

发酵过程中
PH及溶解氧的
测量与控制

张嗣良 李凡超 编著

FAXIAO GUOCHENG ZHONG
PH JI RONGJIEYANG DE
CELIANG YU KONGZHI

华东化工学院出版社

发 酵 过 程 中

pH 及溶解氧的测量与控制

张嗣良 李凡超 编著

华东化工学院出版社

(沪)新登字 208 号

发酵过程中

pH 及溶解氧的测量与控制

Fajiao Guochengzhong

pH ji Rongjiejyong de Celiang yu Kongzhi

张嗣良 李凡超 编著

华东化工学院出版社出版

(上海市梅陇路 130 号)

新华书店上海发行所发行

浙江上虞科技外文印刷厂排版

上海长鹰印刷厂印刷

开本 850×1168 1/32 印张 5.375 字数 144 千字

1992 年 9 月第 1 版 1992 年 9 月第 1 次印刷

印数 1—5000 册

ISBN 7-5628-0240-8/Q·3 定价 4.80 元

内 容 简 介

作为生物工程相关学科书籍之一,本书系统地介绍了发酵过程 pH、DO 检测、控制原理与方法,突出了实验内容。全书共分五章,包括 pH 电极、探头、及测量仪表原理、安装与使用;发酵过程 pH 控制、方法与应用;DO 电极及测量仪表原理、安装与使用;发酵过程 DO 控制原理、方法与应用;pH、DO 电极及测量仪表的标定、调整、测试及维修等方面的实验。

本书可作为发酵行业工程技术人员和生物工程技术科研人员的技术指导书,也可作为大学本科生、研究生的生化参数检测与控制课程的教学参考书。

前 言

发酵过程是涉及微生物细胞生长代谢的复杂过程。用微生物发酵方法来提供人类改造自然所需物质一直是人类文明的一个重要标志。随着生物工程时代的到来以及动植物细胞培养技术的发展,人们对培养过程了解和控制的要求必将越来越迫切和深入,仅凭经验或实验室测得数据已远远不能适应研究和生产控制的需要,这与迅速发展的计算机控制技术也是不相适应的。矛盾的主要方面集中在生物培养过程的复杂性、时变性与生化参数在线检测技术的不完备上。pH和溶解氧是发酵过程中两个最重要的参数,就目前国内发酵行业来看,绝大部分厂家还未实现对这两个参数的在线检测和控制,这阻碍了发酵行业现代化的进程,这种现状一方面是由于国内在线检测用的pH、DO传感器缺少(经过国家七五重点攻关后,这局面已大大改观);另一方面是由于发酵行业pH、DO传感器及控制技术知识的不足所致。为此,近些年来国家有关部门每年都举办全国发酵过程pH、DO传感器及检测技术培训班,以提高发酵行业工程技术人员这方面的知识水平。但即使如此,还远远不能满足要求。从而根据许多读者要求,我们以学习班的讲义为基础,编著成书以供正式出版。与原讲义相比,补充了关于pH、DO测量仪表方面的知识,加强了pH、DO控制方面的内容,突出了读者动手能力的培养(实验部分)。本书对技术关键问题从理论和实践上作了深入讨论,便于读者灵活应用,以解决复杂的测量问题。为使本书通俗易懂,避开了繁冗的理论推导,增加了示意图,以适应刚接触本领域的读者。本书另一特点即从发酵工艺上对生产过程中pH、DO的控制作了深入论述。本书适合发酵、化工行业有关技术人员和生物工程科研人员使用,也可作为大学本科和研究生生化过程参数检测与控制课程的参考书。

本书由张嗣良编写第一章的1.1—1.4(节)、第二章的2.1—2.5(节)、第三章和第四章;李凡超同志编写了第一章的1.5—1.9

(节)、第二章的 2.6—2.8 (节)和第五章,并对第一章、第二章前半部分进行了文字修改,对全书文字、图表进行了整理绘制。全书最后由张嗣良进行审定。本书编著中得到朱亦弘同志大力帮助,徐健同志也提了不少宝贵意见,在此特表示感谢。

