

G. TAUBER, Hofheim am Taunus

pH-Glaselektroden für den Einsatz in heißen alkalischen Medien

Auf dem Markt erhältliche pH-Elektroden wurden für den Hochtemperatur-Hochalkali-Einsatz getestet. In diesen Vergleichstest wurde eine neue pH-Glaselektrode einbezogen, die sich für regelungstechnische Anwendungen in heißen alkalischen Medien sehr gut eignet. Sie zeichnet sich durch gleichbleibend kurze Einstellzeit und hervorragende Konstanz von Steilheit und Nullpunkt auch bei wechselnden Temperaturen aus. Der etwas höhere, aber konstante Alkalifehler gegenüber herkömmlichen pH-Hochalkali-Elektroden erfordert eventuell eine Korrektur des Grenzwertes der Regelung, falls dieser bei hohen pH-Werten liegt.

Durch den Einsatz dieser neuen pH-Glaselektrode wird aufgrund der guten Reproduzierbarkeit der Meßwerte eine zuverlässige Prozeßregelung erzielt. Die höhere Standzeit dieser Glaselektrode verringert den Wartungsaufwand für pH-Meßstellen.

1. Einleitung

Die Entwicklung der Regelungs- und Automatisierungstechnik hat in den letzten dreißig Jahren enorme Fortschritte erzielt. Der neuerliche Einsatz von Mikrocomputern zur Regelung verfahrenstechnischer Prozesse ermöglicht ein hohes Maß an Flexibilität, so daß selbst komplexe Regelaufgaben durch Anpassung der Software einfach gelöst werden können. Dabei führen rechnergesteuerte Regelungen zu einer hervorragenden Reproduzierbarkeit des Prozeßergebnisses.

Die Reproduzierbarkeit des Prozesses hängt aber nicht allein von der Regeleinrichtung ab. Neben der Qualität der eingesetzten Rohstoffe bilden in Extremfällen häufig die Sensoren eine Schwachstelle. Hier muß man zwischen physikalischen und chemischen Sensoren unterscheiden. Während physikalische Sensoren, wie z. B. Widerstandsthermometer, meist in Schutzrohren aus chemisch inerten Materialien gekapselt und so vor dem aggressiven Medium geschützt sind, müssen chemische Sensoren „nackt“ mit dem Meßmedium in Kontakt stehen, um das gewünschte Meßsignal zu liefern.

Dieser hohen Anforderung haben bisher fast ausschließlich pH-Glaselektroden standgehalten, die in den meisten Anwendungsfällen zufriedenstellend arbeiten [1]. In heißen

alkalischen Medien war jedoch die Standzeit der pH-Elektroden nur unbefriedigend. Im Folgenden soll eine neuentwickelte pH-Glaselektrode vorgestellt werden, die in diesem kritischen Anwendungsbereich wesentlich verbesserte Eigenschaften und höhere Standzeiten aufweist.

Durch den Einsatz dieser Elektroden werden eine besser reproduzierbare Prozeßführung erreicht und der Wartungsaufwand an den pH-Meßeinrichtungen verringert.

2. Experimentelles

a) Aufbau der Testapparatur

Um die Eigenschaften unterschiedlicher pH-Glaselektroden beim Einsatz in alkalischen Lösungen bei Temperaturen bis 105 °C zu untersuchen, wurde ein vollautomatischer Versuchsaufbau gewählt (Bild 1). Das Kernstück der Anlage bildet ein Tischrechner vom Typ HP 85. Als Peripheriegeräte stehen neben Printer und Plotter ein Datenlogger Typ HP 3497 A zur Verfügung, um die Meßdaten aufzunehmen. Die hochohmigen Elektrodensignale werden über einen Sechsfach-Impedanzwandler im Verhältnis 1:1 verstärkt, bevor sie dem Datenlogger zugeführt werden. Eine Stromversorgung liefert die Energie zum Betätigen der Magnetventile sowie zum Schalten von Rührer und Heizung.

Der Testbehälter (500 ml) aus DURAN® mit Bodenablaß und Flansch NW 100 ist mit einem Deckel aus PVDF ver-

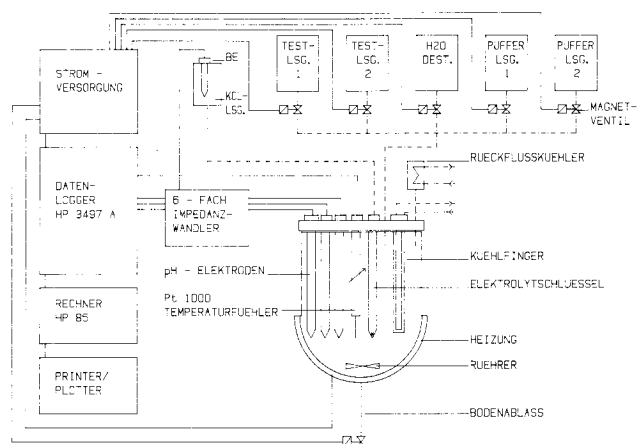


Bild 1. Schematische Darstellung der Testapparatur für den Hochtemperatur-Hochalkali-Standzeitversuch. BE Bezugselektrode.

schlossen, der gleichzeitig sechs Glaselektroden, einen Elektrolytschlüssel, Rückflußkühler, Kühlfinger, Zulauf und Temperaturfühler aufnimmt. Der Testbehälter wird mit einer Pilz-Heizhaube elektrisch beheizt; die Testlösungen werden mit einem Magnetrührer gerührt. Mindestens drei Testlösungen und destilliertes Wasser stehen in Vorratsbehältern (10 l) zur Verfügung und können mittels Magnetventilen in den Testbehälter eingelassen werden. Der Bodenablaß sowie das Kühlwasser für den Kühlfinger können ebenfalls über Magnetventile gesteuert werden. Magnetventile, Rührer und Heizung können vom Programm aus über den Datenlogger betätigt werden.

Die Anlage kann in dieser Art etwa eine Woche lang ohne Wartung und unbeaufsichtigt arbeiten. Die später beschriebenen Testzyklen werden nachts durchgeführt, so daß tagsüber die Möglichkeit besteht, den letzten Testzyklus oder den gesamten Versuchsablauf bis zum jeweiligen Zeitpunkt auszuwerten.

Um alle pH-Glaselektroden unter exakt gleichen Bedingungen zu testen, werden ihre Potentiale gegen ein und dieselbe Thalamid®-Bezugselektrode vom Typ B 1131 gemessen, die sich in einem KCl-Vorratsbehälter befindet. Dieser ist etwa 1,2 m oberhalb der Testlösung angebracht und mit dieser über einen PE-Schlauch und Elektrolytschlüssel mit Platin-Diaphragma verbunden. Hierdurch wird erreicht, daß ein konstanter Überdruck im Bezugselektrolyten herrscht, wodurch Störpotentiale am Diaphragma klein und konstant gehalten werden. Dadurch, daß die Bezugselektrode außerhalb der Testlösung angebracht ist und somit nur minimalen Temperaturschwankungen unterworfen ist, kann das Bezugspotential als sehr konstant angesehen werden. Außerdem weist das Bezugspotential der Thalamid®-Elektrode ohnehin eine sehr kleine Temperaturabhängigkeit [2] auf (< 3 mV zwischen 20 und 60 °C) und ist weitgehend unempfindlich gegenüber üblichen Elektrodengiften. Wenn im Folgenden über Temperaturabhängigkeiten von Glaselektroden berichtet wird, so sind diese stets gegen das konstante Potential der Bezugselektrode bei Raumtemperatur gemessen. Bei Glaselektroden mit Ag/AgCl-Ableitung werden bei der Auswertung stets 774 mV von der gemessenen Spannung subtrahiert, um den Unterschied der Bezugspotentiale auszugleichen [3].

