

Industrielle pH-Messung – Beiträge der Temperatur zur Messunsicherheit

Industrial pH Measurement – Contribution of Temperature to Measurement Uncertainty

Günter Tauber, SI Analytics GmbH, Mainz

Zusammenfassung Bei industriellen pH-Messstellen fordern Anwender eine hohe Zuverlässigkeit und an zweiter Stelle erst eine hohe Genauigkeit, gefolgt von Temperatur- und Druckbeständigkeit. Automatische Wechsellsonden, kontaktlose Steckverbindungen und „intelligente pH-Elektroden“ sind typische Entwicklungen der letzten Jahre, die diese Ziele erreichen sollen. Dieser Aufsatz soll daran erinnern, dass die Temperatur einen nicht unerheblichen Einfluss auf die Eigenschaften von Elektroden, Puffer- und Messlösungen sowie die Messeinrichtung hat, wodurch die Messunsicherheit beeinflusst werden kann. Die oben genannten Entwicklungsmaßnahmen berücksichtigen diesen Aspekt leider nicht oder nur unwesentlich.

Summary Reliability is the paramount requirement for industrial pH measurement followed by accuracy and temperature and pressure resistance. Automatically retractable probes, contactless connectors, and “intelligent electrodes” are typical developments of the last years to reach these goals. This article is to remind on the effects of temperature on the properties of electrodes, buffer and measuring solutions as well as on instrumentation and their influence on the measurement accuracy. The above mentioned development activities have no or only a little improving effect on these aspects.

Schlagwörter pH-Messung, Temperatureinfluss, Messunsicherheit
temperature, measurement uncertainty

Keywords pH measurement, effect of

1 Einleitung

Qualität, Ausbeute und Betriebskosten werden oft durch die Einhaltung eines vorgegebenen pH-Werts bestimmt. Eine Umfrage bei Anwendern mit insgesamt 150 Messstellen hat ergeben, dass die Zuverlässigkeit einer pH-Messstelle oberste Priorität hat vor der Genauigkeit und der Temperatur- und Druckbeständigkeit [1]. Die Zuverlässigkeit der Messstelle soll ein reproduzierbares Ergebnis bei chemischen Produktionsprozessen sicherstellen. Die Reproduzierbarkeit der Messwerte ist also wichtiger als die Richtigkeit.

In den letzten Jahren sind jedoch speziell im Bereich Biotechnologie und Pharmazie die Anforderungen an die Genauigkeit stark gestiegen. Den Begriffen Zuverlässigkeit, Reproduzierbarkeit und Genauigkeit ist immer der

Begriff der Messunsicherheit zugeordnet. Und hier wird als schwächstes Glied einer pH-Messstelle immer die pH-Elektrode angesehen [2].

Als Quelle für den größten Beitrag zur Unsicherheit gilt allgemein die Bezugselektrode bzw. das Diaphragma mit dem „liquid junction“ [3]. Das Thema Diffusionspotenziale wurde in [4] ausführlich behandelt. Hier soll nun die Temperatur als weitere Quelle für Unsicherheiten bei der pH-Messung behandelt werden.

Die Temperatur verändert die Eigenschaften von vielen Komponenten einer pH-Messstelle und muss daher bei Betrachtungen zur Messunsicherheit berücksichtigt werden. Dies ist besonders wichtig, wenn Kalibrier- und Messtemperatur unterschiedlich sind. Die automatische Temperaturkompensation berücksichtigt lediglich

die Änderung der theoretischen Steilheit. Damit sind aber längst nicht alle Fehlerquellen durch Temperatureinfluss beseitigt. Vor vielen Jahren wurde in der chemischen Industrie der Wert U_{is} für den Isothermenschnittpunkt an jeder Messkette bestimmt und zur Kompensation am pH-Meter eingestellt. Die Ermittlung von U_{is} ist nicht einfach. Sie erfordert Expertenwissen und einen nicht unerheblichen Aufwand. Da sich je nach Einsatzbedingungen und Einsatzdauer U_{is} unterschiedlich ändern kann, stellt sich die Frage nach dem richtigen Zeitpunkt der U_{is} -Ermittlung und -Kompensation.

Später wurde von Elektrodenherstellern die Einhaltung von $U_{is} < 30$ mV gefordert und auch eingehalten, was jedoch nur für neue Elektroden gilt.

