

## Pomiary pH

Wprowadzenie do montażu, obsługi, konserwacji i kalibracji elektrod pH





## Spis treści

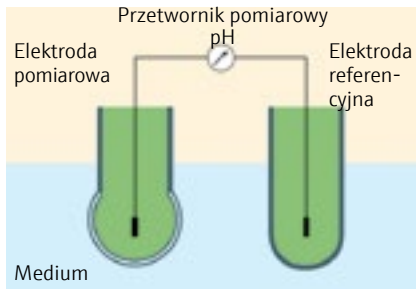
Zasada pomiaru pH	3
Technologia Memosens	4
Montaż elektrod pH	6
Czyszczenie elektrod pH	7
Kalibracja elektrod pH	8
Przechowywanie i regeneracja elektrod pH	9
Często zadawane pytania dotyczące elektrod pH	10

## Zasada pomiaru pH

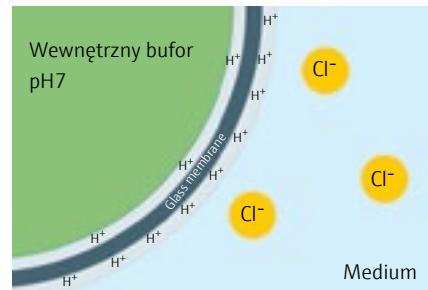
Pomiar pH określa kwasowość lub zasadowość medium i jest powszechnie wykorzystywany do kontroli jakości produktu, sterowania procesem i monitorowania wycieków.

Typowa elektroda do pomiaru pH posiada specjalną szklaną membranę (z warstwą żelu), gdzie zachodzi powierzchniowa reakcja z jonami wodorowymi ( $H^+$ ) z mierzonego roztworu.

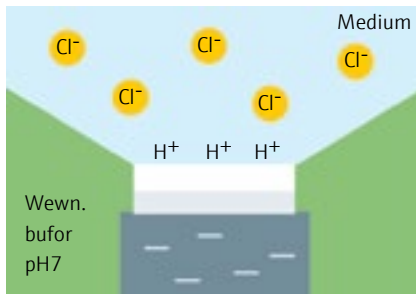
Elektroda odniesienia ma również kontakt z medium (poprzez diafragmę lub mostek elektrolityczny). Przetwornik pomiarowy na podstawie różnicy potencjałów wyznacza wartość pH.



Zasada pomiaru pH



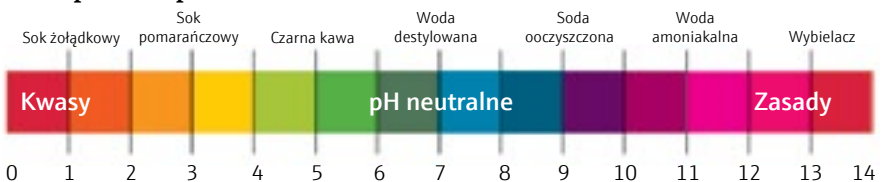
Membrana elektrody szklanej



Jak działają elektrody ISFET

Pomiary pH mogą być z powodzeniem realizowane w technologii półprzewodnikowej (ISFET). Elementem jonoczułym jest izolowana "bramka" tranzystora polowego (FET). Jony wodorowe poprzez bramkę wpływają na wartość prądu tranzystora, następnie uzyskany sygnał jest przetwarzany analogicznie jak w elektrodach szklanych.

### Skala pomiaru pH 0 - 14



## Technologia Memosens – niezawodna transmisja sygnału

Dziesiątki tysięcy punktów pomiarowych na całym świecie pracują w oparciu o sprawdzoną technologię Memosens. Połączenia w technologii Memosens są odporne na zawilgocenie i zapewniają indukcyjny, bezkontaktowy, odporny na zakłócenia transfer sygnału pomiarowego.



**Elektrody cyfrowe pH w technologii Memosens** Dane kalibracyjne i eksploatacyjne są zapisane w głowicy czujnika (elektrody). Elektrody mogą być kalibrowane poza procesem, w optymalnych warunkach laboratoryjnych, co gwarantuje najwyższą dokładność pomiarów.

Umieszczenie danych bezpośrednio w pamięci czujnika upraszcza prace konserwacyjne, zwiększa czas eksploatacji i znosi ograniczenia czasowe. Zastosowanie dwóch lub trzech elektrod na punkt pomiarowy umożliwia pełną regenerację elektrod nie będących aktualnie w użyciu.

W miejsce elektrody wymagającej czyszczenia i kalibracji można zamontować skalibrowaną i gotową do pracy. Elektroda zanieczyszczona powinna trafić do czyszczenia i regeneracji (przy użyciu

procedur wyszczególnionych w niniejszym dokumencie).