由于时间仓促,书中错误和不足之处在所难免,敬盼读者批评指正。

张嗣良

一九九一年十一月

目 录

第一章 pH 测量原理

1.1 pH 定义	1
1.2 pH 测量系统原理	1
1.3 参比电极	2
1.3.1 甘汞电极	3
1.3.2 氯化银电极	4
1.3.3 参比电解质溶液	5
1.3.4 隔膜(盐桥)	6
1.4 pH 指示电极	9
1.4.1 玻璃 pH 电极结构	10
1.4.2 敏感玻璃膜及膜电位	10
1.4.3 关于玻璃膜的几个问题	13
1.4.4 导出系统	15
1.5 复合 pH 电极	16
1.5.1 复合 pH 电极结构	16
1.5.2 复合 pH 电极的响应	17
1.5.3 复合 pH 电极的技术指标	19
1.6 耐高温消毒 pH 电极	28
1.6.1 耐高温消毒 pH 电极的要求	28
1.6.2 耐高温消毒 pH 电极的特殊结构	29
1.6.3 耐高温消毒 pH 电极简介	29
1.7 pH 测量仪表	32
1.7.1 pH 测量仪表的主要技术指标	33
1.7.2 仪表的调节功能	34
1.7.3 pH 测量仪表的基本电子线路原理	35
1.7.4 pH 测量仪表的性能测试	37
1.7.5 新型 pH 测量仪表介绍	41

1.8 pH测量装置的安装与使用	48
1.8.1 pH 电极在工业反应器中的安装	48
1.8.2 几种类型的 pH 探头简介	50
1.8.3 pH 测量系统的标定与使用	54
1.9 pH 测量装置的故障分析与处理	57
1.9.1 pH 电极的故障分析与处理	57
1.9.2 pH 测量仪表的故障分析与处理	58

第二章 溶解氧(DO)测量原理

2.1 引言	59
2.2 氧电极的基本结构	60
2.3 氧电极测量的基本原理	60
2.3.1 氧的极谱电位与电流	60
2.3.2 氧电极的电化学——极谱型和原电池型溶氧 电极	61
2.3.3 氧扩散电流	62
2.3.4 氧电极技术上的突破——复膜氧电极	63
2.4 评定溶氧电极的质量指标	66
2.4.1 灵敏度	66
2.4.2 响应时间	67
2.4.3 温度的影响	67
2.4.4 残余电流	68
2.4.5 其他	69
2.5 Ingold 极谱型溶氧电极简介	69
2.6 溶氧测定仪表	71
2.6.1 溶氧仪的基本技术要求	71
2.6.2 溶氧测定仪表基本工作原理	71
2.6.3 两种溶氧放大器简介	73
2.7 溶氧电极的安装与使用	75
2.7.1 溶氧电极的安装	75
2.7.2 溶氧电极的存放与使用	76

2.7.3 溶氧水平的表示方法	77
2.8 溶氧测量装置的故障分析与处理	81
第三章 发酵工程 pH 测量及 pH 控制的应用研究	
3.1 pH 对菌体细胞的生长和代谢的影响	84
3.2 培养液 pH 变化的基本原理	85
3.3 发酵过程的 pH 变化与测量意义	86
3.4 发酵过程的 pH 调节与控制	88
3.4.1 pH 控制方案的工艺考虑	88
3.4.2 pH 自动控制系统	92
第四章 发酵工程溶解氧测量及溶解氧控制的应用研究	
4.1 发酵过程的供氧与需氧平衡——培养液中溶氧变化的基本过程	110
4.2 溶氧测量的意义和应用	112
4.3 发酵液溶氧的控制	115
4.3.1 溶氧控制的意义	115
4.3.2 控制溶氧的工艺手段	116
4.3.3 溶氧自动控制系统	120
第五章 PH 和溶解氧电极的使用与维护实验	
实验一 pH 变送器的调整与使用	123
实验二 电源/显示器的调整与使用	128
实验三 pH 变送器(或 pH 计)性能测试	130
实验四 插头绝缘电阻,电缆线间绝缘电阻,线间电容屏蔽效果对测量显示的影响	133
实验五 高阻抗测量仪的使用	134
实验六 复合 pH 电极特性参数的测试	135
实验七 复合 pH 电极温度响应曲线测试	138
实验八 外参比液对外参比电极电位的影响	139
实验九 外参比电极(隔膜)电阻的检查	140
实验十 外参比电极性能检验	141
实验十一 玻璃 pH 指示电极性能检验	142