Sinnvoll wäre also die U_{is} -Bestimmung an einer Elektrode nach dem „Einlaufen“ während des Einsatzes bei einer Routine-Kalibrierung. Dazu existiert ein Vorschlag [5], der aber von den Anwendern nicht angenommen wurde, weil die Kalibrierung mit einem weiteren Puffer bei erhöhter Temperatur als zu aufwendig angesehen wurde.

Stark belastende Einsatzbedingungen können sowohl an Glaselektroden als auch an Bezugselektroden Änderungen hervorrufen, die zu einem nicht-idealen Temperaturverhalten führen können. Dazu zählen auch Hysterese-Erscheinungen, die häufig als Memory-Effekt bezeichnet werden. Nach vollständig durchlaufenem Hysteresezyklus ist der Memory-Effekt häufig zurückgebildet. Die Dauer bis zur vollständigen Rückbildung hängt stark von den Belastungsbedingungen ab.

Speziell bei automatischen Wechselsonden besteht ferner die Gefahr, dass die gemessene Temperatur nicht die des pH-Glases, der Referenzsysteme oder der Pufferlösung ist, wenn die Elektrode zwecks Kalibrierung aus einem heißen Prozess herausgezogen wird. In diesem Fall liegt oft kein Gleichgewicht des Messsystems vor und der Kalibrierprozess kann systematische Fehler bei der nachfolgenden Messung verursachen.

Die wesentlichen und systematischen Einflüsse der Temperatur auf den Messwert pH sollen hier beschrieben und deren Größe für ausgewählte Beispiele berechnet werden.

2 pH-Wert und Temperatur

Die pH-Skala wird in wässrigen Medien mit 0 bis 14 angegeben, weil das Ionenprodukt des Wassers in stark verdünnten Lösungen bei der Referenztemperatur 25 °C recht genau 10^{-14} (mol/l)² beträgt. Das Ionenprodukt ändert sich jedoch mit der Temperatur und beträgt bei 100 °C etwa 10^{-12} (mol/l)². Damit ändert sich die Neutralität mit $[H^+] = [OH^-]$ von pH = 7,0 bei 25 °C auf pH = 6,15 bei 100 °C.

2.1 Pufferlösungen

In Wasser gelöste Substanzen ändern meist den pH-Wert, sodass Säuren, Basen oder Salzlösungen entstehen, die in speziellen Fällen eine puffernde Wirkung haben

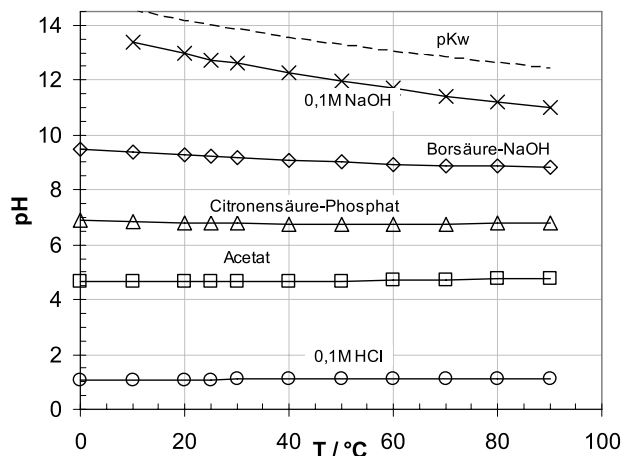


Bild 1 Temperaturgang gebräuchlicher Pufferlösungen nach DIN 19267 und des Ionenproduktes von Wasser.

und als Kalibrierlösungen dienen können. Die praktische pH-Skala ist über eine Reihe von Referenzpufferlösungen definiert. Deren Zusammensetzungen und pH-Werte in Abhängigkeit von der Temperatur sind in DIN 19266 [6] genau beschrieben. pH-Messeinrichtungen werden mit solchen Pufferlösungen kalibriert, um die Messwerte auf international anerkannte Referenzmaterialien zurückführen zu können.

In der DIN 19267 [7] sind besonders stabile Pufferlösungen für den industriellen Einsatz mit ihren Temperaturgängen beschrieben. Ihre Messunsicherheit ist geringfügig höher als die der Referenzpufferlösungen nach DIN 19266. Die pH-Werte der Puffer ändern sich unterschiedlich stark mit der Temperatur, bei alkalischen Pufferlösungen im Allgemeinen stärker als bei sauren Pufferlösungen. Dies ist auf die Temperaturabhängigkeit des Ionenproduktes des Wassers zurückzuführen. Bild 1 zeigt die Temperaturabhängigkeit des pH-Wertes einiger gebräuchlicher Pufferlösungen nach DIN 19267 und des Ionenproduktes von Wasser.