Z głowicy można odczytać informację o czasie pracy i warunkach wpływających na trwałość. Na podstawie danych kalibracyjnych (zmiana nachylenia charakterystyki, punkt zerowy) i np. liczby sterylizacji można planować profilaktyczne konserwacje.

Profilaktyka może zwiększyć trwałość czujnika o 30% w porównaniu do elektrod analogowych i znacząco zmniejszyć koszty wymiany i konserwacji.



**Memobase Plus: pomiar, kalibracja, dokumentacja** Oprogramowanie Memobase Plus przy użyciu komputera umożliwia jednoczesny pomiar i kalibrację wielu elektrod w kontrolowanych warunkach np. laboratoryjnych. Upraszcza to prace konserwacyjne i kalibrację oraz umożliwia dokumentowanie i śledzenie historii elektrody.

Memobase Plus wraz z komputerem tworzy wydajne stanowisko

pomiarowo-kalibracyjne, do którego przez USB można podłączać czujniki. Stanowisko obsługuje dowolną kombinację do 4 czujników. Obsługa jest łatwa oraz intuicyjna, oprogramowanie automatycznie rozpoznaje czujniki i prowadzi użytkownika przez procedury konserwacji i kalibracji. System jest w pełni zgodny z "FDA 21 CFR Part 11" i może być częścią systemu zapewnienia jakości w przemyśle biotechnologicznym i farmaceutycznym.

### **Memocheck: sprawdzenie pracy punktów pomiarowych**

- **Narzędzie serwisowe Memocheck:** Wygodne i szybkie sprawdzenie podłączenia i montażu. Wykrywanie usterek w punkcie pomiarowym, na obiekcie podczas uruchomienia. Wskazywanie możliwych przyczyn błędów
- **Narzędzie walidacyjne Memocheck Plus:** Weryfikuje dane procesowe niezależnie od czujnika, dzięki czemu można mieć pewność poprawności odczytów.
- **Narzędzie serwisowe i kwalifikacyjne\* Memocheck Sim:** Czynności kontrolne wielu parametrów umieszczone w poręcznym urządzeniu.



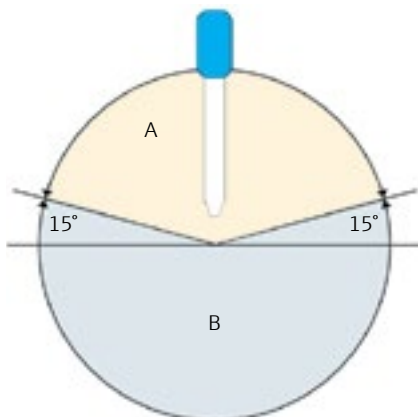
\* Do stosowania jako narzędzie walidacyjne wymaga dodatkowego certyfikatu jakości (opcja).

## Montaż elektrod pH

Właściwy dobór armatury zapewnia optymalny pomiar pH. Poza specjalnymi wersjami montowanymi od dołu, pozycja pracy elektrody musi być wzniesiona min. 15° od poziomu.



Typowe sposoby montażu armatury



Pozycja montażowa: A = dopuszczalna, B = zabroniona.

Elektroda szklana jest podatna na stłuczenie i należy ją montować we właściwy sposób. Elektrody Endress+Hauser posiadają głowicę obracającą się niezależnie od gwintu mocującego czujnik. Umożliwia to zachowanie pozycji oraz ułatwia prawidłowe dokręcanie i odkręcanie podczas montażu i demontażu elektrody.

Gdyby głowica była nieobrotowa, wzrosło by ryzyko zbitcia elektrody podczas kręcenia. Szczególną ostrożność należy zachować w armaturach, które posiadają pierścienie uszczelniające (o-ringi).

Ostrożnie obracać tylko część z gwintem.



# Czyszczenie elektrod pH

Elektrodę należy czyścić wg ustalonego planu (zależnie od aplikacji) i zawsze przed kalibracją. Osad na membranie lub diafragmie (systemu referencyjnego) zakłóca pomiar i kalibrację. Cienki biofilm blokujący całkowicie kontakt membrany lub diafragmy z medium może być niewidoczny dla oka.

## Wybór środka czyszczącego

Środek czyszczący należy dopasować do medium procesowego (zwykle sama woda jest nieskuteczna). Często wystarczający jest ogólnie dostępny płyn do mycia naczyń.

## Typowe zanieczyszczenia

- Przepłukać dużą ilością czystej wody, osuszyć a następnie moczyć 15 minut w 5% HCl.
- Wypłukać czystą wodą i osuszyć miękką ściereczką.
- Moczyć elektrodę co najmniej godzinę w 3M roztworze KCl, następnie wykonać kalibrację.