实验十二	复合 pH 电极的再生·····	145
实验十三	有故障 pH 电极的故障分析及处理·····	145
实验十四	Ingold 170 型溶氧仪使用 ·····	147
实验十五	Ingold 溶氧电极的装配、极化和使用·····	150
实验十六	Ingold 溶氧电极的温度影响及补偿 ·····	153
实验十七	Ingold 270 型 pH 前置放大器的设置与使用··	154
实验十八	Ingold 271 型(及 272 型)pH 放大器的使用 ···	157

第一章 pH 测量原理

1.1 pH 定 义

pH 是氢离子活度的负对数。

$$\text{pH} = -\lg a \quad (1-1)$$

式中 a ——氢离子活度；

pH——氢离子活度的负对数。

其中“p”只表明了离子和变量之间有一种指数相关的数学关系。带一价正电荷的氢离子存在于全部含水或酸的液体中。在稀溶液中，氢离子活度近似等于其浓度。

1.2 pH测量系统原理

电极电位法测量 pH 是基于两个电极上所发生的电化学反应。用电极电位法测量溶液 pH 值，可以获得较准确结果。

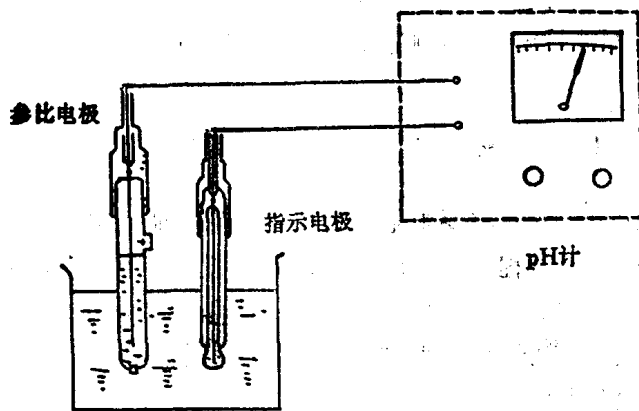


图 1-1 电极电位法 pH 测量原理

电极电位法的原理是用两个电极插在被测量溶液中(见图1-1),其中一电极为指示电极(如玻璃pH电极),它的输出电位随被测溶液中的氢离子活度变化而变化;另一电极为参比电极(例如氯化银电极),其电位是固定不变的。上述两个电极在溶液中构成了一个原电池,该电池所产生的电动势 E 的大小与溶液的 pH 值有关,电动势 E 与 pH 的变化关系可用下式表示:

$$E = E^* - D \cdot \text{pH} \quad (1-2)$$

式中 E ——测量电池产生的电动势;

E^* ——测量电池的电动势常数(其与温度有关);

pH——溶液的 pH 值;

D ——测量电极的响应级差(其与温度有关)。

因此,若已知 E^* 和 D , 则只要准确地测量两个电极间的电动势,就可以测得溶液中的 pH 值了。

根据电极法原理构成的测量系统,无论是实验室或工业用测量系统,它应有发送器(即电极部分)和测量仪器(如变送器等)两大部分组成。

如上所述,对溶液 pH 值的测量,实际上是由发送器所得毫伏信号经由测量仪表放大指示其 pH 值。该发送器所得的毫伏信号实际上就是由指示电极、参比电极和被测溶液所组成的原电池的电动势。因此了解各有关电极与 pH 变化的响应原理,对掌握溶液(或发酵液) pH 精确测量无疑是有帮助的。

1.3 参比电极

对参比电极的基本要求是它的电位尽可能地恒定不变。

在实际测量过程中,经验表明,大多数测量中的问题来自参比电极系统,因此,有必要认真研究一下参比电极的性质。

一个理想的参比电极要满足下列这些要求:

- (1) 电位稳定;
- (2) 没有极化性;

- (3) 在重负荷下指示电位可逆变化;
- (4) 电位响应只遵守能斯特方程;
- (5) 没有温度滞后现象;
- (6) 温度系数低。

最常用的参比电极有甘汞电极和氯化银电极。

1.3.1 甘汞电极

甘汞电极一般有隔膜、参比液、导出系统及参比液补加孔等组成, 其结构如图 1-2 所示。

电极的外壳是一个玻璃管, 里面套有一根小玻璃管, 它的顶部伸出电极引线(或接线柱), 引线的下端浸没在汞中。汞的下面有糊状甘汞 (Hg_2Cl_2), 汞和甘汞用棉花堵住, 只有离子才能通过, 而汞和甘汞不会漏失。小管与大管之间充以氯化钾 (KCl) 溶液, 末端用多孔陶瓷堵塞(称为隔膜或盐桥)。甘汞电极插入溶液中时, 电极内的少量氯化钾溶液通过多孔陶瓷渗入到被测溶液中, 实现电极引线和溶液间的电的连通。

