



1 Zur Qualitätskontrolle von Marmelade wird die Einhaltung des spezifischen pH-Werts geprüft.

WOLFGANG KNAPPEK* UND JAN MUNK**

Qualität – auch eine Frage des pH-Wertes

■ *pH-Elektroden mit Platin-Diaphragma liefern zuverlässige stabile Messwerte verbunden mit vereinfachter Handhabung.*

Die Bestimmung des pH-Wertes ist eines der wichtigsten und am häufigsten angewandten elektrochemischen Messverfahren. Der pH-Wert wässriger Medien ist oft ausschlaggebend für den Ablauf chemischer und biologischer Prozesse. Deshalb ist er ein wesentliches Prüfkriterium für Produktion und Qualitätskontrolle sowie im Umweltbereich.

Die Bestimmung des pH-Wertes ist preiswert und erfolgt sehr schnell innerhalb von Sekunden. Ein einziger, entsprechend kalibrierter Sensor kann die

gesamte pH-Skala über 14 Zehnerpotenzen abdecken. Die auf dem Markt befindlichen Sensoren sind für die unterschiedlichsten Anwendungsbereiche geeignet.

Entscheidend für eine gute Qualität des zu erzielenden Messergebnisses ist die Auswahl des Sensors. Anhand eines konkreten Beispiels aus der Praxis werden erzielbare Vorteile durch Auswahl und Einsatz des geeigneten pH-Sensors dargelegt.

Beispiel Fruchteverarbeitung

In einem mittelständischen Unternehmen der Fruchteverarbeitung werden jährlich Hunderte von Tonnen an Fruchtzubereitungen unterschiedlichster Art für die Lebensmittelindustrie hergestellt. Ein zuverlässiges Qualitätssicherungssystem ist hier unabdingbar. Die Fruchtzubereitungen werden im Chargenbetrieb hergestellt. Ein wesentliches Prüfkriterium ist die Einhaltung spezifizierter pH-Werte dieser Frucht-

zubereitungen, die in den Chargen vor Ort gemessen und im Qualitätslabor überprüft werden.

Der pH-Sensor

Für Messungen im Labor ergibt sich das Anforderungsprofil des geeigneten pH-Sensors insbesondere aus den Eigenschaften der zu messenden Proben.

Der gebräuchliche pH-Sensor im Labor besteht aus zwei Elektroden, die gemeinsam in einem stabförmigen Schaft untergebracht sind (Abb. 1). An der einen Elektrode mit pH-empfindlichem Glas bildet sich beim Eintauchen in Lösung ein Potential im mV-Bereich, das abhängig vom pH-Wert der Lösung ist. Da dieses einzelne Potential nicht messbar ist, verwendet man noch eine zweite Elektrode als Referenz. Diese sogenannte Bezugselektrode soll möglichst ein in allen Messlösungen gleiches und konstantes Potential liefern.

Die pH-Messung ist somit eine Spannungsmessung im mV-Bereich. Unerwünschte Potentialänderungen an der Bezugselektrode würden Messfehler verursachen. Deshalb stellt sich die Frage, wie die daraus resultierende Messunsicherheit weitgehend vermieden werden kann.

Die Bezugselektrode als wichtiger Teil der pH-Messkette

Zur Messung der Spannungsänderungen zwischen Glas- und Bezugselektrode ist eine elektrolytisch leitende Verbindung zwischen Bezugselektrode und Messlösung erforderlich. Diese Verbindung wird über eine definierte Öffnung im Elektrodenschaft, das sogenannte Diaphragma, hergestellt.