Setzt ein Anwender die Bezugselektrode so ein, daß sie den gleichen Temperaturzyklus wie die verwendete Glaselektrode erfährt, so überlagern sich die Temperaturabhängigkeiten von Bezugs- und Glaselektrode. Bei Verwendung des Thalamidsystems mit KCl-Sättigung kann die Temperaturabhängigkeit vernachlässigt werden, da der resultierende Fehler immer kleiner als 6 mV entsprechend $\Delta\text{pH} < 0,1$ und ein Hystereseffekt noch weit kleiner ist. Werden pH-Glaselektroden mit anderen Ableitsystemen verwendet, die eine größere Temperaturabhängigkeit aufweisen, so sollte eine Bezugselektrode mit der gleichen Temperaturabhängigkeit eingesetzt werden, die dem gleichen Temperaturzyklus unterworfen wird wie die Glaselektrode. Dadurch werden Meßfehler bei wechselnden Temperaturen vermieden. Temperaturabhängigkeiten dieser Art wirken sich direkt auf den Isothermenschnittpunkt der Meßkette aus.

Über Meßfehler dieser Art an Elektrodenmeßketten mit Ag/AgCl-Ableitsystem wurde bereits an anderer Stelle berichtet [4 bis 7].

b) Die Test-pH-Elektroden

Da die vorliegenden Arbeiten im Rahmen eines Entwicklungsprogrammes durchgeführt wurden, liegt dem Autor eine Vielzahl von Messungen an Elektroden unterschiedlicher Typen und Hersteller sowie verschiedener Versuchstypen aus eigener Herstellung vor. Die Auswahl der vier Elektroden, deren Meßergebnisse dargestellt werden, erfolgte nach dem Gesichtspunkt, pH-Glaselektrodentypen mit möglichst unterschiedlichen Eigenschaften vorzustellen. Es werden ausschließlich auf dem Markt erhältliche Typen beschrieben, die vom jeweiligen Hersteller für den Hochtemperatur-Hochalkali-Einsatz laut Katalog empfohlen werden. Tatsächlich gibt es viele pH-Elektrodentypen mit unterschiedlichen Eigenschaftskombinationen, die für die hier beschriebenen Bedingungen meist ungeeignet sind. Ferner mögen auch Elektroden, die unter den hier geschilderten Testbedingungen gute Eigenschaften aufweisen, in stark sauren Lösungen weniger gut abschneiden und umgekehrt. Auf Exemplarstreuungen von pH-Elektroden gleichen Typs soll hier nicht eingegangen werden. Es sei jedoch erwähnt, daß die beschriebene Testmethode ein gutes Instrument zur Qualitätssicherung bei der pH-Glaselektrodenfertigung ist und Fertigungsverfahren optimieren hilft.

c) Der Testzyklus

Der gewählte Testzyklus zur Ermittlung der Hochtemperatur-Hochalkali-Tauglichkeit von pH-Elektroden besteht aus einem Temperatur-pH-Programm von insgesamt etwa 14,5 Stunden Dauer. Während eines Testzyklus werden insgesamt 50 Messungen, im Folgenden auch scans genannt, durchgeführt. Jeder scan besteht aus 9 Daten, nämlich aus scan-Nr., Temperatur der Meßlösung, Datum und Uhrzeit des scans und den gemessenen 6 Potentialdifferenzen der Testelektroden gegen die Bezugselektrode. Die 50 scans eines jeden Testzyklus werden auf einer Datenkassette abgespeichert und stehen als Rohdaten jederzeit zur Auswertung zur Verfügung. Dieser tägliche Testzyklus kann beliebig oft wiederholt werden, jedoch genügen meist wenige Tage für eine eindeutige Beurteilung der unterschiedlichen Elektrodeneigenschaften.

Als Testlösung wird eine Lösung von 1 mol/l NaOH und zusätzlich 2 mol/l NaCl verwendet. Destilliertes Wasser dient zum Spülen von Elektroden und Testbehälter bei Lösungswechsel. Pufferlösung 1 ist ein Boraxpuffer, Pufferlösung 2 ein Phosphatpuffer, beide nach DIN 19266 [9] und NBS.

Der Temperaturverlauf während eines Testzyklus ist im Bild 2 dargestellt. Zu Beginn des Testzyklus befindet sich die Testlösung im Testbehälter. Es wird der erste scan durchgeführt, anschließend werden Heizung und Rührer eingeschaltet. Die Lösung siedet bei etwa 105 °C. Nach 10 Stunden dieser Behandlung werden die Heizung aus- und die Kühlung eingeschaltet. Während dieser harten Beanspruchung der pH-Elektroden werden insgesamt 16 Mes-

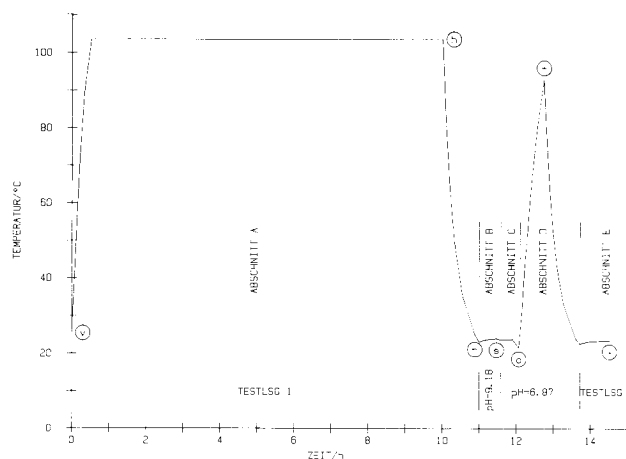


Bild 2. Temperaturverlauf während eines Testzyklus. Die Abschnitte bedeuten:

A Kochzyklus in der Testlösung; B Verweilzeit im Boraxpuffer pH = 9,18; C Verweilzeit im Phosphatpuffer pH = 6,87; D Temperaturzyklus im Phosphatpuffer; E Verweilzeit in Testlösung. Die eingekreisten Zeichen markieren die Punkte, die in den Bildern 10 bis 13 zur Auswertung kommen und dort näher beschrieben werden.