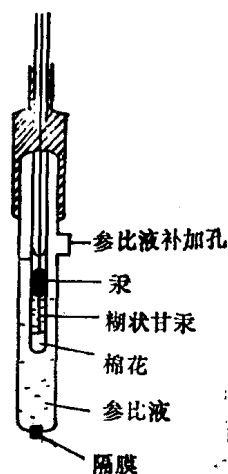
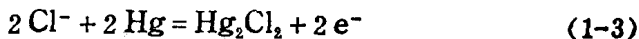


图 1-2 甘汞电极结构

电极电位产生于汞与甘汞的界面, 其电极反应为:



它的电极电位为:

$$E_{\text{Cl}^-/\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}} = E^\circ_{\text{Cl}^-/\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{a_{\text{Cl}^-}} \quad (1-4)$$

式中 a_{Cl^-} ——氯离子活度, 其决定于氯化钾溶液的浓度;

$E_{\text{Cl}^-/\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}}$ ——甘汞电极电位;

$E^\circ_{\text{Cl}^-/\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}}$ ——标准甘汞电极电位;

R ——气体普适常数, $R = 8.314 (\text{J/mol} \cdot \text{K})$;

F ——法拉第常数, $F = 96485(\text{C/mol})$;

T ——温度(K)。

因此, 甘汞电极电位只与氯化钾溶液的浓度有关, 不随被测溶液的酸碱度而变化。所以只要氯化钾的浓度保持不变, 甘汞电极的电位在一定的温度条件下是一个常数。例如 25°C 时充有 1 mol/LKCl 溶液的甘汞电极的电位为 $+0.2802\text{ V}$, 充有饱和氯化钾溶液的甘汞电极的电位为 $+0.2415\text{ V}$ 。然而, 当温度变化时, 甘汞电极的电位随之而变, 充有饱和氯化钾溶液的甘汞电极的温度系数为 $-0.76\text{ mV}/^{\circ}\text{C}$, 充有 0.1 mol/LKCl 溶液的甘汞电极的温度系数为 $-0.07\text{ mV}/^{\circ}\text{C}$, 虽然饱和甘汞电极的电位易受温度变化的影响, 但因配制饱和氯化钾溶液比较方便, 所以饱和甘汞电极还是最为常用的。

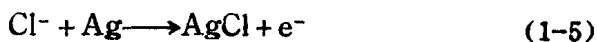
甘汞电极不宜在强酸或强碱性的溶液中使用, 因为此时的液体接界电位较大, 给测量带来较大误差。在发酵液中由于大分子的带电粒子(如蛋白质)或其他相的存在而成乳浊液时, 都要使液接界电位升高, 有时可达 $30-50\text{ mV}$, 造成发酵液培养过程中 pH 测量值的较大偏离。

甘汞电极的缺点是高温时电极电位的稳定性较差, 在这方面的性能就不及氯化银电极。

1.3.2 氯化银电极

氯化银电极的结构和原理都和甘汞电极相似(见图 1-3)。在一根铂丝上镀上纯银(或银丝), 然后使其表面复盖一层氯化银膜, 并将它浸没在盛有氯化钾溶液的下端具有隔膜结构的玻璃管内。

电极电位产生于银与氯化银的界面。它的电极反应为:



它的电极电位为:

$$E_{\text{Cl}^-/\text{AgCl}} = E^{\circ}_{\text{Cl}^-/\text{AgCl}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{AgCl}}}{a_{\text{Cl}^-} \cdot a_{\text{Ag}}} \quad (1-6)$$

式中 a_{Cl^-} ——氯离子活度，其决定于氯化钾溶液中氯化钾的浓度；

a_{Ag} ——银的活度；

a_{AgCl} ——氯化银的活度；

$e_{\text{Cl}^-/\text{AgCl}}$ ——氯化银电极电位；

$e^\circ_{\text{Cl}^-/\text{AgCl}}$ ——标准氯化银电极电位。

AgCl 和 Ag 都是纯固体，其活度等于 1，可得

$$e_{\text{Cl}^-/\text{AgCl}} = e^\circ_{\text{Cl}^-/\text{AgCl}}$$

$$+ \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{a_{\text{Cl}^-}} \quad (1-7)$$