2.2 Messlösungen

Ähnlich wie bei Pufferlösungen ändert sich auch der pH-Wert von Messlösungen mit der Temperatur, besonders stark im alkalischen Bereich. Für die meisten Lösungen ist der Temperaturgang des pH-Wertes jedoch nicht bekannt, weil er nicht so genau untersucht wurde, wie das bei Pufferlösungen durch metrologische Institute mit großer Sorgfalt getan wurde. So ergeben sich oft große Differenzen zwischen betrieblicher pH-Messung bei erhöhter Temperatur und der Labormessung an einer Probe bei Umgebungstemperatur. Die Größe dieser Differenz kann bei fehlender Kenntnis des Temperaturganges nicht auf Richtigkeit geprüft werden, was gelegentlich zu unbefriedigenden Situationen führt.

Um alle Zweifel zu vermeiden, muss zum Ergebnis einer pH-Messung immer die Messtemperatur angegeben werden und weiterhin der Typ der verwendeten Messkette und die Kalibrierbedingungen. Nur dann ist eine

nachvollziehbare pH-Messung mit vollständiger Dokumentation gewährleistet [8].

3 Messkettenspannung und Temperatur

pH-Messketten mit Glaselektroden geben eine Spannung ab, die bis zum Einsetzen des Natriumionenfehlers linear und proportional zum pH-Wert ist:

$$E_{x1} = (pH_{x1} - pH_{01}) \cdot S_1 \quad (1)$$

E_{x1} ist die Spannung in mV in einer Lösung x mit dem pH-Wert pH_{x1} , pH_{01} ist der Messketten-Nullpunkt und S_1 die praktische Messketten-Steilheit in mV/pH jeweils bei der Temperatur T_1 .

Zur Ermittlung des pH-Wertes wird die gemessene Spannung im pH-Messumformer bzw. pH-Meter in den Messwert pH_{x1} umgewandelt und ausgegeben nach

$$pH_{x1} = pH_{01} + E_{x1}/S_1 \quad (2)$$

Der Nullpunkt pH_{01} ist der pH-Wert bei T_1 , bei dem die Messkette 0 mV abgibt. Meist liegt er bei etwa $pH = 7$, dem nominellen Nullpunkt.

Die praktische Steilheit S ist die meist um wenige Prozent verringerte theoretische Steilheit. Sie wird häufig als prozentuale Steilheit angegeben. Die theoretische Steilheit hat den mit -1 multiplizierten Wert der sogenannten Nernstspannung S_N und wird berechnet nach

$$S_N = 2,303 \lg(RT/nF) \quad (3)$$

mit der allgemeinen Gaskonstanten $R = 8,314472 \text{ J/(K} \cdot \text{mol)}$, der absoluten Temperatur T in K, der Anzahl n der Elektronenübergänge mit $n = 1$ bei der pH-Messung und der Faraday-Konstanten $F = 96.485,3415 \text{ C/mol}$. Bei 25°C beträgt $S_N = 0,05916 \text{ V}$ oder $S_N = 59,16 \text{ mV}$.

Die Nernstspannung S_N ist eine positive Spannung. Durch die Anwendung in der pH-Messtechnik ergibt sich beim Kalibrieren eine negative praktische Steilheit S in mV/pH, wie dem Potenzial-pH-Diagramm (Bild 2) zu

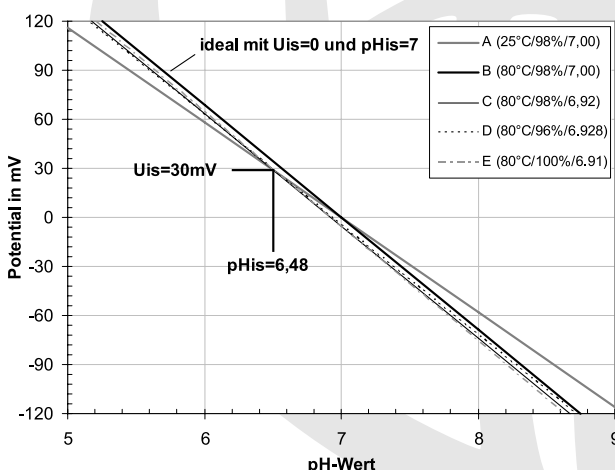


Bild 2 Potenzial-pH-Diagramm von Messketten mit idealer ($U_{is} = 0 \text{ mV}$) und mit nicht-idealen ($U_{is} = 30 \text{ mV}$) Kennlinien.

entnehmen ist. Hier wird mathematisch korrekt pH wie eine Einheit behandelt, was wissenschaftlich nicht korrekt ist.

