

pH 测量



梅特勒-托利多
公司
过程分析部门

在线应用的质量检测

pH 传感器的 最佳操作程序

METTLER TOLEDO

简介

pH 是最常见的液体过程分析参数。它的测量结果与控制对于整个加工业 (如: 制药与化学品生产) 来说非常重要。通常采用玻璃 pH 传感器 (一种已经使用近百年的仪器) 测定 pH 值。后来逐渐开发出了许多新的技术成果, 对传感器的测量精确度、耐久性与易用性进行了改进。如今, 工业用 pH 传感器是为特定应用量身定制的高性能仪器。

该《最佳操作程序》指南对如何正确使用与维护 pH 传感器进行了详解。此外, 本指南还对如何利用梅特勒-托利多的**智能传感器管理 (ISM®)** 数字传感器平台提高测量精确度与性能进行了说明。

瑞士乌尔多夫, 2015 年 2 月



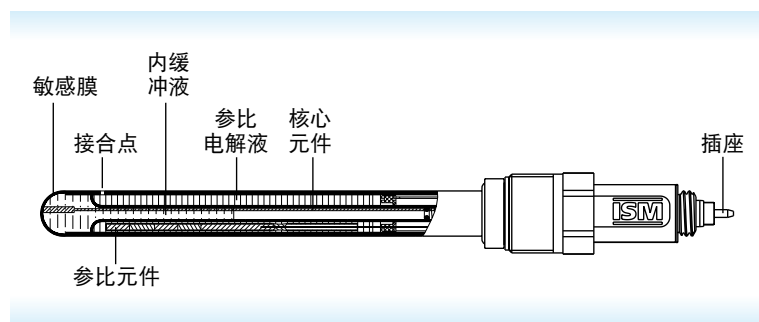
pH 传感器结构

应用于现代工业的 pH 传感器包括 pH 玻璃电极和参比电极。变送器测量 pH 玻璃与参比电极之间的电位差，然后计算得出 pH 值。

pH 敏感玻璃（亦称为玻璃敏感膜）是 pH 传感器中最重要的组件。当这种玻璃与溶液接触时，外部会形成一薄层凝胶。在 pH 敏感玻璃内部还会形成一个类似的凝胶层，其中存在内缓冲液。

测量溶液中的水合氢离子会扩散入或扩散出外部凝胶层，这样会改变凝胶层的电荷。此电荷会在外部与内部凝胶层之间产生电位差，这用于计算溶液的 pH 值。水合氢离子不会透过玻璃，因此“玻璃膜”这种表达方式有些误导。

参比电极通过液络部与测量溶液直接接触。常用的液络部是一种具有指定孔径的陶瓷隔膜。



传感器定位

在将 pH 测量系统安装在电动阀、泵或强大电磁场附近时，传感器电缆内会产生很高的信噪比。这将会导致连接的仪器（变送器）上出现波动的测量结果。因此，应当将测量系统安装在远离此类设备和电磁场的地方。

电缆长度

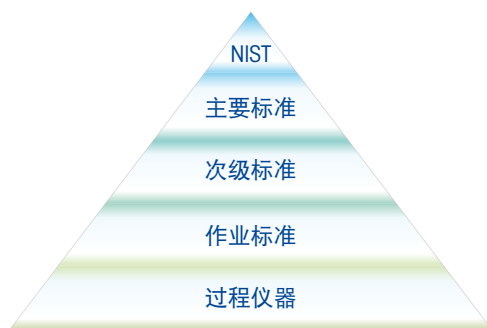
pH 传感器输出的高阻抗 mV 信号将会在很长的电缆上衰减。缩短传感器与变送器之间距离（小于 10m）将会防止信号完整性损失。

