

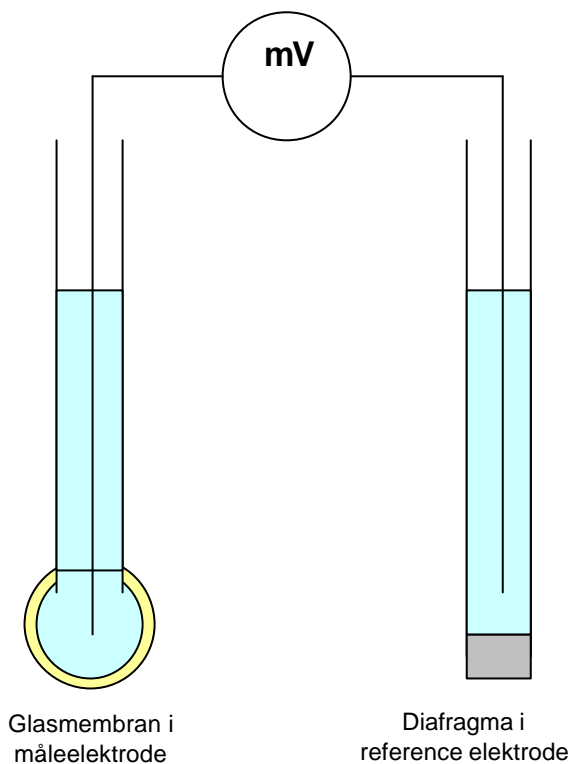
Teori, brug og kalibrering af pH måleudstyr

pH måling er et meget udbredt måleprincip og måleværdien benyttes enten til at monitorere eller at regulere den målte væske. I begge tilfælde skal væskens pH-værdi gerne ligge indenfor visse grænser, og i begge tilfælde kan det have katastrofale konsekvenser hvis målingen ikke er korrekt. Måling af pH er ikke helt uproblematisk. Der er mange muligheder med hensyn til valg af udstyr og der er regelmæssig vedligehold der skal udføres for at have en pålidelig måling. Formålet med denne artikel er at vejlede i nogle af disse valg, samt at give nogle hints til god vedligehold af pH-målingen.



PH måling er en såkaldt potentiometrisk måling, hvilket vil sige at der dannes en spænding eller en potentialeforskel. Denne spænding dannes imellem 2 elektroder eller halvceller. En pH sensor består således af 2 halvdele, og sensoren i praksis kan udformes som 2 adskilte elektroder eller af en enkelt elektrode, en kombinationselektrode.

De 2 halvelektrode kaldes henholdsvis målelektrode og referenceelektrode. Målelektroden ændrer potentiale ved skiftende pH værdi. Referenceelektrodens funktion er at generere et stabilt potentiale eller spænding uafhængig af variation i tryk, temperatur, pH, osv.



Målelektrode

Målelektroden består af et rør, hvorpå der er monteret en glasbulb (det gule på tegningen). Denne glasbulb er special-fremstillet til opgaven og har den egenskab at når der er forskel på antallet af H⁺ ioner indeni og udenpå bulben dannes der en spænding der er proportional med logaritmen til forskellen i antallet. Antallet af H⁺ ioner er i realiteten pH værdien, så det er pH der måles.

Inde i glasbulben er der en saltopløsning med en pH værdi på 7, som således er sensorens 0-punkt. Ændres pH værdien på ydersiden af bulben dannes der en spænding over glasset der er ca. 59 mV pr pH (denne værdi er temperaturafhængig).

Reference elektrode

Referenceelektroden kunne principielt være en metaltråd der måler væskens potentiale. En metaltråd der anbringes i en væske vil imidlertid danne en spændingsovergang der er temperaturafhængig og metaltråden vil hurtigt korrodere og danne et korrosionslag der vil forstyrre målingen. Derfor er referenceelektroden også designet helt anderledes, metaltråden er der stadig, men den monteres i et beskyttet miljø. På trods af at der tages alle mulige hensyn til at beskytte denne metaltråd er reference-delen den del der giver de fleste problemer ved pH måling.



Reference elektroden består typisk af et rør, hvori der er den samme saltopløsning som i måleelektroden. Herved bevares sensorens 0-punkt og metaltråd-væske spændingsovergang bliver udalignet og hermed uden indvirkning på målingen.

For at kunne detektere potentialet af den væske der er udenfor glasrøret, er der en "lavohms" overgang kaldet diafragma. Dette kan f.eks. være en porøs keramikstift, eller en teflon overgang. Ved en perfekt virkende diafragma er der således samme potentiale på begge sider af diafragmaet. Dette forhold kan dog hurtig ændres af belægninger, gennemtrængning, forgiftning, udvaskning osv af selve diafragmaet. Alle forhold vil føre til en ændring af potentialeforskelle over diafragmaet og denne spænding vil oven i købet vil være temperaturafhængig.