Aus Gl. (3) ist zu entnehmen, dass sich die Steilheit mit der Temperatur ändert und daher bei der Berechnung des pH-Wertes aus der gemessenen Spannung berücksichtigt werden muss.

3.1 Kalibrieren

Die praktische Steilheit S_1 sowie der Nullpunkt pH_{01} werden beim Kalibrieren bei T_1 ermittelt, damit nach dem Justieren der „richtige pH-Wert“ ausgegeben wird. Beim Kalibrieren in zwei Pufferlösungen erhält man

$$S_1 = (E_1 - E'_1)/(pH_1 - pH'_1) \quad (4)$$

$$pH_{01} = pH_1 - E_1/S_1 \quad (5)$$

mit den gemessenen Spannungen E_1 und E'_1 in den Pufferlösungen mit den pH-Werten pH_1 und pH'_1 .

Bei der Kalibriertemperatur T_1 kann nun eine korrekte pH-Messung durchgeführt werden. Messunsicherheiten werden im Wesentlichen durch „liquid junction potentials“ (LJPs) verursacht.

3.2 Temperaturkompensation

Unterscheidet sich die Mess- von der Kalibriertemperatur, muss entsprechend Gl. (3) die Steilheit für die aktuelle Messtemperatur berechnet werden. Die integrierte Temperaturmessung sorgt im pH-Meter dafür, dass entsprechend Gl. (6) die temperaturkompensierte Steilheit berücksichtigt wird:

$$S_2 = S_1 \cdot (T_2/T_1), \quad (6)$$

wobei die Temperaturen T_2 beim Messen und T_1 beim Kalibrieren als absolute Temperaturen in K eingesetzt werden.

Der pH-Wert wird entsprechend Gl. (2) berechnet zu

$$pH_{x2} = pH_{02} + E_{x2}/S_2 = pH_{02} + E_{x2}/(S_1 \cdot T_2/T_1). \quad (2a)$$

Hierbei wird vorausgesetzt, dass bei T_2 der Nullpunkt $pH_{02} = pH_{01}$ bei T_1 und auch die prozentuale Steilheit bei allen Temperaturen gleich ist. Dies trifft bei neuen Messketten meistens zu, wie in der Einleitung bereits erwähnt wurde.

Nach längerem Einsatz, speziell bei hohen Temperaturen und extremen pH-Werten oder in stark verdünnten Lösungen, ändern sich häufig beide Werte.

3.3 Nicht-ideales Verhalten bei Nullpunkt und Steilheit

Ändert sich der Nullpunkt mit der Temperatur, so ergibt sich ein Messfehler, der proportional zur Differenz zwischen Kalibrier- und Messtemperatur aber konstant über den gesamten pH-Bereich ist. Ist diese Temperaturdrift

des Nullpunktes bekannt, lässt sich der Fehler durch Korrektur nach Gl. (7) vermeiden:

$$\text{pH}_{x2} = \text{pH}_{01} + (T_2 - T_1)\text{pH}_{0is} + E_{x2}/S_2. \quad (7)$$

Hierin ist

$$\text{pH}_{0is} = (\text{pH}_{02} - \text{pH}_{01})/(T_2 - T_1) \quad (8)$$

die Änderung des Nullpunktes pro K. Diese Korrektur der Nullpunkt drift entspricht der Korrektur des Isothermenschnittpunktes durch Eingabe von U_{is} am pH-Meter, so wie es früher üblich war. Einige pH-Meter ermöglichen noch heute die Eingabe und Korrektur von U_{is} , allerdings wird diese Funktion äußerst selten genutzt.

Im Potenzial-pH-Diagramm in Bild 2 sind unterschiedliche Elektroden-Kennlinien dargestellt.