校准

过程造成的传感器老化和/或传感器上的积垢将会降低测量系统的精确度。为了使 pH 传感器可靠测量，需要定期校准。

校准指对精确度已知的校准标准液（如：pH 缓冲液）同精确度未知的其他仪器（如：pH 传感器）进行比较，以检测、关联、报告或纠正所比较仪器（如：pH 变送器）的精确度出现的任何偏差。因此，“pH 传感器校准”的叫法是一种误称，它属于与经过校准的传感器连接的变送器。但是，正如我们将看到的那样，数字技术的出现改变了这种局面，在 ISM 系统中，它的确是经过校准的传感器。

精确校准需要使用一组可追溯的, pH 值由国际协议确定的缓冲液。美国国家标准技术研究院 (NIST) 缓冲液被公认为 pH 测量系统校准的标准液。

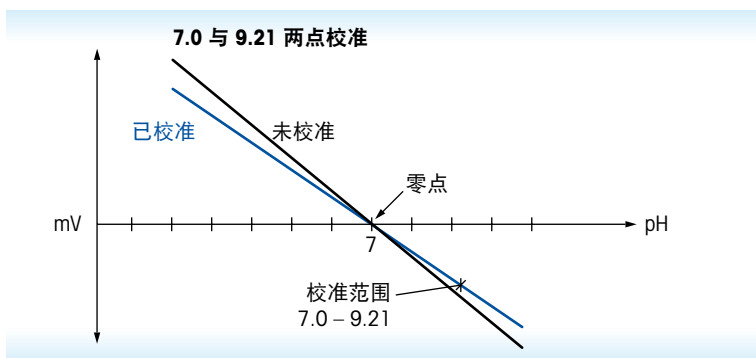


但是, 由于 NIST 标准液费用高且保质期短, 因此工作标准液 (通常为包含用于识别的彩色颜料的缓冲液) 通常用于工业用途。梅特勒-托利多等缓冲液制造商使作业标准可追溯到次级标准, 再追溯至原始标准, 最后追溯到 NIST。

pH 传感器的输出取决于温度; 因此, 大多数工业用 pH 传感器包含一台温度传感器。这可以使连接的变送器在校准期间以及在传感器测量时对显示的 pH 值进行适当调节。

两点校准

零点(在 pH 值为 7 的溶液中时的 mV 输出)与斜率(对比 pH 标度绘制的 mV 输出)是 pH 传感器的主要特征。为确保变送器显示精确的测量值,需要使用两份缓冲液(两点)进行校准。大多数的 pH 测量范围高于或低于中性值。因此,一份缓冲液的 pH 值应当为 7(用于调节零点),另外一份缓冲液的 pH 值应当不低于过程中预期达到的范围极限。



多点校准

为提高精确度,尤其是对于 pH 测量范围预计很广的情况,应当进行多点(三点或多点)校准。当然,这需要使用允许此类校准的变送器。

单点校准

单点校准意味着调整传感器的偏移量。由于这种校准不考虑传感器的斜率，因此测量精确度不如两点校准。

过程校准

可在实验室内对一份介质样品进行测量，然后可根据实验室测量的 pH 值调节变送器。如果过程温度与实验室内的样品温度之间存在温差，则过程校准有可能出现问题。可根据能斯特方程对过程 pH 传感器与实验室 pH 传感器的温度依赖性进行补偿，但是某些介质的温度依赖性通常未知。因此，务必在与过程温度相同的条件下进行实验室测量。如不考虑温差因素，则会造成多达 0.2 个 pH 单位的误差。

有关更多信息，请参阅我们的《精确度指南》

► www.mt.com/pro-accuracy-guide

校准与 USP <791>

制药行业执行的标准在所有加工行业中最严格，美国药典（USP）发布的专论是使用最广泛的专论。2014 年 12 月，这部药典对 <791> pH 通则进行了修订。

更新的章节中增加了自动识别缓冲液和缓冲液 pH 温度修正内容，关于校准的一个新章节与前一版本的变化最大。更新的方法需要使用适合的缓冲液进行两点校准，在校准/调节之后，在两个校准点之间使用缓冲液验证第三个 pH 点，验证点处允许的精确度为 ± 0.05 pH。

