

ZEITAUFGELÖSTE VISUALISIERUNG VON PH-WERT- FELDVERTEILUNGEN MIT HILFE VON IMMOBILISIERTEN INDIKATOREN

TIME RESOLVED VISUALISATION OF PH VALUE FIELD DISTRIBUTION USING IMMOBILIZED INDICATORS

Martin Nagel, A. Wierschem, C. Rauh, A. Delgado

Lehrstuhl für Strömungsmechanik, Universität Erlangen-Nürnberg, D-91058 Erlangen

pH-Wert, optische Messmethode, in-situ Messung, Feldverteilung
pH value, optical technique, in-situ measurement, flow field distribution

Zusammenfassung

Immobilisierte Indikatoren zur Messung und Visualisierung von pH-Wertverteilungen bieten die Möglichkeit einer Vielzahl von unterschiedlichen messtechnischen Anforderungen zu begegnen.

Die Indikatoren werden durch kovalente Bindung an Polyvinylalkohol (PVA) immobilisiert und an den gewünschten Festkörperoberflächen thermisch fixiert, diese Form der Immobilisierung ist mit Trimethylmethanfarbstoffen möglich. Auswertung erfolgt pixelweise durch Bestimmung der Farbintensität des Indikators in Kameraaufnahmen und Rückrechnung auf den pH-Wert über eine ebenfalls pixelweise Kalibrierung.

Die Einsatzmöglichkeit der immobilisierter Indikatoren zur zeitaufgelösten Visualisierung von pH-Wert-Feldverteilungen wird anhand von einem Modellsystemen aufgezeigt: Es wird die raumzeitliche Entwicklung einer pH-Wert-Front eines Freistrahls einer Lauge im Strömungskanal untersucht.

Einleitung

Oberflächenbehandlungen zur Visualisierung von Temperatur und Druck zur wandnahen Bestimmung dieser Prozessgrößen sind Stand des Wissens und finden häufig Anwendung in der experimentellen Strömungsmechanik. Ein Anwendungsfall ist beispielsweise die Visualisierung von Temperaturfeldern von Flüssigkeiten unter hohen Drücken (siehe Pehl *et al.* 2000). Die immobilisierten Indikatoren bieten die Möglichkeit, diese Messtechnik auf den Parameter pH-Wert zu erweitern.

Der pH-Wert bzw. pH-Wert-Bereich ist eine wichtige Kenngröße in vielen verfahrenstechnischen Prozessen. Herkömmlicher Messmethoden wie PH-Elektroden ermöglicht nur eine punktuelle Messung. Zeitaufgelöste Feldverteilungen können somit nicht bestimmt werden. Immobilisierte Indikatoren bieten eine Möglichkeit diesen messtechnischen Anforderungen zu begegnen und wandnahe pH-Wertverteilungen zu bestimmen.

Immobilisierung der Indikatoren

Es wurden pH-Indikatoren der Klasse der Triphenylmethanfarbstoffe wie Phenolphthalein und Fluorescein immobilisiert. Die Immobilisierung der Indikatoren bildet ein 2-stufiges Verfahren. In der ersten Stufe reagiert der Indikator in alkalischem Milieu mit Formaldehyd. Die Reaktion findet bei hoher Temperatur unter Schutzgasatmosphäre statt. Die Aufhebung des alkalischen Milieus durch Zugabe von Säure verursacht das Ausfällen einer Indikator-Formaldehyd-Verbindung als wasserunlösliches Pulver. Das entstandene Pulver wird aufgereinigt und getrocknet (siehe Zhihong *et al.* 2005, Nagel *et al.* 2010).

Die kovalente Bindung des jeweiligen Indikators an PVA findet ebenfalls unter Schutzgas in Lösungsmittel (DMSO – Dimethylsulfoxid) knapp an der Siedetemperatur des Lösungsmittels statt. Der formulierte Indikator-Formaldehyd-Polyvinylalkohol in DMSO wird flüssig auf die zu beschichtende Oberfläche aufgebracht und das Lösungsmittel ausgetrocknet. Die Trockentemperatur muss dabei die Glastemperatur von PVA (358 K) überschreiten, um eine stabile Kunststoffmembran zu bilden. Nach dem Trockenvorgang wird mit einer leicht alkalischen Lösung ungebundener Indikator aus der Beschichtung ausgespült (siehe Nagel *et al.* 2010). Für das folgende Beispiel wurde der Indikator Phenolphthalein auf einer Glasplatte immobilisiert.

Zeitaufgelöste Visualisierung von pH-Wert-Feldverteilungen

Eine mit immobilisiertem Phenolphthalein beschichtete Glasplatte wird in einen Strömungskanal eingebracht. Die Phenolphthalein Beschichtung ist transparent und schlägt ab einem pH-Werten von pH 8,5 bis pH 11 graduell in violett um. Die Färbung des Indikators wurde mit einer S/W-Kamera aufgenommen (vgl. Abb. 1). Die Färbung des Indikators ist reversibel; der Indikator kann in Rahmen eines Experiments ausreichend oft ge- und entfärbt werden (ca. 200 Färbezyklen). Somit lassen sich durch Färbung die pH-Werte um den Umschlagspunkt im Wandbereich der Platte zweidimensional und zeitaufgelöst verfolgen.

