerdem spezielle Schlitze angebracht sein oder auch ein Einschraubgewinde zum Einschrauben in geeignete Gefäße oder Armaturen. Als Einbaulänge der Einstabmeßkette bezeichnet man den Abstand zwischen dem unteren Ende und dem Beginn des Elektrodenkopfes.

Bild 1
Maßbild und Aufbau einer Einstabmeßkette

Schaftdurchmesser 12mm



Elektrodenbezogene Hinweise

Voraussetzung für eine einwandfreie Funktion der Glaselektrode (Meßelektrode) ist die Existenz der sogenannten Quellschicht auf der Glasmembran. Wurde eine Elektrode längere Zeit trocken aufbewahrt, muß diese vor der Messung konditioniert werden. Zu diesem Zweck ist die Einstabmeßkette etwa 24 h in eine wässrige salzhaltige Lösung einzutauchen.

Bei trockener Aufbewahrung der Meßelektrode kristallisiert Kaliumchlorid außen am Diafragma aus. Abgelagerte Verunreinigungen auf der Glas-

membran lassen sich auch je nach Art der Verschmutzung mit verschiedene chemische Reinigungsmethoden entfernen, z.B. sanftes Glasreinigungsmittel, Alkohol oder nicht zu starke saure Lösungen wie 0,1 mol Salzsäure.

Die Einstabmeßkette ist vor dem Gebrauch mit Wasser gut abzuspülen. Bei Verstopfungen des Diafragma, erkennbar am driften des Meßwertes, ist die Einstabmeßkette einige Zeit in 3 mol KCl-Lösung einzutauchen, in hartnäckigen Fällen empfiehlt sich die Erwärmung der Elektrode (in ca. 40°C heißes Wasser stellen).

Die Steckverbinder sind absolut sauber und trocken zu halten um das Auftreten von Kriechströmen zu vermeiden.

Kalibrierung

Mit der Zweipunktkalibrierung wird der Meßverstärker auf den Nullpunkt und auf die Steilheit des Elektrodensystems geeicht. Auf Grund eines nicht idealen Verhaltens der verschiedenen Potentialquellen des Elektrodensystems können Abweichungen auftreten. Um diese Abweichung von den Idealwerten zu kompensieren, muß man eine Kalibrierung des Nullpunkt und der Steilheit durchführen.

Folgende Faktoren beeinflussen die Genauigkeit bei der Kalibrierung:

- Richtigkeit der Pufferlösung
- Temperaturgleichheit zwischen Meßkette und Pufferlösung
- Zustand des Diafragma bzw. des Bezugssystems (Verschmutzung)
- Auflösung bzw. Reproduzierbarkeit des pH-Verstärkers
- Arbeitstechnik (Faktor Mensch)

Pufferlösungen

Pufferlösungen sind Stoffgemische mit stabiler Protonenaktivität. Sie erhalten Gleichgewichtssysteme, welche die betreffende Ionenart bei Verlust nachliefern. In verschlossenen Originalflaschen ist die Pufferlösung über Monate hinweg haltbar. Nach dem Öffnen sind durch Einwirken von Kohlendioxid aus der Luft (Verunreinigung) die Pufferlösungen nur noch begrenzt haltbar.

Redox-Pufferlösungen sind gebrauchsfertige Lösungen zum Eichen von REDOX-Meßketten Nullpunkt und Steilheit von Metallelektroden ändern sich zwar nicht jedoch geben Überprüfungen der Meßkette mit der Pufferlösung Hinweise auf Defekte und Verunreinigungen sowie auf eine Nullpunktverschiebung der Bezugs-elektrode.

Temperaturkompensation

Bei der Messung des pH-Wertes oder der Leitfähigkeit ändert sich das Elektrodensignal mit der Temperatur.

Diese Temperaturänderungen wirken sich auf die Genauigkeit der Anzeige aus. Unterscheidet sich die Temperatur einer Probe bei der pH-Wertmessung um mehr als 10°C von der Kalibrationstemperatur kann hier ein Meßfehler von ca.0,15 pH-Einheiten auftreten (im Bereich zwischen pH 3 und 11).

Der Temperaturfehler einer pH-Messung ist von unterschiedlichen Faktoren abhängig auf die hier nicht näher eingegangen werden soll. Um den Temperaturfehler zu minimieren besteht in den Meßverstärkern die Möglichkeit der Temperaturkompensation. Zu diesem Zweck ist es erforderlich die Temperatur des Meßmediums zu messen und dem pH- Meßgerät zuzuführen. Zur automatischen Temperaturkompensation wird ein Widerstandsthermometer Typ Pt 100 eingesetzt.

Technische Daten:

Typ: Widerstandsthermometer Pt100

Bauform	Schaftwerkstoff : Glas	Schaftwerkstoff : Metall
	Einbaulänge : 120 mm	Einbaulänge : 50 mm
	Durchmesser : 12 mm	Durchmesser : 6 mm
Anschluß	N-Schraubsteckkopf	2,50 m Anschlußkabel (2 - adrig)
Artikel.- Nr.	41100021	41100022

pH-Einstabmeßketten Typ : PE 110

pH-Meßbereich	pH 2...12			
Betriebstemperatur (°C)	80	80	40	40
max.Druck (bar)	0,4	5,0	0,4	0,4
Meßmembrane	Kugel	Kugel	Kuppe	Kuppe
Elektrolyt	GEL	GEL	KCl	GEL
Schaftwerkstoff	Glas	Glas	Kunststoff	Kunststoff
Einbaulänge max. (mm)	120	120	120	120
Anschlußkabel (Spezialkabel - 1,50m)			x	x
N-Schraubsteckkopf	x			
Einschraubgewinde mit N-Schraubsteckkopf		x		
Artikel-Nr.	41100001	41100002	41100006	41100007

REDOX-Einstabmeßketten Typ : RE 110

REDOX-Meßbereich	0-1000 mV			
Betriebstemperatur (°C)	80	80	40	40
max.Druck (bar)	0,4	5,0	0,4	0,4
Elektrodenmetall	Platin	Platin	Platin	Platin
Elektrolyt	GEL	GEL	KCl	GEL
Schaftwerkstoff	Glas	Glas	Kunststoff	Kunststoff
Einbaulänge max. (mm)	120	120	120	120
Anschlußkabel (Spezialkabel 1,50 m)			x	x
N-Schraubsteckkopf	x			
Einschraubgewinde mit N-Schraubsteckkopf		x		
Artikel-Nr.	41100011	41100012	41100014	41100015

Zubehör

Pufferlösung -pH-Wert	pH 3,06 pH 4,65 pH 6,80 pH 9,27	250 ml	Artikel-Nr.: 78061 Artikel-Nr.: 78062 Artikel-Nr.: 78063 Artikel-Nr.: 78064
-REDOX	468 mV		Artikel-Nr.: 78065
Reinigungsmittel		250 ml	Artikel-Nr.: 78071
Anschlußkabel 1,50 m mit N-Kabelbuchse und BNC-Stecker			Artikel-Nr.: 78075