Am pH-Wert pH_{is} des Isothermenschnittpunktes beträgt die Messkettenspannung bei allen Temperaturen U_{is} . Um diesen Punkt „drehen sich“ alle Isothermen. In der Praxis ist dies üblicherweise kein Punkt, sondern ein Bereich. Hier soll aber in erster Näherung von einem Schnittpunkt ausgegangen werden. Zur Ermittlung des Isothermenschnittpunktes müssen die Elektroden-Kennlinien bei zwei unterschiedlichen Temperaturen T_1 und T_2 aufgenommen werden. Für den Isothermenschnittpunkt gilt:

$$\text{pH}_{is} = (S_2 * \text{pH}_{02} - S_1 * \text{pH}_{01})/(S_2 - S_1) \quad (9)$$

$$U_{is} = (\text{pH}_{is} - \text{pH}_{01}) * S_1 = (\text{pH}_{is} - \text{pH}_{02}) * S_2. \quad (10)$$

Ist U_{is} bekannt, lässt sich pH_{is} durch Gl. (11) berechnen:

$$\text{pH}_{is} = \text{pH}_{01} + U_{is}/S_1 = \text{pH}_{02} + U_{is}/S_2. \quad (11)$$

In der Praxis kommt es vor, dass sich nicht nur der Nullpunkt, sondern auch der Prozentsatz der praktischen Steilheit mit der Temperatur ändern kann. Dies wird jedoch von keinem pH-Meter berücksichtigt. Anders als beim Nullpunkt ist die Auswirkung der prozentualen Steilheitsänderung mit der Temperatur ein Fehler, der am Isothermenschnittpunkt null ist und proportional zum Abstand vom Isothermenschnittpunkt größer wird.

Beträgt z. B. der Faktor der praktischen Steilheit bei T_1 $f_1 = 98\%$ und bei T_2 $f_2 = 96\%$, dann berechnet sich bei linearer Abhängigkeit der Faktor f_3 bei T_3 zu

$$f_3 = f_1 + f_{is} * (T_3 - T_1) \quad (12)$$

mit

$$f_{is} = (f_2 - f_1)/(T_2 - T_1) \quad (13)$$

als prozentuale Steilheitsänderung pro K.

Die übliche Temperaturkompensation der Steilheit nach Gl. (6) muss dann erweitert werden zu

$$S_3 = S_1 * (T_3/T_1) * f_3/f_1 = S_1 * T_3 * f_3/(T_1 * f_1). \quad (14)$$

Eine Korrektur der prozentualen Steilheitsänderung und des Nullpunktes führt zur vollständigen Korrektur dieser Temperatureinflüsse:

$$\text{pH}_{x3} = \text{pH}_{01} + (T_3 - T_1) * \text{pH}_{0is} + E_{x3}/(S_1 * T_3 * f_3/(T_1 * f_1)). \quad (15)$$

3.4 Messfehler durch nicht-ideale Messketten

Messkettennullpunkt und Steilheit können also in der Praxis Abweichungen vom idealen Verhalten aufweisen. Im Folgenden soll betrachtet werden, was der weiter oben aufgeführte zulässige Wert von $U_{is} = 30 \text{ mV}$ für neue Messketten bedeutet und wie groß die dadurch hervorgerufenen Messfehler sein können.

In Bild 3 sind die resultierenden Messfehler dargestellt, die sich aus den Messkettenkennlinien mit $U_{is} = 30 \text{ mV}$ aus Bild 2 mit und ohne Korrekturen des Isothermenschnittpunktes ergeben. Kalibrierwerte bei 25°C entsprechen in den aufgeführten Beispielen immer der Kennlinie A aus Bild 2 mit $\text{pH}_{01} = 7,00$ und $S_1 = 98\%$ bzw. $S_1 = -57,98 \text{ mV/pH}$.

Bei Kennlinie F ist zu erkennen, dass die herkömmliche Korrektur des Isothermenschnittpunktes keine Steilheitskorrektur vornimmt und ein Messfehler von z. B. $\Delta\text{pH} = 0,1$ bei $\text{pH} = 2$ und 80°C durch die prozentuale Änderung der praktischen Steilheit von 98% auf 96% verbleibt.

Die Messabweichungen in Bild 3 sind jeweils für 80°C Messtemperatur für unterschiedliche Messkettenparameter berechnet. Die Messfehler ändern sich mit der Differenz zwischen Mess- und Kalibriertemperatur. In Bild 4 sind die maximalen Messfehler von Messketten mit $U_{is} = 30 \text{ mV}$ und Steilheitsänderungen von $98 \pm 2\%$ entsprechend den Kennlinien D und E bei 25°C Kalibriertemperatur als Funktion der Messtemperatur dargestellt.