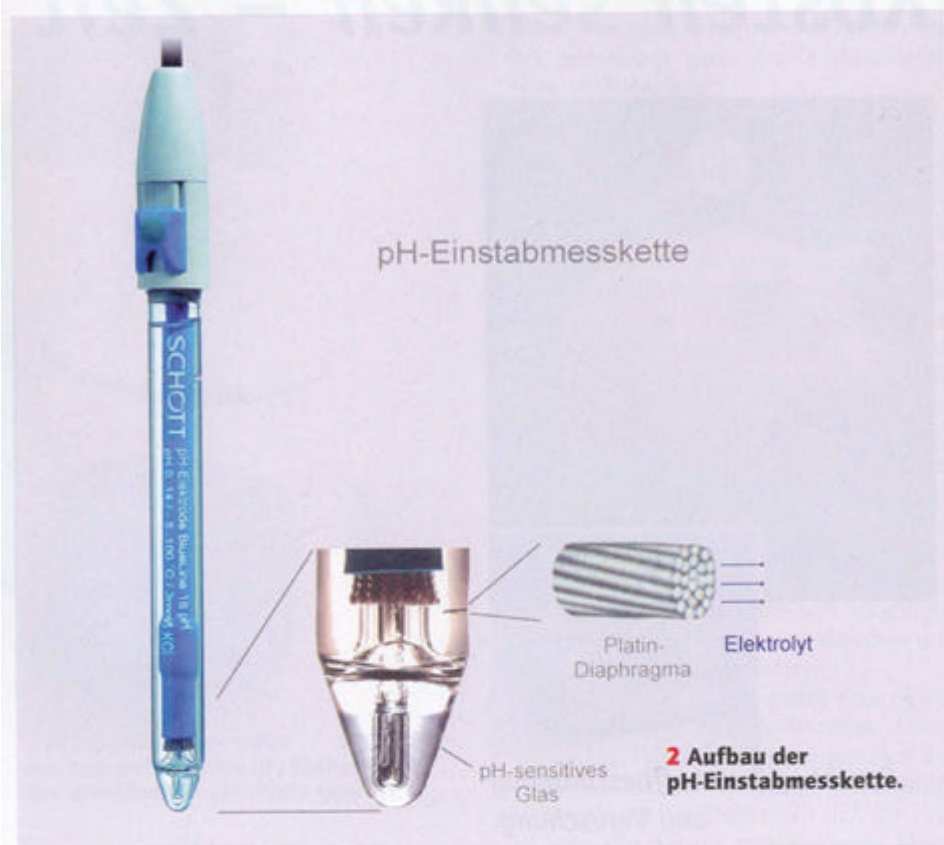
Über das Diaphragma wird die Bezugselektrode elektrolytisch leitend mit dem Messmedium verbunden. Der Bezugselektrolyt ist üblicherweise eine Kaliumchloridlösung. Die Zuverlässigkeit dieses Kontaktes zwischen dem Bezugssystem der Elektrode und der Messlösung ist ein ausschlaggebendes Kriterium für die Qualität des Messergebnisses. Ohne diese verbindende Öffnung ist die pH-Messung nicht möglich. Andererseits ist ein zu großer Flüssigkeitsaustausch zwischen Messmedium und Bezugselektrolyt zu vermeiden.

Verschiedene Diaphragmen

Eine gebräuchliche Ausführung ist das Keramikdiaphragma. Dieser Keramikstift ist robust, hat jedoch einen ungleichmäßigen Porenquerschnitt, der zu nicht klar definierten Strömungsverhältnissen führt. So können Bereiche existieren, in denen Messgut in das Bezugssystem hinein diffundiert und damit

*W. Knappek, Schott Glas, Hattenbergstr. 10, 55122 Mainz.

**J. Munk, Deutsch-Schweizerische Fruchteverarbeitung GmbH, Lilienthalstr. 78467 Konstanz.



Elektrodingefüge zu Fehlmessungen oder zur Beschädigung der Elektrode führen können. Diese poröse Keramikverbindung ist außerdem verschmutzungsanfällig und schwierig zu reinigen. Feststoffe aus dem Messgut können die Poren zusetzen und die Verbindung blockieren. Das Keramikdiaphragma eignet sich folglich für Anwendungen in klaren wässrigen Lösungen mit mittleren Salzgehalten. Eine weitere bekannte Alternative ist das Schliffdiaphragma. Es wird für Flüssigkeiten mit hohem Feststoffanteil eingesetzt und ist leicht zu reinigen. Die Handhabung dieses Diaphragmas ist etwas aufwendiger und die filigrane und aufwendigere Form verursacht höhere Beschaffungskosten.