sungen durchgeführt (Abschnitt A). Dabei sind die Zeitabschnitte zwischen den einzelnen Messungen nicht konstant gewählt, sondern ändern sich logarithmisch für jeden neuen Teilabschnitt. Dadurch ergibt sich zu Beginn eines neuen Teilabschnitts eine höhere Meßpunktdichte als zum Ende hin, so daß bei der grafischen Auswertung eine höhere zeitliche Auflösung erzielt wird und kleine Unterschiede im Verhalten der Testelektroden leichter erkennbar sind. Nachdem Testlösung und Elektroden abgekühlt sind, werden die Testlösung abgelaassen, Behälter und Elektroden mit destilliertem Wasser 2 Minuten lang gespült und der Boraxpuffer mit pH = 9,18 eingelassen (Abschnitt B). Der erste scan nach jedem Lösungswechsel erfolgt etwa 15 Sekunden nach Kontakt der Elektroden mit der neuen Lösung. Nach 40 Minuten wird, nach Spülung mit destilliertem Wasser, Phosphatpuffer mit pH = 6,87 eingelassen (Abschnitt C). Aus den Meßwerten in diesen beiden Pufferlösungen lassen sich Einstellverhalten, Nullpunkt und Steilheit der Meßketten bestimmen. Anschließend wird der Testbehälter auf über 90°C aufgeheizt und wieder abgekühlt (Abschnitt D). Da der Temperaturgang des Phosphatpuffers sehr klein und gut bekannt ist [9], lassen sich aus diesem Temperaturzyklus (Abschnitt D) die Temperaturabhängigkeiten der Meßkettennullpunkte sowie deren Hysterese bestimmen. Temperaturfehler durch die Bezugselektrode können nicht auftreten, da diese auf konstanter Temperatur gehalten wird. Eventuelle Störspannungen am Diaphragma wirken sich auf alle Meßketten gleichermaßen aus, da die Potentiale aller Glaselektroden gegen dieselbe Bezugselektrode mit demselben Diaphragma gemessen werden. Es handelt sich also bei dieser Meßanordnung um vergleichende Messungen unter exakt den gleichen Bedingungen für alle pH-Elektroden.

Nachdem die Elektroden im Phosphatpuffer abgekühlt sind, wird der Puffer nach Spülung mit destilliertem Wasser wieder gegen die Testlösung ausgetauscht. Aus diesem Ab-

schnitt E lassen sich Einstellverhalten und relativer Alkalifehler der pH-Elektroden ermitteln.

Nach Beendigung eines Testzyklus bleibt die Testlösung für den nächsten Versuchstag im Behälter. Aus der letzten Messung und der ersten Messung des folgenden Testzyklus läßt sich noch die Langzeitdrift der Elektroden in der Testlösung ermitteln. Die Symbole „v“, „h“, „n“, „s“, „o“, „+“ und „.“ kennzeichnen die scans, die später in den Bildern 10 bis 13 zur Auswertung herangezogen werden.

3. Testergebnisse

Im Bild 3 sind Temperatur- und Potentialverlauf der pH-Elektroden am 1., 10. und 20. Versuchstag aufgetragen gegen die scan-Nr., also nicht zeitlich proportional. Im Abschnitt A werden die Elektroden in der Testlösung aufgeheizt, 10 Stunden lang gekocht bei etwa 105°C und dann abgekühlt auf Zimmertemperatur. In den Abschnitten B, C und E sind die Potentialsprünge durch Lösungswechsel bzw. pH-Wertänderung im Borax-, Phosphatpuffer und in der Testlösung zu erkennen. Eine pH-Elektrode mit kurzer Einstellzeit zeichnet sich durch ausgeprägte „eckige“ Stufen in diesen Abschnitten aus. Abschnitt D zeigt die Potentialänderung der pH-Elektroden durch Aufheizen und Abkühlen im Phosphatpuffer. Dieser Bereich sollte möglichst flach verlaufen. Das Verhalten unterschiedlicher pH-Elektroden im Bereich der fünf Abschnitte soll nun näher beschrieben werden.

Abschnitt A zeigt den Potentialverlauf der pH-Elektroden während der Aufheiz-, Koch- und Abkühlphase in der Testlösung. Der Potentialanstieg im Bereich der Aufheizphase setzt sich zusammen aus der Temperaturabhängigkeit der Ableitung und dem Temperaturgang des Innenpuffers in der Glaselektrode, der pH-Funktion der Glasmembran innen und außen sowie der Temperaturabhängigkeit des pH-Wertes der Testlösung. Der größte Temperatureinfluß wird durch die Änderung des pH-Wertes der Testlösung hervorgerufen. Diese Änderung wird stark beeinflusst durch das Ionenprodukt des Wassers. Das Ionenprodukt des Wassers erhöht sich von 10^{-14} bei 25°C auf $10^{-12,26}$ bei 100°C. Hierin liegt unter anderem auch der Grund dafür, daß der pH-Wert wäßriger alkalischer Lösungen mit der Temperatur generell stark abnimmt. So ändert sich der pH-Wert einer 0,1 n NaOH von etwa pH = 13 bei 20°C auf pH = 10,8 bei 100°C. Der pH-Wert saurer Lösungen ändert sich mit der Temperatur dagegen nur wenig [8; 9].

Während des 10stündigen Kochens sollten der pH-Wert der Lösung und der Potentialverlauf der Elektroden etwa konstant bleiben, da die aggressive Testlösung die Oberfläche von Membrangläsern recht schnell auflöst und sich außen an der Glasmembran schnell ein dynamisches Gleichgewicht einstellt. Nach Abkühlen der Testlösung fallen die Potentiale auf einen Wert ab, der etwas höher liegt als vor dem Aufheizen. Dies liegt an einer pH-Wert-Erniedrigung der Testlösung durch Aufnahme von CO₂ aus der Luft. Es hat sich herausgestellt, daß pH-Elektroden mit kurzer Einstellzeit sowie guter Nullpunktstabilität und Reproduzier-