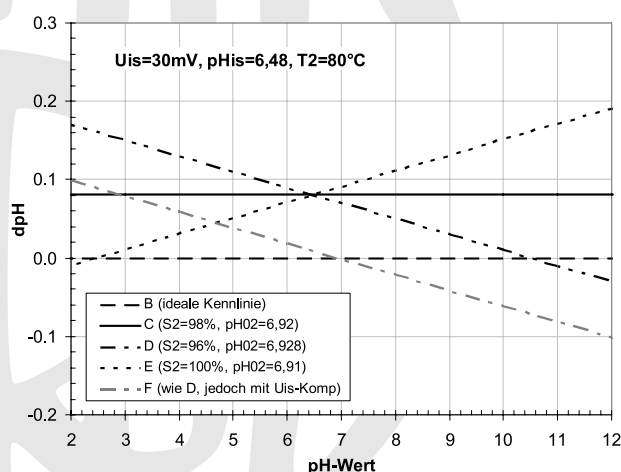


Bild 3 Messabweichungen bei den Kennlinien aus Bild 2 ohne Korrektur des Isothermenschnittpunktes für die ideale Kennlinie B und die Kennlinien C mit $S_2 = 98\%$ und $\text{pH}_{02} = 6,92$, D mit $S_2 = 96\%$ und $\text{pH}_{02} = 6,928$, E mit $S_2 = 100\%$ und $\text{pH}_{02} = 6,91$, F wie D, jedoch mit U_{is} -Kompensation.

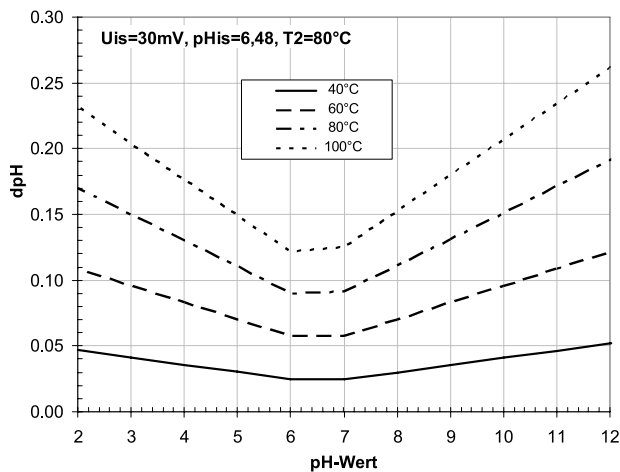


Bild 4 Maximale Messabweichungen ohne Korrektur des Isothermenschnittpunktes für die Kennlinien D und E aus Bild 2 mit $U_{is} = 30 \text{ mV}$ bei $T_2 = 40^\circ\text{C}$, 60°C , 80°C und 100°C .

Ähnliche wie die in Bild 4 dargestellten Fehler können auftreten, wenn eine Elektrode mit idealem Verhalten eingesetzt wird, am pH-Meter jedoch die falschen Parameter für U_{is} eingestellt sind. Nach dem Kalibrieren scheint bei der Kalibriertemperatur die Messung korrekt, bei abweichender Temperatur stellen sich dann aber Messfehler ein wie oben dargestellt.

3.5 Ursachen für Veränderungen von Kennlinien

Die Ursachen für nicht-ideales Verhalten können vielfältig sein. Geht man davon aus, dass eine pH-Messkette vom Hersteller korrekt gefertigt wurde und im Neuzustand ideale Werte aufweist, können sich nach Belastung unterschiedliche Veränderungen einstellen. Extreme pH-Werte können die pH-Glaselektrode, die Bezugselektrode und das „liquid junction“ sehr stark verändern. Speziell an sogenannten wartungsarmen Elektroden mit Gel- oder Polymerelektrolyt können LJPs mit sehr unterschiedlicher Größe und entgegengesetztem Vorzeichen entstehen, sodass eine allgemeingültige systematische Korrektur nicht möglich ist.

Für die LJPs von gebrauchten Elektroden sind keine praktischen Werte bekannt. Sie führen beim Kalibrieren zu Abweichungen von Nullpunkt und Steilheit und damit zu systematischen Fehlern, die bei anspruchsvollen pH-Messstellen nicht akzeptabel sind. Die resultierenden Messfehler werden aber nicht erkannt, weil sie in der Messwertanzeige nicht zu erkennen sind.