完成 2 点校准之后，确认 pH 斜率和偏移量在可接受的参数范围内。通常，可接受的参数为：斜率在 90 % – 102 % 之间，偏移量为 ± 30 mV (25 °C 条件下 0.5 个 pH 单位)。根据使用的 pH 仪器，可使用软件或利用人工方法确定 pH 斜率和偏移量。如果这些参数不在可接受的参数范围内，则应当正确清洁、补充、保养或更换传感器，然后重新进行 2 点校准。

USP37-NF32 S2

提供用于确定设备缺陷的诊断功能，如：玻璃或参比电极电阻测量功能。关于为确保电极正确功能需要使用的诊断工具，请咨询电极供应商。

USP <791> 更加侧重于实验室 pH 测量，而在线 pH 测量目前被认可。最后，这份经过修订的专论对现代 pH 测量系统中已经使用的元件进行了说明，如：

- 自动识别缓冲液和自动补偿温度，这些已在梅特勒-托利多变送器与 iSense 软件中使用（如下所述）。
- 诊断工具被视作有价值的功能。
- 数字 pH 传感器现在被提及。

校准最佳实践

为实现测量精确性，请务必注意下列要求：

- 只校准洁净的 pH 传感器。检查液络部是否堵塞。
- 仅使用未超过保质期的缓冲液。
- 使用去离子水冲洗传感器，并用纸巾将其拭干。
- 将新鲜的溶液倒入杯内，校准后将其弃置。请勿将传感器放入缓冲液瓶内。

pH 传感器维护

使用后清洁

在许多情况下，用水（凉水或温水）冲洗传感器即可。可使用软刷辅助冲洗。如果传感器上存在不可溶解的涂层，则可使用稀释酸碱溶液帮助清除。如果存在不可溶解的有机涂层，可使用溶剂。

清洁后，请勿干燥存储 pH 传感器。将传感器存储于 3 M KCl 溶液内，或者用于装填液体的传感器的特定参比电解液内。

检查液络部（隔膜）

如今的传感器配有银离子屏障，可防止传感器隔膜因硫化银而变黑。可通过将传感器浸入胃蛋白酶/HCl 溶液内数小时对受到蛋白质堵塞的液络部进行清理。胃蛋白酶是一种动物源产品，某些制药过程可能不允许使用此清洁液。

传感器再生

积聚在 pH 敏感玻璃上的凝胶层会因为传感器正常老化而变厚（这会降低测量响应速度）。

可使用含有氯化氢铵的再生溶液将凝胶层清除。蚀刻过程取决于稀释氟氢酸同玻璃和凝胶层发生的反应。请勿将传感器放置在再生溶液内两分钟以上。处理之后, 将传感器浸于 3 M KCl/L 中至少 24 小时, 使传感器形成新凝胶层。

现场检查

定期检查 pH 测量系统将会发现电缆、接头等处出现的任何问题。将 pH 模拟器与数字校准器用于数字测量系统将会验证变送器正常运行。

ISM[®] 智能传感器管理 (ISM)

ISM 是梅特勒-托利多的过程分析系统数据平台。ISM 传感器的头部内装有一个微处理器。此功能具有模拟系统所不具备的许多明显优点。以下将概括介绍其中一些优点。



可靠的数字信号

与在变送器内确定 pH 值的模拟系统不同, ISM pH 传感器直接在传感器本身计算 pH 值(这样可提高测量精确度), 然后变送器或控制系统通过数字方式将其输出至显示屏。由于信号是数字化的, 因此不受电磁场影响, 即使是使用很长的电缆也可确保可靠性。

实验室传感器校准

在测量点校准 pH 传感器不方便, 可能会危及人员的人身安全。使用 iSense PC 软件(如下所示), 可在任何便利地点对 pH 传感器进行精确校准。传感器内的微处理器可保留校准数据, 因此一旦校准, 可将 ISM pH 传感器进行存储, 直至需要使用时。

“即插即测”