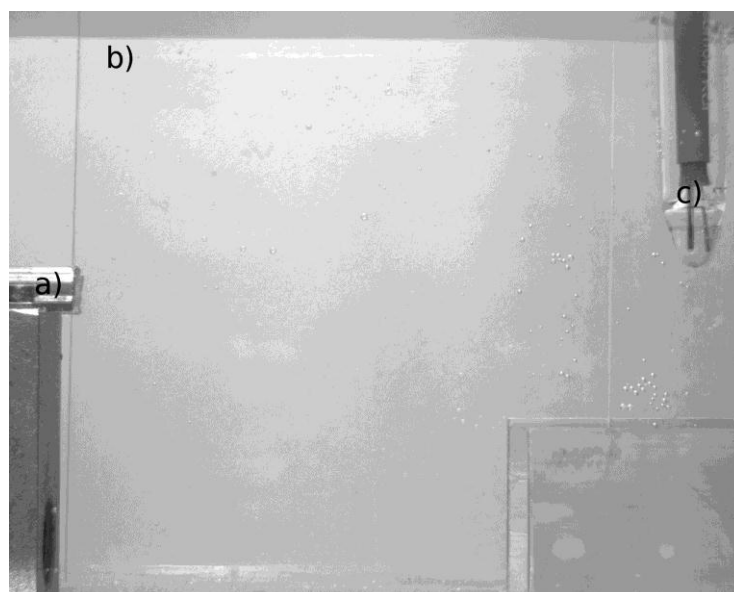
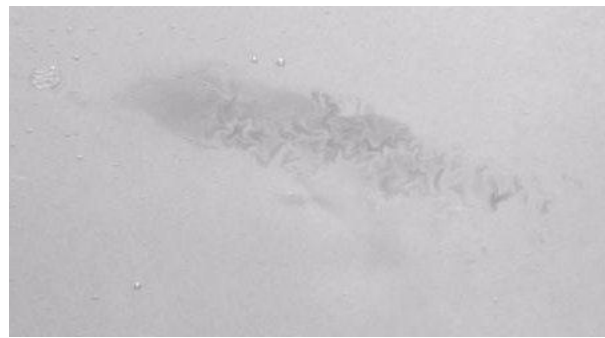


Abb. 1: Versuchsaufbau aus Sicht der Kamera: a) Schlauch zur Injektion der Lauge, b) mit Phenolphthalein beschichtete Glasplatte, c) Referenz-pH-Elektrode.

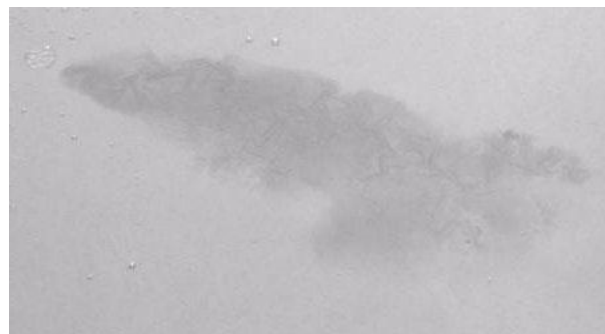
Hier wird als Modellsystem eine raumzeitliche Entwicklung einer pH-Wert-Front eines Lauge-Freistrahls in einem Strömungskanal visualisiert. Die pH-Wert-Front wurde durch Einspritzen von Lauge (0.1 M Natronlauge) als Freistrahlin in den Kanal erzeugt (Abb. 2.).