Über die Temperaturabhängigkeit von LJPs existieren keine experimentellen Daten in der Literatur, sodass auch hierin eine weitere Quelle für Messunsicherheiten zu sehen ist.

4 Kinetik bei Temperatursprüngen

Bei schnellen Temperatursprüngen können zeitlich und örtlich ungleichmäßige Einstellungen der neuen Temperatur an Glas- und Bezugselektrode sowie in den Lösungen und an einem integrierten Temperaturfühler

auftreten. Der langsamste Schritt, der durch den Temperaturwechsel hervorgerufen wird, bestimmt die Einstellzeit der geänderten pH-Anzeige. Solche kinetisch bedingten Probleme bezüglich der Einstellzeit treten z. B. an Elektroden in automatischen Wechselarmaturen auf, die zwecks Kalibrierung aus einem heißen Prozessmedium gezogen und mit kalten Pufferlösungen umspült werden.

Eine zeitliche Verzögerung der Messwerteinstellung tritt auch dann auf, wenn die Änderung von Temperatur und/oder Zusammensetzung des Messgutes eine Änderung von Elektroden-Kenngrößen bewirken. Solche Hysterese-Effekte können unter extremen Bedingungen sowohl an pH-Glas- als auch an Bezugselektroden auftreten.

5 Messumformer und Temperatur

Messumformer oder pH-Meter gelten allgemein als die geringste Schwachstelle im System. Bei Fehlbedienung und bei speziellen Anwendungen in der industriellen pH-Messung können jedoch Betriebsbedingungen auftreten, bei denen auch der Messumformer und die Anschlusseinheit als mögliche Fehlerquelle zu betrachten sind.

Nach der Norm DIN 19265:2007 [9] muss die Messabweichung des pH-Messumformers $\Delta\text{pH} < 0,02$ sein. Diese Messabweichung wird bei der Kalibrierung durch die Justierung meist eliminiert. Ändern sich jedoch die Umgebungsbedingungen, kann eine größere Messabweichung auftreten. Durch einen Temperaturkoeffizienten von bis zu $0,002 \text{ pH/K}$ erhöht sich die Messunsicherheit mit den Umgebungsbedingungen. Wenn sich also die Temperatur der Umgebung und damit die des pH-Meters durch einen SIP-Prozess um 20 K ändert, kann die Messabweichung bis zu $\Delta\text{pH} = 0,04$ betragen.

Der Eingangswiderstand des Messumformers muss nach DIN 19265 größer als $5 \times 10^{11} \Omega$ sein. Dies ist im Allgemeinen völlig ausreichend, da der Glaselektrodenwiderstand meist kleiner als $10^9 \Omega$ ist. Parallel zum Eingangswiderstand des Messumformers befindet sich jedoch das Kabel mit dem Anschlussstecker am Elektrodenkopf und den Anschlussklemmen zum Messumformer, deren Isolationswiderstände entsprechend hoch sein müssen.

Bei tiefen Temperaturen und hoher Luftfeuchtigkeit kann es hier zur Kondensation von Wasserdampf aus der Luft kommen, sodass der Eingangswiderstand erniedrigt wird und Messabweichungen auftreten.

Bei Temperaturerniedrigung um 30 K erhöht sich der Membranwiderstand etwa um den Faktor 10. Eine Glaselektrode mit einem Membranwiderstand von $100 \text{ M}\Omega$ bei 25°C hat bei -5°C $10^9 \Omega$ und bei -35°C $10^{10} \Omega$. Bei einem Membranwiderstand von $10^{10} \Omega$ und einem Eingangswiderstand von $5 \times 10^{11} \Omega$ beträgt der Spannungsmessfehler ca. 5%.

Solche Bedingungen treten eher selten auf und führen zu Totalausfall oder nicht berechenbaren Veränderungen. Der Hinweis auf solche Fehlermöglichkeiten soll an dieser Stelle genügen.

6 Zusammenfassung

Mit steigenden Qualitätsanforderungen an Produkte der chemischen und pharmazeutischen Industrie werden auch höhere Anforderungen an die Genauigkeit der pH-Messung gestellt.

Dieser Beitrag soll den Einfluss der Temperatur auf die Unsicherheit bei industriellen pH-Messstellen erläutern. Die meisten theoretischen Zusammenhänge findet man in vielen Lehrbüchern. Die Auswirkungen von „geringfügig nicht-idealem“ Temperaturverhalten von Elektroden auf die resultierenden Messfehler werden aber erst durch Berechnungen und grafische Darstellungen deutlich.

