

2022. decemberi hírlevelünk

### A hőmérséklet kompenzáció szükségessége, lehetőségei és eszközei a pH mérésben:

#### Mi teszi szükségessé a hőmérséklet kompenzált pH mérést?

- A pH elektródok érzékenysége (slope) a Nernst által termodinamikai alapon levezetett függvény szerint erősen hőmérsékletfüggő, mert egyenesen arányos az abszolút hőmérséklettel,
- A pH-mérő illesztésére (kalibrációra) használt puffer oldatok pH értéke is változik kisebb-nagyobb mértékben a hőmérséklet függvényében,
- A külső- és belső vonatkozási elektródok állandónak feltételezett potenciáljai is hőmérsékletfüggőek, (okosan megválasztott oldatokkal, szerencsés esetben egymást kompenzálva),
- A minta oldat és a vonatkozási elektród referencia oldata - vagy kettős sóhidas rendszer esetén a sóhíd oldat - között kialakuló diffúziós határretegen fellépő potenciál különbség is változik a hőmérséklet függvényében,
- Az esetek döntő többségében minta oldatok pH értéke is erősen hőmérsékletfüggő,



Mivel a fent felsorolt függőségek általában nagyon bonyolult módon egymással is kölcsönhatásban vannak, a pontos mérésekhez lehetőség szerint törekedni kell arra, hogy a kalibráció és a mérés hőmérséklete a lehető legnagyobb mértékben megegyezzen (ennek egzakt, de az esetek többségében túl bonyolult és drága megoldása a mintát is magába foglaló pH-mérőcella termosztálása).

Másik, olcsóbb és elterjedtebb, a mérési bizonytalanságot már észrevehetően redukáló módszer a hőmérséklet kompenzáció. Ennek használata során azonban a legkorszerűbb, intelligens pH mérők esetén is a felsorolt öt legfontosabb hőmérséklet függésből csak az első kettő hatást kompenzáljuk!

Az illesztésre használt puffer oldatok pH értékének hőmérséklet függéséből származó mérési hibák kiküszöbölésére az intelligens pH mérők már a memóriájukban tartalmazzák függvény, vagy táblázat formájában ezt a függőséget. Ennek egyszerűbbé tétele érdekében standardizált puffer értéksorok alakultak ki: NIST, USA, DIN, Technikai puffer sorok, stb.

A nernsti meredekség hőmérsékletfüggésének kompenzálását már a legtöbb régebbi generációkhoz tartozó, pl. manuális, potenciométeres illesztésű pH-mérő is képes elvégezni.

A hőmérséklet kompenzációhoz használt érzékelők (ATC: Automatic Temperature Compensator) fajtái, előnyei és hátrányaik:

Az elektoranalitikában elsősorban olyan hőmérséklet érzékelők használata terjedt el, amelyek agresszív oldatokba is bemárthatók, lehetőleg kis termikus kapacitásúak és gyorsan átveszik a mintaoldat hőmérsékletét. Európában elsősorban a platina ellenállás hőmérők (Pt100 és az utóbbi évtizedben egyre inkább Pt1000), Amerikában és az Ázsiai országokban inkább a különböző termisztorok (100/30/22/10/3/1 kohm-os NTC-k) terjedtek jobban el. Általában mindenki rozsdamentes acéltokozást használ, de nem ritka az üvegházás ATC sem.

Gyakori az ún. szeparált hőmérséklet érzékelő használata. Ennek előnye általában a gyors beállítás, hátránya, hogy oda kell figyelni a hőmérséklet érzékelő leöblítésére is a mérések között (növeli a minták közötti kontamináció - emlékezés - veszélyét).