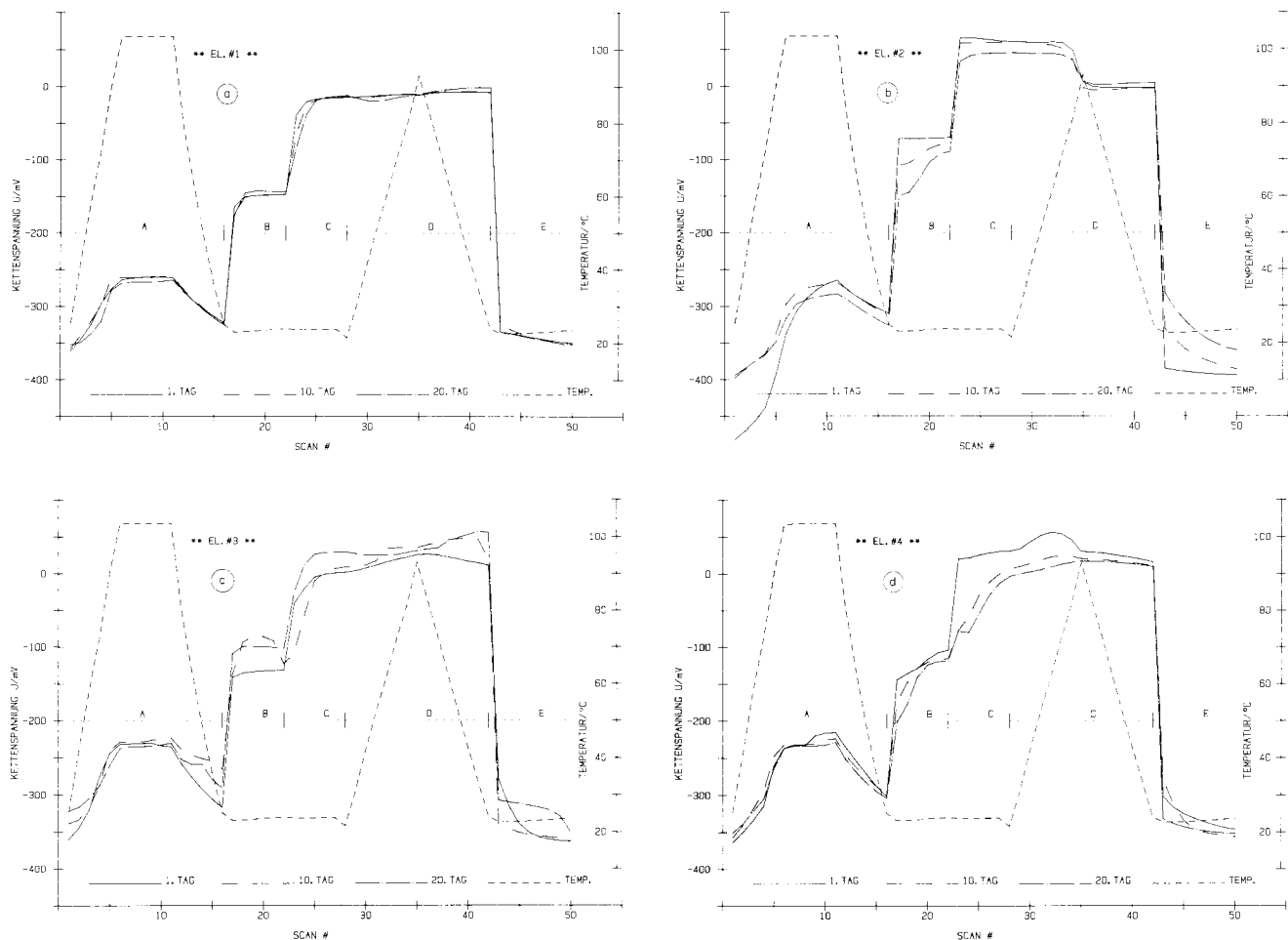


Bild 3. Kettenspannung während des 1., 10. und 20. Testzyklus, aufgetragen gegen die scan-Nr.; zusätzlich sind der Temperaturverlauf und die Kennzeichnung der Abschnitte A bis E eingetragen. a Testelektrode #1, b Testelektrode #2, c Testelektrode #3, d Testelektrode #4.

barkeit auch eine geringe Potentialdifferenz in der Testlösung vor und nach dem Aufheizen aufweisen. Schlechter geeignete Elektroden weisen eine zusätzliche Verschiebung durch Veränderung der Glasmembran auf. Die Glaselektrode #1 vom Typ S zeigt in diesem Bereich hervorragende Eigenschaften (Bild 3a, scan #1 bis 16). Noch am 20. Versuchstag stimmen die Elektrodensignale gut überein mit denen vom 1. und 10. Tag. Bei der Glaselektrode #2 (Bild 3b) unterscheidet sich der Kurvenverlauf während des Aufheizens und Kochens am ersten Tag deutlich von dem der folgenden Versuchstage. Nach 10stündigem Kochen in der starken Lauge hat sich offensichtlich eine veränderte Oberflächenschicht abgelöst, denn während der folgenden Versuchstage sind die Unterschiede in diesem Kurvenabschnitt nur noch gering. Auffällig bei dieser Elektrode ist auch die große Potentialdifferenz vor und nach dem Kochen in der Testlösung. Offensichtlich werden durch die heiße Testlösung (hohe Na^+ -Konzentration, sehr geringe H^+ -Konzentration) Struktur und/oder Zusammensetzung der Oberflächenschicht sehr stark verändert. Erst durch Behandlung bei hoher Temperatur im Neutralbereich (Abschnitt D)

wird eine erneute Veränderung der pH-Glasoberfläche (Rückbildung des Ausgangszustandes?) hervorgerufen.

Die Glaselektrode #3 (Bild 3c) zeigt während der Kochphase reproduzierbares Verhalten. Beim Aufheizen und Abkühlen stellen sich mit zunehmender Versuchsdauer Veränderungen ein, die auf Inhomogenitäten innerhalb der Glasmembran oder des pH-Glases schließen lassen. Auch das Verhalten der Glaselektrode in den weiteren Testabschnitten deutet darauf hin. Während der Kochphase läßt die Elektrode #4 (Bild 3d) einen deutlichen Sprung erkennen, der nur am ersten Versuchstag auftritt und durch Einflüsse bei der Herstellung verursacht worden sein kann, ähnlich wie bei Elektrode #2.

Nach dieser harten Beanspruchung wird, nach kurzer Spülung mit destilliertem Wasser von 2 Minuten Dauer, Boraxpuffer mit $\text{pH} = 9,18$ in den Behälter gefüllt. Das Einstellverhalten bei diesem Lösungswechsel ist bei den meisten frischen pH-Elektroden sehr gut. Das gleiche gilt beim Lösungswechsel zum Phosphatpuffer. Das Einstellverhalten im Borax- und im Phosphatpuffer ändert sich jedoch unter-

schiedlich stark mit der Einsatzdauer im Test und ist sehr unterschiedlich für verschiedene Elektrodentypen. So weist die Elektrode #1 vom Typ S eine über die gesamte Versuchsdauer gleichbleibende Einstellzeit auf. Die Elektrode #2 stellt sich im Boraxpuffer und in der Testlösung immer langsamer, im Phosphatpuffer jedoch gleichbleibend sehr schnell ein. Dieser pH-Glastyp scheint für den sauren Bereich besser geeignet zu sein als für den alkalischen. Glaselektrode #3 zeigt ein sich häufig änderndes Einstellverhalten, was den Verdacht auf Inhomogenität der Glasmembran verstärkt. Glaselektrode #4 stellt sich mit zunehmender Versuchsdauer in beiden Pufferlösungen immer träger ein. Hier findet offensichtlich eine fortschreitende Veränderung der Membranoberfläche durch die aggressive Testlösung statt.

Deutliche Unterschiede in der Einstellzeit zwischen den verschiedenen pH-Elektroden zeigen sich auch beim Wechsel zur alkalischen Testlösung. Hier muß jedoch berücksichtigt werden, daß die Glasmembranen durch die Temperaturbehandlung im neutralen Phosphatpuffer „regeneriert“ werden. Der positive Einfluß dieser Behandlung spiegelt sich auch in der guten Reproduzierbarkeit der Meßwerte der Elektroden #1, #2 und #4 beim Abkühlen im Phosphatpuffer wider (scans #36 bis 42).

a) Das Einstellverhalten

Im Bild 4 ist das Einstellverhalten der vier Elektroden in der Testlösung im Verlauf von 20 Testzyklen dargestellt. Aufgetragen ist hier die Potentialdifferenz der Elektroden in mV etwa 15 Sekunden nach Kontakt mit der Testlösung und 50 Minuten später im letzten scan #50.