Det første trick i en pH måling er således at vælge den bedst egnede reference elektrode. Dette valg træffes nemmest når man forstår referencedelens opbygning og hvor problemerne er.

Valget imellem om sensoren skal bestå af separate måle og reference elektroder eller de skal være i en kombineret elektrode beror mest på, om der findes en fornuftig referencedel i den kombinerede, da montage og håndtering normalt er noget nemmere og billigere med en kombineret elektrode.

Langt de fleste pH elektroder på markedet har samme 0-punkt, samme pH sensitivitet og samme isotermske punkt, hvorfor alle disse elektroder normalt kan benyttes i flæng uden omprogrammering af pH forstærkeren.



PH kabel

Et andet og ofte overset problemområde for pH elektroder er kablet imellem sensor og pH forstærker.

Problemerne opstår på grund af pH elektrodens måleprincip. Dette er nemlig en høj-ohms måling hvilket betyder, at der måles små spændinger ved meget små strømme.

Det betyder at signaltransmissionen til pH forstærkeren er kritisk og en smule fugt eller korrosion i kablet forstyrrer målingen kraftigt.

Elektroder kan typisk leveres med fast kabel eller med et stik.

Ved fast kabel er man på den sikre side, og der er normalt ingen problemer med kablet, det er blot lidt mere besværlig at montere.

Skal pH sensorerne monteres i et rent og tørt område kan stikket være en behagelighed, og giver normalt ikke problemer.

Ved montage i brønde, mejerimiljø, støvede, beskidte, fugtige steder med kondensvand og lignende er det mest fornuftige at benytte et fast kabel.



Kalibrering.

En ny pH elektrode med et nyt kabel samt en ny pH forstærker, vil principielt blot kunne tages i anvendelse. Det er næsten plug and play, og den vil måle forholdsvis korrekt. Der vil dog altid være nogen produktionsforskelle, som gør at man normalt kalibrerer måleren fra starten.

Kalibreringen foretages med buffere, som er nogle pH standarder der er kendte. Håndtering og valg af buffere er essentiel for at få en god målenøjagtighed.

Måleelektroden og referenceelektroden vil under brug kunne ændre egenskaber som følge af fysiske forandringer herunder også ældning. Måleelektrodens glas ændres eller ældes som følge af udsætning for de forskellige ion udvekslinger i glas overfladen, som accelereres ved høje temperaturer, polarisation, kortslutning af målesløjfen, eller kemiske eller fysiske påvirkninger. Reference elektrodens egenskaber vil også ændres under brug og her er det som nævnt belægninger, gennemtrængning, forgiftning, udvaskning osv af diafragmaet der er problemet.

Ved at foretage regelmæssig kalibrering og eventuel indjustering kan denne forandring eller ældning kompenseres og der kan foretages fornuftige og nøjagtige målinger.

Problemerne opstår hvis denne forandring er uberegnelig eller generelt sker meget hurtigt. Så kan det være svært at fortælle præcis hvornår man har en pålidelig måling. I sådanne tilfælde vil et korrekt valg af både reference og måle elektrode være essentiel.

Før der udføres kalibrering er det vigtigt at elektroden renses. Hvis der kalibreres på enurenset elektrode kan resultatet af justeringen i sagens natur være fuldstændig uforudsigelig. Elektrode-rensningen er afhængig af hvilket medium der måles på.

Normalt kan elektroden renses i destilleret vand og eventuel tørres forsigtigt af med en klud. Protein belægninger på glassdelen kan fjernes ved at stille elektroden i pepsin en times tid. Herefter skal elektroden have tid til at restituere. Ved olie eller fedtede belægninger kan elektroden renses med sulfo eller propanol/ethanol.

Glassets ældningsproces kan muligvis reverseres ved at anbringe elektroden i en stærk saltsyre eller HF et par minutter. Herved ætzes en del af glasset væk og frisk glas kommer frem. Man skal dog være varsom med denne metode og efter rensningen skal elektroden renses grundig og stilles i 3 mol KCL i et døgn tid. Referenceelektroden kan også renses i destilleret vand. Hvis der er forgiftning af elektroden bør denne skiftes evt. til en glassleeve elektrode der kan renses indvendig.

En keramik diafragma kan slibes efter med et fint sandpapir hvis der er belægninger.

Hvis diafragmaet er blevet udvasket ved brug i væske med lav ledningsevne kan elektroden stille i et væskebad hvor væsken er en 3 mol KCL. Væskebadet varmes op til 80–90 °C, hvorefter der slukkes for varmen. Elektroden afkøles sammen med væskebadet, hvorved diafragmaet igen fyldes med KCL.

Det kan nemt undersøges om en diafragma er udvasket ved at bruge elektroden som omrører i en vandprøve. Hvis målingen bliver urolig og ustabil skyldes det typisk at membranen er udvasket.