## Osady nieorganiczne

- Przepłukać dużą ilością czystej wody, osuszyć a następnie moczyć maks. 15 minut w 0.1M roztworze kwasu wersenowego (EDTA).
- Wypłukać czystą wodą i osuszyć miękką ściereczką.
- Moczyć elektrodę co najmniej godzinę w 3M roztworze KCl, następnie wykonać kalibrację.

## Osad protein

- Przepłukać dużą ilością czystej wody, osuszyć a następnie moczyć

15 minut w 5% HCl (lub 0.1M HCl i 0.1% pepsyny).

- Wypłukać czystą wodą i osuszyć miękką ściereczką.
- Moczyć elektrodę co najmniej godzinę w 3M roztworze KCl, następnie wykonać kalibrację.

## Osad smaru i/lub oleju

- Płukać detergentem lub roztworem etanolu.
- Wypłukać czystą wodą i osuszyć miękką ściereczką.
- Moczyć elektrodę co najmniej godzinę w 3M roztworze KCl, następnie wykonać kalibrację.

## Osad siarczanu srebra/blokada elektrody

- Przez 15 minut moczyć w 0.1M tiokarbamidzie (tiomocznik), przepłukać czystą wodą i osuszyć miękką ściereczką.

## Porady

- Mocne osady usuwać za pomocą nadtlenu wodoru lub podchlorynu sodu.
- Przygotować 5% roztwór HCl – dodać 15ml stężony HCl do 85ml wody.





## Kalibracja elektrod pH

Elektrodę należy kalibrować po wyczyszczeniu i regeneracji. Do kalibracji należy przygotować roztwory wzorcowe pokrywające zakres pomiarowy, a następnie postępować zgodnie z instrukcjami na ekranie przetwornika. Typowo przeprowadza się kalibrację dwupunktową.

Należy się upewnić że roztwory wzorcowe były prawidłowo przechowywane (w szczelnych butelkach i określonych warunkach) i nie uległy zanieczyszczeniu. Aby zapobiec mieszanii, przed umieszczeniem w kolejnym roztworze należy elektrodę przepłukać czystą wodą i osuszyć ściereczką.

Kalibrację najlepiej prowadzić w kontrolowanych i stabilnych warunkach. Kalibracja natychmiast po demontażu

z procesu wysokotemperaturowego, może prowadzić do błędów od niestabilnego wskazania temperatury (stygnięcie czujnika).

Optymalne nachylenie charakterystyki sprawnej elektrody wynosi  $-59.2\text{mV/pH}$ . Wraz ze zużyciem elektrody nachylenie stopniowo się pogarsza. Fabrycznie w przetwornikach pomiarowych Endress+Hauser próg alarmowy przydatności ustawiony jest na  $-55\text{mV/pH}$ , limit zwykle zależy od krytyczności pomiaru.

Elektrodę należy wymienić gdy nachylenie spadnie do 85% ( $-50\text{mV/pH}$ ) a próby czyszczenia i regeneracji zawiodą.



# Przechowywanie i regeneracja elektrod pH

## Przechowywanie elektrod pH

Elektrody pH dostarczane są w stanie "mokrym", kapturek gumowy jest wypełniony 3M KCl, dzięki temu diafragma i membrana nie wysychają. Kapturek należy zachować i stosować podczas krótkotrwałego przechowywania.

Prawidłowe składowanie elektrody pH (z kapturem napełnionym elektrolitem) w odpowiednich warunkach, pozwala zachować jej parametry nawet do 12 miesięcy

**Wskazówka: Nie wolno dopuścić do wyschnięcia membrany i diafragmy! Nieuniknione krótkie wysychania na powietrzu należy skrócić do minimum.**

## Ponowne nawodnienie elektrod pH

Membrana elektrody szklanej przypomina szkła kontaktowe, musi być nawodniona aby utrzymać warstwę "żelu" niezbędną w procesie pomiaru.

Jeśli elektroda wyschnie w procesie lub składowaniu należy ją namoczyć w 3M roztworze KCl przez 24 godziny

(co najmniej przez noc) lub w 60°C 3M KCl przez 6 godzin.

Jeśli elektroda pozostanie wyschnięta przez dłuższy okres czasu, regeneracja może nie być możliwa. Należy wziąć pod uwagę, że nawet jeśli uda się zregenerować elektrodę, jej trwałość może się zmniejszyć. Elektrody Memosens sygnalizują wysoką impedancję membrany, która rośnie na skutek wysychania.