Die Glaselektrode #1 vom Typ S zeichnet sich durch eine kurze Einstellzeit und vor allem durch sehr gute Reproduzierbarkeit aus. Wird ein Prozeß im stark Alkalischen geregelt, so wird der pH-Sollwert bei Verwendung der Elektrode #1 mit großer Zuverlässigkeit über viele Tage eingehalten. Die Elektrode #2 wird mit zunehmender Einsatzzeit immer träger. Das bedeutet, daß ein Prozeß, der mit einer

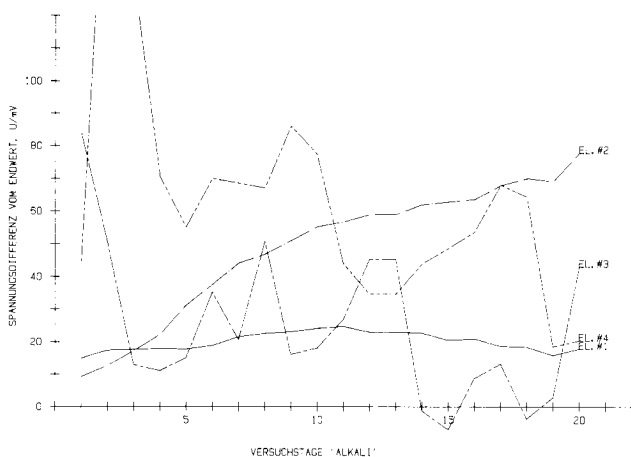


Bild 4. Einstellverhalten in der Testlösung im Verlauf von 20 Versuchstagen. Auf der Ordinate ist die Spannungsdifferenz $[U(15 \text{ Sekunden}) - U(50 \text{ Minuten})]$, also zwischen der ersten und der letzten Messung im Abschnitt E, aufgetragen.

neuen Elektrode vom Typ #2 auf den korrekten Sollwert geregelt wurde, nach etwa 2 Wochen Einsatzdauer auf einen pH-Wert geregelt wird, der um etwa $\Delta \text{pH} = 1$ höher liegt. Dabei wird die neunfache Menge an Lauge verbraucht und verschwendet. Selbst wenn dieses Verhalten bekannt ist und in der Software einer Mikroprozessorsteuerung berücksichtigt wird, verbleibt ein hohes Maß an Unsicherheit, denn wenn bei der Wartung der Meßeinrichtung die Elektrode gereinigt wird, kann sich die Charakteristik der Trägheitszunahme mit zunehmendem Elektrodenalter ändern. Die Elektroden #3 und #4 zeigen ein solch unstetiges Einstellverhalten, daß sie für eine schnelle Prozeßsteuerung völlig ungeeignet erscheinen.

b) Die Meßkettensteilheit

Die Steilheit der Elektroden, bestimmt aus der Potentialdifferenz von scan #22 und scan #28 nach 30 Minuten Verweilzeit im Borax- bzw. Phosphatpuffer, deren pH-Wertdifferenz und deren Temperatur, aufgetragen gegen die Versuchsdauer, ist im Bild 5 dargestellt. Unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Einstellzeiten ist diese Darstellung jedoch kritisch zu betrachten. Sie zeigt andererseits, daß eine Eichung zum schlechten Zeitpunkt, das heißt in diesem Fall nach heißer alkalischer Behandlung, bei einigen Elektroden wenig sinnvoll ist oder sogar eher zu falschen Meßergebnissen führt. Dies wird später beim Vergleich der Bilder 10 bis 13 veranschaulicht und näher besprochen. Wesentlich bei der Betrachtung der Meßkettensteilheit ist nicht eine hohe, sondern eine möglichst gleichbleibende Steilheit, wie es bei der Elektrode #1 vom Typ S der Fall ist.

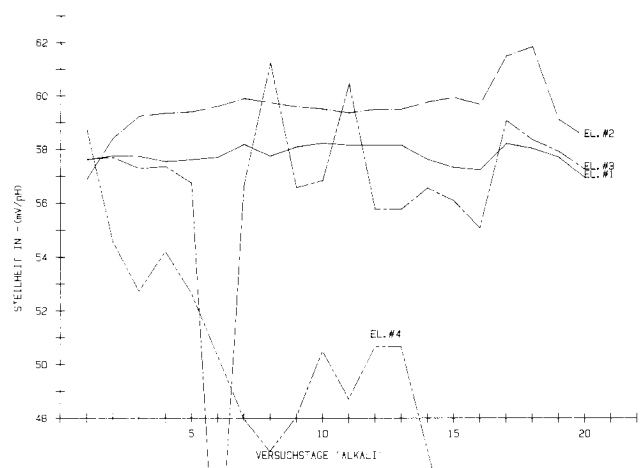


Bild 5. Meßkettensteilheit im Verlauf von 20 Versuchstagen.

c) Der Meßkettennullpunkt

Während eine Veränderung der Meßkettensteilheit einen kleinen Meßfehler proportional zum Abstand vom Meßkettennullpunkt verursacht ($\Delta \text{pH} = 0$ am Nullpunkt und $\Delta \text{pH} = 0,3$ bei $\text{pH} = 1$ oder $\text{pH} = 13$ bei 5% Steilheitsänderung), geht ein Nullpunktfehler konstant über den gesamten Meßbereich ein. Verändert sich z. B. der Meßket-

tennullpunkt um 30 mV, so beträgt der Meßfehler $\Delta\text{pH} = 0,5$ bei RT (Raumtemperatur). Im Bild 6 ist die Nullpunktdrift in mV für die vier Versuchselektroden aufgetragen gegen die Versuchsdauer in Tagen. Die pH-Elektroden $\#1$ und $\#2$ weisen eine hohe Nullpunkt-Stabilität auf ($\Delta\text{pH} = \pm 0,1$) während die Drift der Elektroden $\#3$ und $\#4$ zu Meßfehlern von $\Delta\text{pH} = 0,5$ bis $\Delta\text{pH} > 1$ führt. Eine hohe Nullpunkt Konstanz bedeutet hohe Zuverlässigkeit der Meßwerte und große Wartungsintervalle bzw. geringen Wartungsaufwand.

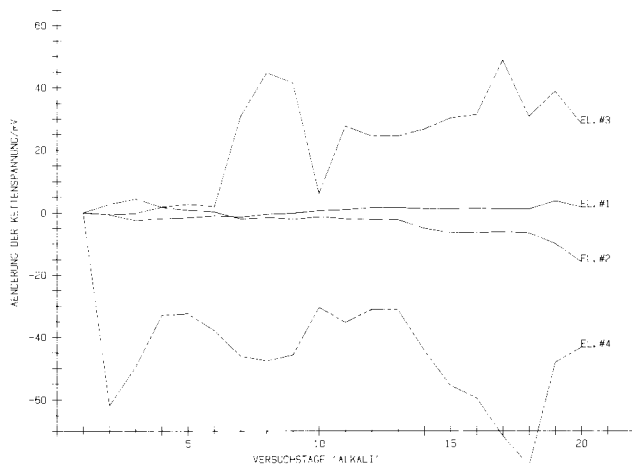


Bild 6. Nullpunktdrift der Meßketten im Verlauf von 20 Versuchstagen.