Vorzüge des Platin-Diaphragmas

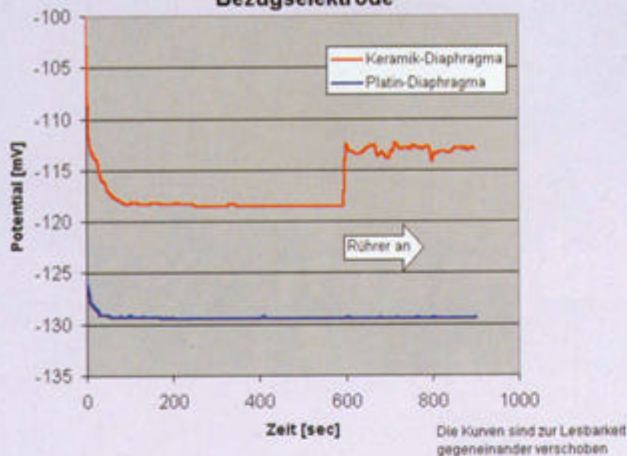
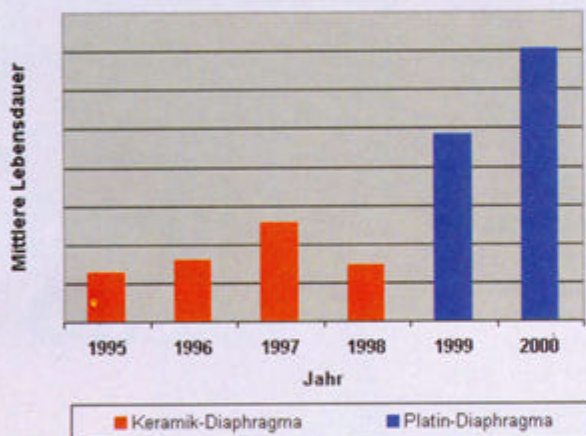
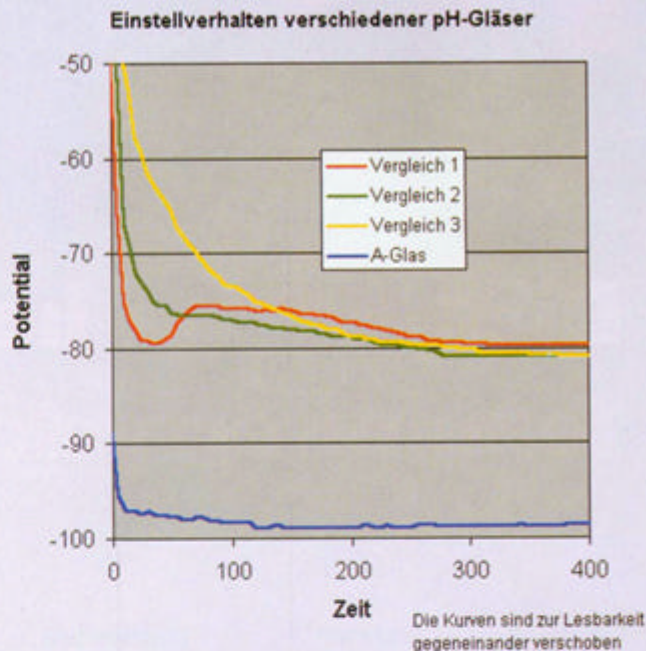
Sehr zuverlässig arbeiten in den meisten Fällen Elektroden mit dem sogenannten Platin-Diaphragma (Abb. 2). Dieses Platin-Diaphragma besteht aus mehreren miteinander verzwirnten Platindrähten. Dieser Zwirn wird in den Glasschaft der Messkette eingeschmolzen. Das Platin-Diaphragma hat nicht nur vorzügliche Messeigenschaften, sondern noch weitere Vorteile: Die Verbindung zwischen Glas und Platin besitzt aufgrund ähnlicher Ausdehnungskoeffizienten eine hohe Temperaturfestigkeit.

Das Platin-Diaphragma ist außerdem chemisch inert und bewährt sich auch in heißen Laugen, wo ein Keramikdiaphragma oft versagt.

Die Ursachen für wesentliche Vorteile des Platin-Diaphragmas gegenüber beispielsweise dem Keramikdiaphragma werden deutlich, wenn man die beiden Querschnitte miteinander vergleicht. Zwischen den einzelnen Platindrähten befinden sich glatte Hohlräume. Diese Kanäle verbinden die Bezugselektrodenkammer mit dem Messmedium. Durch diese eindeutig definierten Hohlräume fließt mit gleichmäßiger Geschwindigkeit der Elektrolyt aus. Dadurch spült sich das Diaphragma an der Kontaktstelle zur Messlösung ständig selbst frei. Die Folge dieser Eigenschaften sind beeindruckende Fähigkeiten in fast allen Situationen (Abb. 3):

- Sehr kurze Einstellzeit der Messwerte
- Hohe Messgenauigkeit aufgrund kleiner und konstanter Diffusionspotentiale
- Unempfindlich gegenüber Rühr- und Anström-Einflüssen.