Ugyancsak elterjedt a kombinált pH-elektrodba beépített hőmérséklet érzékelő is. Ennek háromféle kivitele is jelen van a piacon:

- Általában a pH-elektroddal egy műanyag tengelybe beépített, a pH-üveg mechanikai védelmét szolgáló védőkoronán belül elhelyezett hőmérséklet érzékelő. Előnye ugyancsak a gyors beállítás, valamint az, hogy a mérések közötti öblítés így értelemszerűen nem felejtődik el. Hátránya, hogy miatta a pH-mérőüveg membrán felülete kisebb, így nagyobb a belső ellenállása, a pH-mérőjel zajosabb. Ezen kívül az elektródot körülvevő tér éleket-sarkokat tartalmaz, nehezebb az alapos tisztítás, ezért nagyobb az esély az emlékezésre.
- A hőmérséklet érzékelőt a pH-elektrod belsejében referencia puffer oldatába merítve az üveggömbön belül pozícionálják. Előnye, hogy nem érintkezik a mintával, tehát nem okoz emlékezést. Hátránya a lassabb beállítás. Ezen intenzív mintakeveréssel sokat lehet javítani.
- Az utóbbi időben megjelentek olyan beépített hőmérséklet érzékelős kombinált pH-elektrodok is, amelyeknél az ATC ki van ragasztva a pH-mérőüveg membrán belsejében, referencia felületére. Így bár a hőmérséklet érzékelő nem érintkezik közvetlenül a minta oldattal, de mégis rövid idő alatt felveszi annak hőmérsékletét, mert a pH-membrán egyébként is nagyon vékony.

#### Különböző gyártók elektródjainak és pH-mérőinek házasítási lehetőségei:

A LAMBDA-ELAN Kft. szívesen segít partnereinek a különböző gyártóktól származó elektródok és műszerek (pH-mérők, potenciometriás titráló) egymáshoz kapcsolásában. Szinte bármelyik gyártó kombinált pH-elektrodját tudjuk illeszteni bármilyen pH-mérőhöz. Szituációtól függően vagy a készülék-oldali elektród-csatlakozó szakszerű cseréjével, vagy olyan csatlakozó váltást lehetővé tévő professzionális adapterekkel, amelyekkel felváltva hol az eredeti pH-mérőhöz, hol egy másik, különböző gyártótól származó, eltérő bemeneti csatlakozójú másik pH-mérőhöz kapcsolhatják a bevált, jó pH-elektrodunkat.

Minden nehézség nélkül megoldható különböző gyártmányú elektródok és pH-mérők házasítása, ha a hőmérsékletérzékelő szeparált. Ekkor a pH-mérő gyártója által használt, vagy azzal kompatibilis típusú hőmérsékletérzékelőt kell használni, ha a mérés során automatikus hőmérsékletkompenzációt szeretnénk biztosítani.

Beépített hőmérsékletérzékelővel szerelt pH-elektrodok esetén az automatikus hőmérsékletkompenzáció csak abban az esetben biztosítható, ha az elektróddal összeépített hőmérséklet érzékelő (ATC) típusa megegyezik a használni kívánt pH-mérő hőmérő áramköre által megszabott típusal. Az eltérő csatlakozó kialakítás itt sem okoz megoldhatatlan problémát.

#### Általunk forgalmazott laboratóriumi és ipari elektródok gyártói:

CLEAN Instruments, DKK-TOA, Electro-Chemical Devices (ECD), EDT DirectION, EUTECH Instruments, GR/ECH-Scientific, HACH, HAMILTON Sensors, Dr. A. KUNTZE, METROHM, MANTECH, RADELKIS, RUOSULL Technology, SI-Analytics (volt SCHOTT Geräte), Thermo ORION, Van LONDON Phoenix, XS Instruments.

#### Előregedett pH-elektrodok regenerálásának lehetőségei:

A LAMBDA-ELAN Kft. szívesen segít partnereinek a különböző gyártóktól származó előregedett laboratóriumi, terepi és online pH-elektrodok regenerálásában is.

A leggyakoribb meghibásodás a kombinált pH-elektrod nullpontjának, az ún. aszimmetria potenciálnak az elcsúszása a vonatkozási elektród referencia oldatának elszennyeződése miatt, olyan mértékben, hogy az intelligens



(mikroprocesszoros) pH-mérők puffer-felismerő algoritmusai már nem képesek helyesen felismerni a szabványsorba eső puffer oldatokat. Ha a referencia oldat egy ún. töltőnyíláson keresztül cserélhető, egy alapos öblítés utáni újratöltéssel az elektród aszimmetriája általában helyrehozható. (Néha ilyenkor még az Ag/AgCl vonatkozási elektród klorid bevonatát is helyre kell hozni elektrolitikus kloridozással.) A töltőnyílás nélküli, általában gél, vagy polimer töltésű elektródok esetén az elcsúszott aszimmetria potenciál sajnos nem javítható!