Nun ist bekannt, daß sich durch aggressive Medien nicht nur der Meßkettennullpunkt, sondern auch der Isothermenschnittpunkt verändern kann. Der Isothermenschnittpunkt von pH-Meßketten ist eine meßtechnische Hilfsgröße, die rechnerisch ermittelt wird und eine aufwendige Eichung der Meßkette bei zwei verschiedenen Temperaturen erfordert. Führt man die Eichung bei drei oder mehr Temperaturen durch, so stellt man fest, daß es sich selten um einen Schnittpunkt handelt, sondern um einen mehr oder weniger großen „Schnittbereich“. Der Anlaß zur Untersuchung des Isothermenschnittpunktes ergab sich in den Anfängen der industriellen pH-Messung, als man die Wichtigkeit der „Symmetrie“ einer pH-Meßkette erkannte. Noch heute wird häufig auf die Symmetrie einer Meßkette hingewiesen, und man versteht darunter, daß die elektrochemischen Ableitungen von Glas- und Bezugselektrode gleich sind, z. B. beide Ableitsysteme Hg, Tl/TlCl/KCl gesättigt (Thalamid®) oder Ag/AgCl, 3,0 mol/l KCl-Lösung.

Für die Praxis der pH-Messung ist es aber völlig gleichgültig, welcher Art die Ableitsysteme sind. Wichtig ist nur, daß der Meßkettennullpunkt etwa bei $\text{pH} = 7$ liegt und der Meßkettennullpunkt temperaturunabhängig und hysteresefrei ist.

Ändert sich der Meßkettennullpunkt hysteresefrei, aber proportional, mit der Temperatur, so ist es sinnvoll, für solche Meßketten den Isothermenschnittpunkt zu bestimmen und am pH-Meter zu kompensieren.

Weitere Literatur zum Isothermenschnittpunkt findet der Leser unter [4 bis 7].

d) Der Temperaturgang des Meßkettennullpunktes

Weit aufschlußreicher als die Angabe eines Isothermenschnittpunktes ist es jedoch, den gesamten Temperaturgang des Nullpunktes einer pH-Meßkette zu ermitteln. Das geschieht bei diesem Standzeitversuch während eines jeden Testzyklus durch Aufheizen und Abkühlen der pH-Elektroden im Phosphatpuffer. Die gemessenen Potentiale in mV sind im Bild 7 gegen die Temperatur aufgetragen und zwar am 1., 10. und 20. Versuchstag für alle vier Testelektroden.

Die pH-Elektrode $\#1$ vom Typ S zeichnet sich durch einen sehr flachen Temperaturgang des Nullpunktes aus, das heißt, der Isothermenschnittpunkt ist etwa gleich dem Meßkettennullpunkt. Die geringe Hysterese bedeutet gute Reproduzierbarkeit der Meßwerte auch bei Temperaturwechsel. Diese guten Eigenschaften werden durch eine geeignete Kombination von Membranglas, Innenpuffer und Ableitsystem erzielt.

Die pH-Elektrode $\#2$ weist eine enorm große Hysterese auf, die vermutlich auf eine Veränderung der äußeren Membranglasoberfläche zurückzuführen ist. Das heißt, der Aufbau der sogenannten Gelschicht der pH-Glasmembran hängt stark ab von Zusammensetzung und Temperatur der Meßlösung.

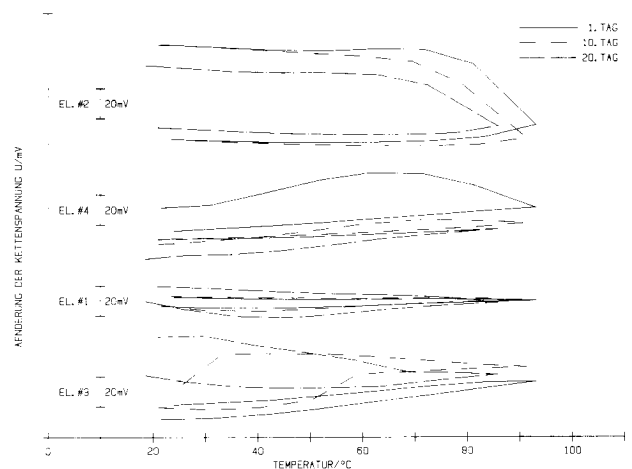


Bild 7. Temperaturgang des Nullpunktes am 1., 10. und 20. Versuchstag. Die Skalierung ist für alle Elektroden gleich, lediglich der Absolutwert ist bei einigen Elektroden der Übersichtlichkeit wegen verschoben.

Die pH-Elektroden $\#3$ und $\#4$ zeigen deutliche Veränderungen des Temperaturganges mit der Versuchsdauer. Diese Veränderungen sind vermutlich auf die Zusammensetzung des Membranglases zurückzuführen. Der deutliche Temperaturgang des Nullpunktes von Elektrode $\#3$ wird wahrscheinlich vorwiegend durch die Eigenschaften von Ableitsystem und Innenpuffer hervorgerufen.

Die Hysterese des Nullpunktes, ausgedrückt als Potentialdifferenz in mV vor und nach dem Aufheizen im Phosphatpuffer ist im Bild 8 gegen die Versuchsdauer aufgetragen. Diese Darstellung unterstreicht das vorher Gesagte und veranschaulicht auch hier die hervorragende Reproduzierbarkeit der Meßwerte von pH-Elektrode $\#1$.

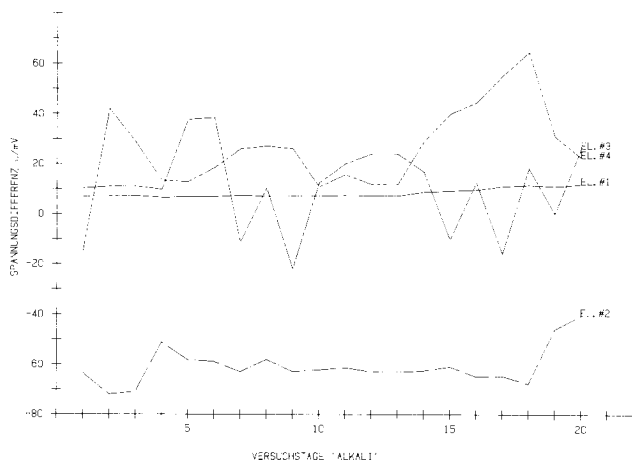


Bild 8. Spannungsunterschied der Meßketten vor und nach dem Aufheizen im Phosphatpuffer pH = 6,87.

e) Der Alkalifehler

Im Bild 9 sind die relativen Alkali- oder genauer Natriumionenfehler der vier pH-Glaselektroden aufgetragen gegen die Versuchsdauer. Mit relativem Alkalifehler wird hier ein Vergleich der Spannungsunterschiede bezeichnet, welche die Elektroden in der Testlösung und im Phosphatpuffer abgeben. Als Bezugspunkt ist hier die x-Achse anzusehen, die willkürlich durch $y = -420$ mV gelegt wurde, da der exakte pH-Wert der Testlösung nicht bekannt ist. Dadurch, daß die Spannungsunterschiede direkt aufgetragen sind und nicht die umgerechneten pH-Werte, werden Eichfehler (z. B. wenn Elektrode bei Steilheitsbestimmung nicht auf den Endwert eingestellt war) vermieden.