当一台已经校准过的 ISM pH 传感器连接至 ISM 变送器时, 会将存储的校准数据自动上传至变送器, 变送器自动进行配置, 无需操作人员参与。这不仅可减少仪器工程师在测量点处需要花费的时间, 并且能够大幅降低出现人为错误的可能性。

预测诊断, 高效维护

确定校准、清洁或更换 pH 传感器的时间是一件很难的事情。为安全起见, 仪器工程师通常在不需要维护时也对传感器进行维护。

另一方面, 在批次生产过程中 pH 传感器发生故障会产生巨大的不利影响。操作人员需要知晓传感器将能够在过程完成之前可靠运行。ISM 传感器包含先进的算法, 可提供适用于各种应用的专业诊断信息。



重要的 ISM 诊断工具是**动态寿命指示器 (DLI)**。DLI 可以向操作人员与仪器工程师明确指示当前过程条件对传感器性能的影响程度。对于 pH 传感器, 通过持续分析过程条件和其他因素, DLI 可以计算出传感器的剩余可靠使用寿命。如果过程条件的恶劣程度发生变化, 则 DLI 会快速做出适当反应。此外, DLI 可根据过程条件进行调整, 以确保诊断数据始终可靠。

通过观察 DLI (或通过变送器警报), 可以在传感器出现故障之前更换传感器, 因此安全性提高, 过程完整性更高, 且产品质量波动更小。

通过使用 DLI 提供的信息, 当需要**校准 (自适应校准计时器)**与**清洁 (距离维护的时间)**传感器时, 其他两种 ISM 诊断工具会告知用户。

ISM 诊断功能能够使测量点不断得到优化, 并且可以预测所有紧急情况, 确保仪器工程师在生产受到影响前做出响应。另外, 由于只有在需要时才维护测量点, 因此操作人员可以节省资源。



了解 ISM 诊断工具无需解读复杂数据。无论是在野外还是在维护车间内, M800 变送器与 iSense 软件上的 iMonitor 诊断显示屏利用信号灯色码使用户对传感器的状况一目了然。

除了在 ISM 变送器与 iSense 上可见之外, 还可将诊断工具集成于资产管理系统内, 以便于远程监测。

iSense – 数据传感器专家

iSense 是一款基于 Windows 的软件, 适用于 ISM 传感器, 可在 PC、笔记本电脑与移动设备上运行。它是 ISM 传感器所有操作 (如: 校准与维护) 的集线器, 可全面管理传感器和最大限度提高其使用效率。

可使用易于理解的动画在 iSense 上进行各项校准与维护操作。这些动画可减少培训的必要性, 并可确保准确地执行各项操作, 避免出现任何错误或遗漏步骤。

以下概括介绍 iSense 部分主要功能。

提高诊断精确度

当 pH 传感器与 iSense 连接时, 使用详细的信息 (如: 传感器斜率与零点) 对 DLI 进行微调。在将传感器重新安装在过程中时, 这可提高诊断精确度。

此外, 还可在 iSense 上查看与记录 DLI 和其他重要传感器数据这样, 用户只需使用一种工具就可记录所有传感器的状态。



传感器之间可传输知识

在某些应用中，过程条件意味着只需数日即可使传感器诊断功能达到稳定状态。

一台 ISM 传感器可以从已经在某种应用中使用的另外一台传感器获取信息。例如：在将 pH 传感器从过程中移除并与 iSense 连接时，可将关于此特定过程状况的信息存储为应用程序配置文件。然后可将此配置文件传输至不同 pH 传感器。

当在同一过程中安装另外一台传感器时，由于知识转移缘故，它就不需要时间来适应环境，并且已经知道何时需要进行维修或更换。如果过程条件改变，传感器诊断就会适当自行调整。