Das Platin-Diaphragma eignet sich somit nicht nur vorzüglich für Standardanwendungen, sondern beweist seine Vorteile insbesondere auch bei anspruchsvollen Messungen wie Präzisionsmessungen, Titrationen und Messungen mit ionenarmen und aggressiven Medien.

Einstellverhalten und Röhreinfluss an der Bezugselektrode**3 Einstellverhalten und Röhreinfluss.****Lebensdauer der eingesetzten pH-Elektroden****4 Einstellverhalten verschiedener Gläser.****5 Lebensdauer der eingesetzten pH-Elektroden.**

pH-Messung in Fruchtzubereitungen

Fruchtzubereitungen sind typischerweise reich an Fruchbestandteilen wie Fruchtfasern und Fruchtzucker und enthalten oft auch öltartige Bestandteile wie Vanilleauszüge. Diese viskosen faserhaltigen Medien sind zudem meist ionenarm. Die pH-Messung stellt somit eine gewisse Herausforderung dar.

Wenn Fasern und weitere Inhaltsstoffe das Diaphragma blockieren, hat das neben einem erhöhten Wartungsaufwand meist auch eine verkürzte Lebensdauer der Elektrode zur Folge. Die ionenarme Probenmatrix erschwert zusätzlich ein schnelles Einstellen auf einen stabilen Messwert. Da der pH-Wert hier ein qualitätsentscheidendes Kriterium ist, kann insbesondere die erhöhte Messunsicherheit nicht akzeptabel sein.

Zur Messung der Fruchtzubereitungen wurde eine pH-Einstabmesskette mit

A-Glas und Platin-Diaphragma ausgewählt. Das A-Glas als pH-sensitives Glas stellt sich erfahrungsgemäß in ionenarmen Medien schnell auf ein stabiles Potential ein. Das Platin-Diaphragma soll mit seinem zuverlässigen und gleichmäßigen Elektrolytfluss für eine gut leitende Verbindung in dem ionenarmen Medium sorgen und das Diaphragma freihalten.

Die Einstellzeit dieses Elektrodentypes wurde mit weiteren Elektroden mit anderem pH-Glas und anderem Diaphragma verglichen (Abb. 4). Auch die Lebensdauer der verschiedenen eingesetzten Elektroden wurde in der Praxis im Qualitätslabor des Unternehmens ermittelt und verglichen (Abb. 5).

Fazit

pH-Sensoren mit Platin-Diaphragma an der Bezugselektrode bieten ohne Mehraufwand wesentliche Vorteile. Der

Anwender erhält bei verbesserter Reproduzierbarkeit schneller seinen Messwert. Neben der vereinfachten Handhabung ist der Wartungsaufwand geringer und bei praktisch unveränderten Beschaffungskosten ist die Standzeit in der Regel wesentlich höher. Durch die Vielseitigkeit der Sensoren mit Platin-Diaphragma können Anwender oft sogar den selben Sensor für sehr unterschiedliche Anwendungen bei hoher Qualität der Messwerte einsetzen.

In dem hier beschriebenen Anwendungsfall eines Unternehmens der Früchtezubereitung hat sich nicht nur die Lebensdauer der Elektroden seit Einsatz von Typen mit Platin-Diaphragma erhöht. Die unterschiedlichsten Zubereitungen aus der breiten Produktpalette des Herstellers werden alle mit der gleichen Elektrode geprüft. Dies vereinfacht nicht nur die Arbeit im Qualitätslabor, sondern führt auch zu sichereren Messergebnissen und spart nebenbei noch Kosten.

Literatur:

- [1] Frank Honold: Das Platin-Diaphragma in der pH-Messtechnik, LaborPraxis, Dezember 1999.
- [2] Dr. Günter Tauber: Das Platin-Diaphragma, Chemie-Ingenieur-Technik plus, 1999.
- [3] Alan Kopelove, Stanley Franklin and Gale McGaha Miller: Low ionic strength pH measurement, American Laboratory, June 1989.