Im Bild 9a sind die Spannungsunterschiede aus dem ersten scan in der Testlösung und dem scan # 28 nach 30 Minuten Verweilzeit im Phosphatpuffer aufgetragen. Zwischen den beiden Messungen liegt also die harte Beanspruchung in der Testlösung bei 105°C . Die Spannungsunterschiede im Bild 9b wurden gebildet aus dem letzten scan # 50 in der Testlösung und dem letzten scan # 42 im Phosphatpuffer, also nach dem regenerierenden Aufheizzyklus in neutraler Lösung. Es ist ersichtlich, daß die Elektrode # 1 einen hohen, jedoch konstanten und reproduzierbaren Alkalifehler aufweist. Die Schwankungen im Bild 9a können leicht durch Schwankungen der Zimmertemperatur verursacht

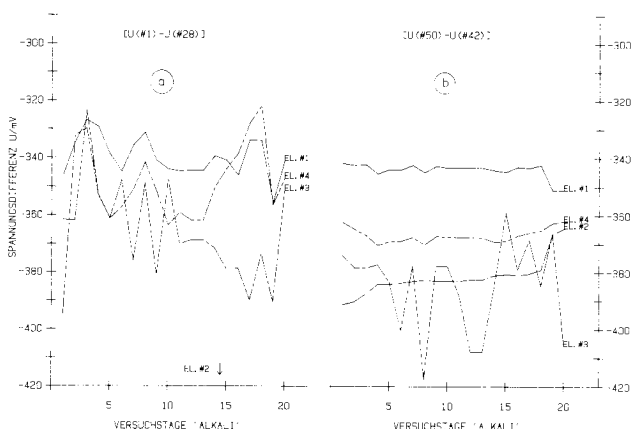


Bild 9. Relativer Alkalifehler, (a) nach heißer alkalischer und (b) nach heißer neutraler Behandlung.

werden, denn, wie schon erläutert, weisen stark alkalische Lösungen eine große Temperaturabhängigkeit ihres pH-Wertes auf.

Die Elektroden # 3 und # 4 weisen einen kleineren Alkalifehler auf als Elektrode # 1, jedoch mit wesentlich schlechterer Reproduzierbarkeit. Die Größe des relativen Alkalifehlers hängt bei den Elektroden # 3 und # 4 sowie bei Elektrode # 2 davon ab, in welcher Lösung sie sich zuvor befanden, das heißt, daß der von diesen Elektroden angezeigte pH-Wert zwar hoch, aber sehr unsicher ist. Das Potential der Elektrode # 2 driftet in der alkalischen Lösung bei Zimmertemperatur innerhalb von etwa 10 Stunden so stark, daß die Werte im Diagramm Bild 9a nicht mehr darstellbar sind. Die Drift entspricht etwa dem Wert der „Hysterese“ im Phosphatpuffer, also -60 mV.

f) Vergleich an markanten Punkten der Testzyklen

Die vorangegangenen Darstellungen gehen vorwiegend auf detaillierte Elektroden~~eigenschaften~~ und deren Veränderungen ein. Die Bilder 10 bis 13 sollen nun anhand von markanten Punkten der Testzyklen (Bild 2) die pH-Werte angeben, die z. B. auf einem pH-Schreiber im Laufe des Versuches abgelesen werden könnten.

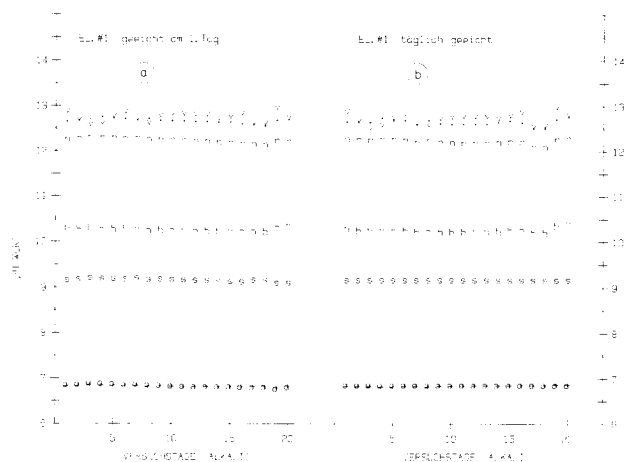


Bild 10. pH-Wert von ausgewählten markanten Punkten eines jeden Testzyklus (siehe Bild 2) über die Versuchsdauer von 20 Tagen. Anpassung der Elektrodenfunktion von Elektrode # 1 an das pH-Meter: Eichung am ersten Versuchstag (a) und Eichung täglich (b).

„v“ bezeichnet den pH-Wert der Testlösung vor dem Kochzyklus beim scan # 1, „n“ ist der pH-Wert nach dem Kochzyklus und „h“ ist der pH-Wert der siedenden Testlösung. „s“ gibt den pH-Wert des Boraxpuffers an und „o“ den des Phosphatpuffers, beide jeweils nach 30 Minuten Verweilzeit. Aus diesen beiden Messungen werden Meßkettensteilheit und -nullpunkt ermittelt. Mit „+“ ist der pH-Wert des etwa 90°C heißen Phosphatpuffers gekennzeichnet und „-“ schließlich ist der pH-Wert beim letzten scan # 50 in der Testlösung. Die Eichung am pH-Schreiber erfolgt für die vier Testelektroden aus den Meßwerten im Borax- und im Phosphatpuffer jeweils am ersten Versuchstag (a) bzw. täglich (b).

Die pH-Elektrode # 1 vom Typ S liefert über die gesamte Versuchsdauer von 20 Tagen konstante Meßwerte (Bild 10) mit minimalen Schwankungen und zwar unabhängig da-

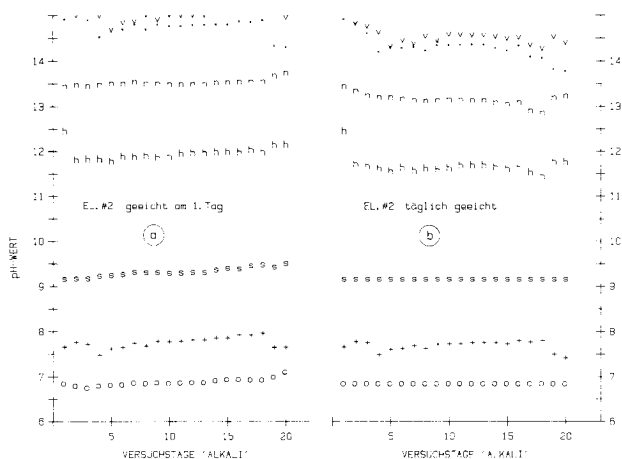


Bild 11. Wie Bild 10, jedoch für Elektrode # 2.