方便校准、轻松追溯

由于测量点位置的缘故，传感器校准通常很不方便，甚至会使工作人员暴露于危险环境中，从而危及到其人身安全。iSense 可使用户在任何便利的位置（如：实验室或维护车间内）准确检定与校准传感器。而且由于 ISM 传感器保留其自己的校准数据，因此可以在现场轻松、快速地更换传感器（参见上面的“即插即测”）。

iSense 的电子用户管理与日志簿可控制与跟踪传感器的各项活动, 以确保在 ISM 传感器的整个使用寿命期内对其进行完整记录, 从而达到内部与外部要求。

为满足制药业的严格文档要求, iSense 提供有符合 **21 CFR 第 11 部分要求**的机型, 其中包含电子签名、无法修改的数据库与审计跟踪功能。

引导维修



在 iSense 上执行各项校准与维护程序时, 均可参看屏幕上的动画。这些动画分步显示仪器工程师需要执行的操作。这既为新用户提供了帮助, 还可确保经验丰富的操作人员取得可重现结果。

为您的过程选择最适合的 pH 传感器

在为某种应用选择 pH 传感器时, 应当考虑下列事项:

- 过程条件: pH 范围、温度、压力
- 玻璃膜: A41 / HA / LOT / HF
- 参比电解液类型: 液体/预加压液体/凝胶/聚合物
- 液络部类型: 陶瓷隔膜/开口/PTFE
- 外径: 必须安装至护套
- 模拟或数字: 必须安装至变送器, 此外, 必须将 RTD 连接至变送器输入口

应当注意, ISM 传感器的玻璃膜与数字传感器相同。这两种传感器的一个明显差别在于, 所有 ISM pH 传感器均包括溶液接地。这不仅对于许多诊断参数必不可少, 而且可测量溶液的氧化还原电位 (ORP)。

显示某些梅特勒-托利多 pH 传感器的表格

应用	pH 传感器	玻璃膜	参比	备注
制药/生物技术发酵/ 细胞培养	InPro 3253i	A41	预加压液体	高性能, 低维护
工业生物技术	InPro 2000 i	A41 *	液体, 在护套内 加压	问题解决专家电极
制药缓冲液制备色谱法	InPro 3250 i	HA	预加压液体	快速响应时间
化工行业	InPro 2000 i	HA *	液体, 在护套内 加压	问题解决专家电极
化工行业	InPro 4260 i	HA *	聚合物, 开放式 液络部	开放式液络部避免 堵塞
化工行业	InPro 4800 i	HA *	凝胶, PTFE 环状 液络部	适用于恶劣环境
氯碱	InPro 4850 i	HA	Na ⁺ 敏感玻璃	使用盐水中的钠离 子浓度作为参比

* 提供其他玻璃膜

列表不完整。关于更多选件, 请咨询我们的销售工程师。

结论

制药与化学行业中的许多过程需要测量与控制 pH 值。可靠的 pH 测量结果取决于使用与维护正确的 pH 传感器。优良操作程序 (如: 定期校准) 对于确保测量结果的可靠性至关重要。

随着传感器设计的改进, 几乎所有应用程序均可与 pH 传感器兼容。数字技术的出现, 使得在传感器维护、易操作性与测量精确性方面具有明显优势。

无论使用的是模拟传感器还是数字传感器, 只要遵循下列基本要点即可获得可靠的 pH 测量结果:

- 保持液络部清洁
- 只校准清洁的传感器
- 使用新鲜缓冲液进行校准
- 将传感器存放于参比电解液内

专注于制药行业应用的 在线分析网站

梅特勒-托利多制药行业过程分析网站中饱含丰富的信息, 阐述了我们的在线测量解决方案如何改进过程可靠性、增加产量及降低成本。



请访问我们的网站:

- 了解传感器和变送器的众多系列。
- 下载白皮书和应用案例, 并观看视频和在线研讨会。
- 了解智能测量解决方案如何避免批次报废以及简化传感器备案。

► www.mt.com/ism-pharma

www.mt.com/pro

更多信息

梅特勒-托利多公司

过程分析部门

电话 +41 44 729 62 11

传真 +41 44 729 66 36

如有技术更改, 恕不另行通知。

© 08/2015 梅特勒-托利多公司

瑞士印制。