## Ponowna aktywacja membrany szklanej

Fizyczne i chemiczne uszkodzenia membrany szklanej mogą pogorszyć parametry metrologiczne. 10% roztwór wodorofluorku amonu wytwarza bardzo rozcieńczony kwas fluorowodorowy, który oczyszcza i aktywuje membranę.

- Przez 60 sekund zanurzyć w roztworze tylko końcówkę szklaną, potem natychmiast zanurzyć w 5M HCl w celu zneutralizowania silnej zasady.
- Przepłukać dużą ilością wody i namoczyć przez noc w 3M KCl, następnie przepłukać i skalibrować elektrodę.

## Najczęściej zadawane pytania dotyczące pomiaru pH

### Jakie powinno być nachylenie charakterystyki mojej elektrody pH?

Teoretycznie nachylenie charakterystyki elektrody wynosi  $-59,16 \text{ mV/pH}$ . Akceptowalne nachylenie charakterystyki zależy od krytyczności pomiaru. Elektrode należy bezwzględnie wymienić gdy nachylenie spadnie poniżej  $50 \text{ mV}$ .

### Jaka jest trwałość elektrody pH?

Trwałość zależy od aplikacji. Następujące czynniki zmniejszają czas pracy: skrajne pH, wysoka temperatura, agresywne substancje chemiczne, jony zatruwające elektrodę, cząstki ściernie oraz szybki przepływ.

**Jak często należy czyścić i kalibrować elektrodę pH?** Jest to silnie zależne od aplikacji. Media silnie zanieczyszczone wymagają częstszego czyszczenia i kalibracji elektrod pH. Odstępy czyszczenia i kalibracji należy dobrać indywidualnie do aplikacji. Przykładowo, monitorowanie zmiany nachylenia pomiędzy bieżącą a

poprzednią kalibracją pozwala doposażać częstość kalibracji.

### Jaka jest trwałość roztworów wzorcowych?

Po 6 miesiącach od otwarcia butelki, roztwór należy zutyliżować. Roztwory zasadowe absorbują  $\text{CO}_2$  z powietrza i mogą przedwcześnie stracić przydatność. Nie stosować roztworu ponownie, np. poprzez wlewanie do butelki po użyciu. Składować roztwory w zamkniętych butelkach i odpowiednich warunkach.

### Co zrobić, jeśli kalibracja zakończy się błędem?

Upewnić się, że elektroda jest właściwie oczyszczona. Pozostawić przez noc w  $3\text{M KCl}$  (chlorek potasu) co nawodni i zregeneruje elektrodę, a następnie powtórzyć kalibrację. Upewnić się, że roztwory wzorcowe były prawidłowo przechowywane i nie są zanieczyszczone. Jeśli wymienione środki zawiodą, to elektrodę należy wymienić.

### Dlaczego temperatura jest istotna dla pomiarów pH?

Pod wpływem temperatury odczyn pH zmienia się nieliniowo. Wpływ temperatury na wartość pH zależy od poszczególnych typów matrycy procesu. Wartości pH dla procesu przy  $15^\circ\text{C}$  i  $80^\circ\text{C}$  będą różne. Różnice rosną wraz ze wzrostem zasadowości.

### Jak należy składować elektrodę pH gdy nie jest używana?

Podczas przechowywania elektrody zabezpieczyć przed wysychaniem! Stosować elektrolit, roztwór buforowy pH4 lub wodę





wodociągową, nie stosować wody demineralizowanej.

**Czy można montować elektrodę w pozycji odwróconej?** Nie – w większości przypadków wewnętrzny elektrolit jest cieczą. Jeśli elektroda jest zbyt pochylona ( $<15^\circ$ ) lub odwrócona to pęcherzyki powietrza zastępują elektrolit. Do pracy w pozycji odwróconej przeznaczone są elektrody Ceragel CPS71D (wersja BU) lub Ceramax CPS341D.

**Jaki przepływ jest wymagany?** Typowo jest to 2-3m/s (mniej dla mediów o mniejszej przewodności).

**Czy przewodność ma wpływ na pomiar pH?** W cieczach o bardzo niskiej przewodności ( $<50\mu\text{s}/\text{cm}$ ) może wystąpić zjawisko potencjału

kontaktowego. Występuje ono na styku medium procesowego ze słabymi jonami i elektrolitu o wysokim stężeniu. Efekt ten można zredukować przez stosowanie elektrod z szybkim wpływem elektrolitu. Należy również sprawdzać prędkość przepływu i stosować armaturę ze stali nierdzewnej.



Ceramax  
CPS341D

[www.pl.endress.com](http://www.pl.endress.com)

---

Endress+Hauser Polska sp. z o.o.  
ul. Wołowska 11  
51-116 Wrocław

Tel +48 71 773 00 00  
Fax +48 71 773 00 60  
info@pl.endress.com