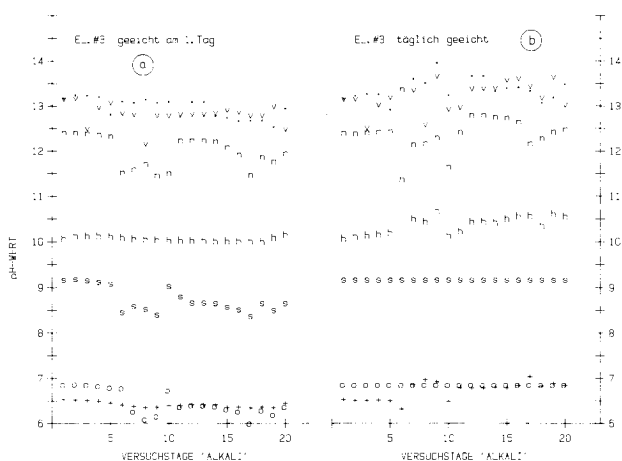


Bild 12. Wie Bild 10, jedoch für Elektrode # 3.

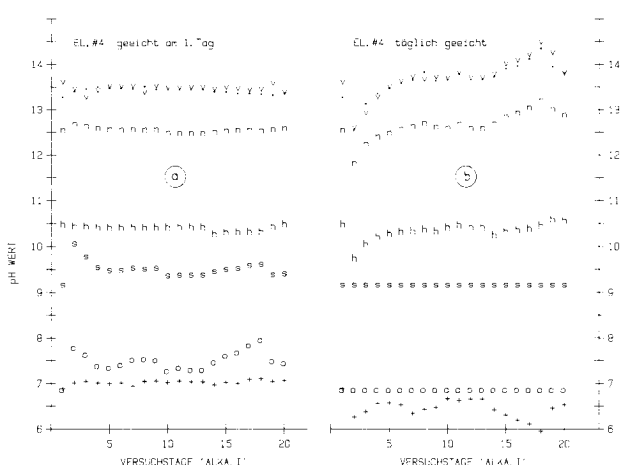


Bild 13. Wie Bild 10, jedoch für Elektrode # 4.

von, an welchen Tagen geeicht wird. Der Elektrodennullpunkt bleibt extrem konstant und temperaturunabhängig, was anhand der Meßwerte im Phosphatpuffer bei RT (Symbol „o“) und bei etwa 90 °C (Symbol „+“) zu erkennen ist. Die Elektrode # 2 zeigt weitgehend konstante Meßwerte, ebenfalls unabhängig vom Tag der Eichung (Bild 11). Der Elektrodennullpunkt ist jedoch sehr stark temperaturabhängig und, wie z. B. Bild 8 zeigte, mit einer extremen Hy-

sterese behaftet. Die von dieser Elektrode angezeigten pH-Werte sind stark abhängig von der Vorgeschichte, also davon, ob die Elektrode aus heißer alkalischer oder heißer neutraler Lösung kommt. Diese Elektrode liefert keine verlässlichen Meßwerte.

Die Elektroden # 3 und # 4 weisen schon nach kurzer Versuchsdauer große Meßwertschwankungen auf (Bilder 12 und 13), die zum Teil auf das langsame Einstellverhalten zurückzuführen sind. Durch Aufheizen im Phosphatpuffer werden diese Elektroden teilweise regeneriert (Symbol „+“). Die Elektroden # 3 und # 4 eignen sich nicht zur Regelung technischer Anlagen mit heißen alkalischen Meßmedien, da ihre Meßwerte nicht reproduzierbar sind, drifteten und sich langsam einstellen.

g) Korrosionserscheinungen an den pH-Elektroden

Nach 20 Versuchstagen wurden die pH-Elektroden ausgebaut und ihre pH-Glasmembranen mikroskopisch untersucht. Die Kugelmembran der Elektrode # 1 zeigt kaum Spuren von Korrosion, was auf einen gleichmäßigen und geringen Abtrag des Glases und gute Homogenität des pH-Glases schließen läßt. Das bleifreie Schaftglas der Elektrode # 1 ist mit einem weißlichen Belag überzogen, der sich abreiben läßt. Es sind keine nennenswerten Anzeichen von Korrosionsschäden zu erkennen. Der Flächenabtrag ist kleiner als 0,1 mm. Die Membranoberfläche der Elektrode # 2 ist mit einem gleichmäßig trüben Überzug versehen, der sich mit leichtem Andruck abreiben läßt. Das Schaftglas weist an der Verschmelzstelle mit dem Membranglas tiefe Korrosionsschäden auf, die fast die Stärke der Glaswandung erreichen. Auch die Elektroden # 3 und # 4 zeigen starke Korrosionsschäden am Schaftglas nahe der pH-Membran, wie es bei Bleiglas im Bereich der Verarbeitung in heißer Flamme häufig beobachtet werden kann. Die pH-Membran der Elektrode # 3 weist Lochfraßkorrosion auf, wobei die Löcher meist in geraden oder gebogenen Linien hintereinander aufgereiht sind. Die pH-Membran der Elektrode # 4 zeigt schon mit bloßem Auge eine ausgeprägte Oberflächenstruktur. Unter dem Mikroskop lassen sich geometrische Bereiche erkennen, die unterschiedlich tief geätzt sind.

Schrifttum

- [1] Messlinger, R.: pH-Wert-Messung. Regelungstechnische Praxis 23 (1981), H. 9, S. 304–310.
- [2] Fricke, K.H.: Eine neue Bezugs- und Ableitelektrode für Glaselektroden-Meßketten. DECHEMA-Monographien, Band 43 (1961), S. 161–172.
- [3] SCHOTT-GERÄTE-Druckschrift Nr. 348/1 d VI/81: Elektroden und Zubehör für den betrieblichen Einsatz.
- [4] Lange, H.-E.: Der Isothermenschnittpunktfehler der pH-Elektrode. GIT Fachz.lab. 27 (1983), S. 289–292.
- [5] Bühler, H., und Bucher, R.: pH-Messung und Temperaturkompensation. GIT Fachz.lab. 26 (1982), S. 839.
- [6] Böhme, H.-P.: Temperatur und pH-Wert. GIT Fachz. Lab. 25 (1981), S. 190–192.
- [7] Galster, H.: Auswertung von Messungen zur Temperaturanpassung von Glaselektroden-Meßketten. Technisches Messen 46 (1979), S. 81–83.
- [8] Petersen, O.: Technische Pufferlösungen als Eichlösung für pH-Messungen im Temperaturbereich zwischen 0 und 100 °C. Chemie-Ingenieur-Technik 40 (1968), S. 76–79.
- [9] DIN 19266: pH-Messung, Standardpufferlösungen.