A pH-elektrodok érzékenység csökkenését és ezzel párhuzamosan a válaszidő megnövekedését az esetek többségében a pH-mérőüveg membránnak a mintával érintkező, külső felületén kialakuló lerakódások okozzák. Ezeknek az eltávolítására savas áztatás, makacsabb esetekben rövid idejű hidrogénfluoridos maratás szolgálhat.

A kombinált pH-elektrodok harmadik leggyakoribb meghibásodási jelensége a mintaoldat és a vonatkozási elektród referencia oldata közötti ionvezetést biztosító ún. diafragma (kerámia stift, vagy csiszolat) eltömődése miatti nagy belső ellenállás és ebből fakadóan nagyon lassú válasz. Ez a legtöbb esetben soha véget nem érő csúszás (drift) formájában jelentkezik. Ez a hibajelenség kerámia diafragma esetében megfelelően megválasztott, kevert és melegített oldatban történő huzamos áztatással, mozgatható csiszolatos diafragmák esetén hirtelen melegítéssel történő lazítás és tisztítás útján orvosolható.

A repedt, vagy törött pH-mérőüveg membrán az érzékenység teljes elvesztésével jár és már nem javítható. Ilyenkor a meghibásodott elektród mindenféle minta oldatra, vagy illesztő puffer oldatra közel 7 körüli pH értéket mutat.

Cégünk vállalja bármely gyártó kombinált pH-elektrodjának regenerálását. Ilyen megrendelés esetén dokumentáljuk a kiinduló állapotot egy a Metrohm cég által kidolgozott SOP szerinti elektród megfelelés vizsgálat formájában. Ehhez három különböző, valamelyik szabványsorba illeszkedő puffer oldatban meghatározzuk az egyensúlyi elektród-potenciálokat, meghatározzuk a válaszidőket és ellenőrizzük a kevert és keveretlen oldatban kapott elektród potenciálok különbségét is.

Amennyiben az elektród érzékenysége az elméleti érték 50%-a alatti (repedt, vagy átkristályosodott pH-mérőüveg membrán), a regenerálást nem tudjuk elvégezni, az elektródot ezért visszajuttatjuk a megrendelőnek a vizsgálati jegyzőkönyv kíséretében. Ugyanez történik azokkal az elektródokkal is, amelyeknek az aszimmetria potenciálja csúszott ki az elfogadható tartományból és nem utántölthetőek.

A kapott megfelelés vizsgálati eredmények függvényében cseréljük a vonatkozási elektród referencia oldatát, szükség esetén elektrolitikus úton pótoljuk a klorid bevonatot az Ag/AgCl vonatkozási elektródon, megtisztítjuk az eltömődött diafragmát, savazzuk, vagy maratjuk a pH-mérőüveg membrán külső felületét, stb.

A sikeres regenerálás után ismét megfelelés vizsgálat következik, majd a feljavított elektródot visszaküldjük a megrendelőnek az előzetes és regeneráció utáni vizsgálati jegyzőkönyvekkel.

Hasonló regenerálást majdnem minden típusú ion-szelektív elektródra is vállalunk!

---

Bármilyen felmerülő kérdése esetén forduljon hozzánk bizalommal!

**Lambda-Elan Kft.**

[www.lambda-elan.hu](http://www.lambda-elan.hu)

[www.titráló.hu](http://www.titráló.hu)

1041, Budapest, Nyár u. 130.

Telefonszám: 06-1-200-5111

E-mail cím: [lambda.elan.kft@gmail.com](mailto:lambda.elan.kft@gmail.com)

[info@lambda-elan.hu](mailto:info@lambda-elan.hu)