Es ist zu beachten, dass es sich bei den hier gezeigten Fehlerbetrachtungen um rein rechnerische Zusammenhänge für Elektroden mit den vorgegebenen und vom Anwender zugelassenen Abweichungen vom idealen Verhalten handelt. Elektroden-Kennlinien können in der Praxis besser, aber auch schlechter sein.

Die hier angenommenen Werte für nicht-ideales Verhalten können in der Praxis nach starker Beanspruchung beobachtet werden, wobei es deutliche Unterschiede bei verschiedenen Elektrodentypen und -herstellern gibt.

Jüngere Entwicklungen wie automatische Wechselarmaturen, kontaktlose Signalübertragung und „intelligente Sensoren“ mit gespeicherten Elektrodenkennwerten und Einsatz-Historie sind zweifellos hilfreich und sinnvoll. Es wird aber auch darauf hingewiesen [10], dass es weiteren Verbesserungsbedarf gibt.

Bei industriellen pH-Messstellen mit ihren großen Einsatzbereichen bzgl. pH, Temperatur und Druck wird das Sensorsignal ausschließlich von der pH-Elektrode geliefert. Wenn die Elektroden-Kennlinie reproduzierbar und das Temperaturverhalten bekannt ist, können Zuverlässigkeit und Genauigkeit bei der industriellen pH-Messung deutlich verbessert werden. Im Messumformer müssen dazu die kompletten und korrekten Elektrodenkennwerte verfügbar sein. Die Art der Signalübertragung, ob analog oder digital, ist dabei unwichtig.

Literatur

- [1] C. Lauer, S. Stieler, W. Melzer, pH-Messtechnik in chemischen Produktionsprozessen, Teil 1: Betriebliche Anforderungen, atp Automatisierungstechnische Praxis **43**(4), 45–48 (2001).
- [2] C. Lauer, S. Stieler, W. Melzer, pH-Messtechnik in chemischen Produktionsprozessen, Teil 2: Stand der Technik, atp Automatisierungstechnische Praxis **44**(3), 34–39 (2002).
- [3] H. W. Bühler, L. F. J. Dürselen, pH-Elektroden – Ein neues Konzept für die pH-Messung, GIT Fachz. Lab. 7/93, 608–610 (1993).
- [4] G. Tauber, Industrielle pH-Messung – Beiträge der Diffusionspotentiale zur Messunsicherheit, tm – Technisches Messen **76**, 308–316 (2009).
- [5] G. Tauber, H. Hübner, W. Melzer, Eichverfahren für elektrochemische Messketten und Messgerät zur Durchführung dieses Verfahrens, DE 3244971C2.
- [6] DIN 19266, Referenzpufferlösungen zur Kalibrierung von pH-Messeinrichtungen, Beuth Verlag GmbH, Berlin, Januar 2000.
- [7] DIN 19267, pH-Messung, Technische Pufferlösungen vorzugsweise zur Eichung von technischen pH-Meßanlagen, Beuth Verlag GmbH, Berlin, August 1978.
- [8] DIN 19268, pH-Messung in wässrigen Lösungen mit pH-Messketten mit pH-Glaselektroden und Abschätzung der Messunsicherheit, Beuth Verlag GmbH, Berlin, Mai 2007.
- [9] DIN 19265, pH-Messung – pH-/Redox-Messumformer – Anforderungen, Beuth Verlag GmbH, Berlin, Mai 2006.
- [10] S. Mühlenkamp, Im Gleichgewicht, Neue Konzepte zur Reinigung, Wartung und Kalibrierung in der pH-Messtechnik verlängern die Standzeiten, PROCESS 3-2008, 44–46 (2008).

Manuskripteingang: 13. Oktober 2009, zur Veröffentlichung angenommen: 31. Dezember 2009



Dr. rer. nat. Günter Tauber ist Leiter der Forschung bei SI Analytics GmbH Mainz. Hauptarbeitsgebiete: pH-Messtechnik, Entwicklung und Produktion von pH-Gläsern, Referenzsystemen und Sensoren sowie die automatisierte Versuchsdurchführung.

Adresse: SI Analytics GmbH, Hattenbergstr. 10, 55122 Mainz,
E-Mail: guenter.tauber@si-analytics.com