(a) nach 7 Sekunden



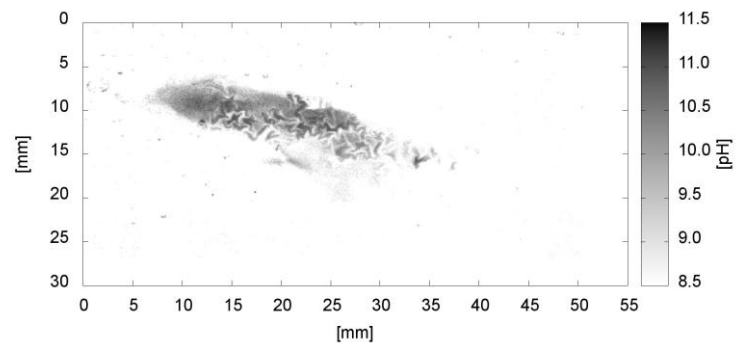
(b) nach 14 Sekunden



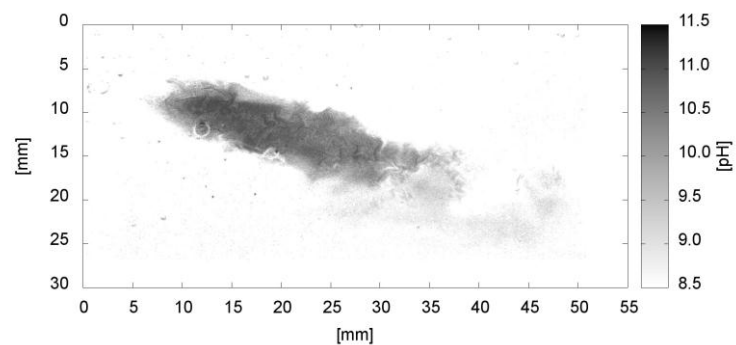
(c) nach 21 Sekunden

Abb. 2: Bildsequenz der raumzeitlichen Entwicklung einer pH-Wert-Front eines Lauge-Freistrahls in einem Strömungskanal visualisiert mit Hilfe eines immobilisierten Phenolphthalein-Indikators: 7 Sekunden (a), 14 Sekunden (b) und 21 Sekunden (c) nach Einspritzen der Lauge - Strömungsrichtung links nach rechts. Dunkle Orte entsprechen hohen pH-Werten.

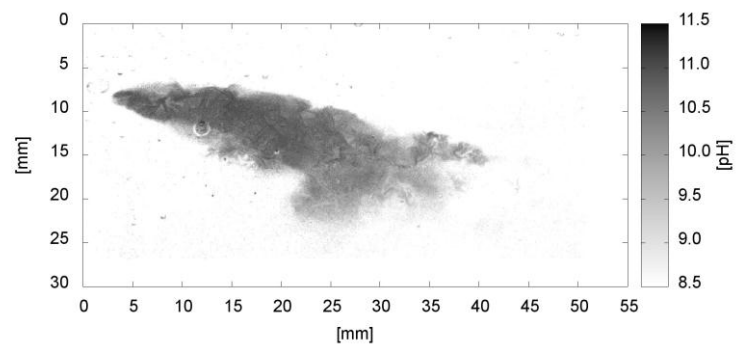
Neben einer qualitativen Verfolgung der pH-Wert-Front (siehe Nagel *et al.* 2011) wird durch eine pixelweise Kalibrierung gegen Referenzaufnahmen mit homogener Feldverteilung im Kanal eine quantitative Darstellung zwischen den pH-Werten 8,5 und 11 auf 0,1 pH Stufen genau möglich. Die Referenzaufnahmen erfolgten bei den pH-Werten 8,5, 9, 9,5, 10, 10,5 und 11 - ein kubischer Fit der Farbintensitätswerte (durchschnittliches $R^2 = 0,9912$) ermöglicht eine pixelweise Berechnung des pH-Werts in der Aufnahme des Freistrahls (Abb. 3).



(a) nach 7 Sekunden



(b) nach 14 Sekunden



(c) nach 21 Sekunden

Abb. 3: Bildsequenz der raumzeitlichen Entwicklung einer pH-Wert-Front eines Lauge-Freistrahls in einem Strömungskanal visualisiert als Grauwertdarstellung der nach Kalibrierung errechneten pH-Werte: 7 Sekunden (a), 14 Sekunden (b) und 21 Sekunden (c) nach Einspritzen der Lauge - Strömungsrichtung links nach rechts.

Literatur

Stippl, V., 2005: "Optical In-Situ Measurement of the pH-Value During High Pressure Treatment of Fluid Food". Dissertation, TU Munich

Nagel M., Wierschem A., Rauh C., Delgado A., 2010: „Optische In-Situ Messung des pH-Werts unter Hochdruck an intransparenten Medien“, 18. Fachtagung - Lasermethoden in der Strömungsmesstechnik

Nagel M., Rauh C., Wierschem A., Delgado A., 2011: „Optische in-situ Messung des pH-Werts unter Hochdruck“, Jahrestreffen des Fachausschusses Hochdruckverfahrenstechnik DECHEMA Gesellschaft für Chemische Technik und Biotechnologie e.V.

Zhihong L., Shuyu G., Tianlu C., 2005: “Fluorescein–Formaldehyde Oligomeric pH Indicator: Facilitation, Synthesis, Characterization, and Potential Application”, Journal of Polymer Science, Vol. 43, Iss. 15, pp. 3447 - 3453

Pehl M., Werner F., Delgado A., 2000: “First visualization of temperature fields in liquids at high pressure”, Experiments in Fluids, 29, pp. 302 - 304.

Nagel M., Wierschem A., Rauh C., Delgado A., 2011: „In-Situ Visualisierung von pH-Werten und Feldern mit Hilfe von immobilisierten Indikatoren“, 19. Fachtagung - Lasermethoden in der Strömungsmesstechnik