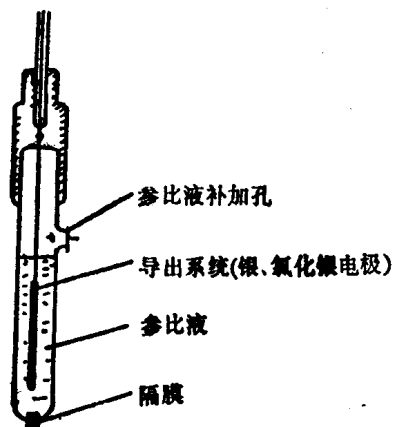


图 1-3 氯化银电极结构

可见其电极电位由参比电解质溶液中氯化钾的浓度所决定，与被测离子浓度无关。该电极的优点是在较高温度时，电极电位比较稳定，一般可以用于 250°C 以下。

氯化银电极电位的温度系数随参比电解质溶液中氯离子浓度增大而减小，故氯化银电极通常都充有较高浓度的氯化钾溶液。

1.3.3 参比电解质溶液

参比电解质溶液(简称参比液)应满足下列条件：

- (1) 恒定的氯离子活度；
- (2) 溶液阻抗较低；
- (3) 在化学上呈惰性和中性，不与被测溶液中有关成分发生化学反应；
- (4) 电解质中的阴阳离子具有等同的迁移速率。

浓氯化钾溶液完全可满足作为参比电解质溶液的应具备的条件。被测溶液的组分与参比电解质之间的所有化学反应都应避免，不溶的沉淀物生成将造成隔膜部位电阻的上升，使测量受到干扰。例如， Hg^{2+} 、 Cu^+ 、 Ag^+ 和 ClO^- 等能与氯化钾反应生成沉淀物，

这些沉淀物往往是沉积在隔膜上而使受污染。解决的方法是：选

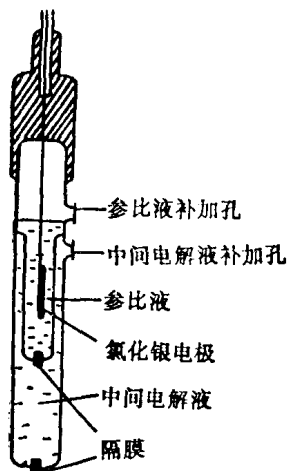


图 1-4 双盐桥参比电极

用双盐桥参比电极 (图 1-4), 并使用不与上述离子反应的中间电解质溶液, 以便使参比液与被测溶液隔开。

另外, 在氯化银参比电极中, 1L 浓度为 1 mol/L 的氯化钾溶液可溶解 14 mg 氯化银, 而相同体积饱和氯化钾溶液中可溶解 1 g 氯化银, 氯化银的溶解度随氯化钾的浓度增大而增大。氯化银溶解的结果即造成参比丝上氯化银的剥落, 又易在隔膜上产生银化物的沉淀, 造成隔膜污染, 故有时在氯化钾溶液中加入氯化银晶体, 以减少参比丝上氯化银在氯化钾溶液中的溶

解, 提高测量稳定性并延长使用寿命。

1.3.4 隔膜 (盐桥)

A 隔膜要求

在参比电解质溶液与被测溶液之间由隔膜形成一个电界面, 它应满足下列要求:

- (1) 该隔膜是化学惰性的;
- (2) 允许少量参比液渗出, 且同时具有低电阻;
- (3) 没有离子交换作用。

一般微孔陶瓷是电极隔膜的材料之一。

隔膜的所有问题都直接或间接与扩散电位 $E_{\text{扩散}}$ 有关。扩散电位常在两种不同浓度或不同组成的溶液间的界面产生, 产生的原因为不等量的电荷扩散。每一种参比电极都包括一个隔膜, 扩散电位是参比电极总电位的组成之一。严格说来, 只有在各种溶液中扩散电位是相等的条件下, 不同溶液的 pH 值才可比较, 而这种情况是罕见的。但尽可能保持扩散电位很小且恒定, 还是有办

法的。在阐述这些方法前,先研究扩散电位的由来和计算。

B 扩散电位形成

图 1-5 显示了扩散电位的成因: 钠离子和氯离子同时从溶液 1 经隔膜扩散到溶液 2, 由于氯离子的离子迁移速率大于钠离子的迁移速率(见表 1-1), 使得溶液 1 和溶液 2 之间形成了一个电位, 即扩散电位。扩散电位的形成加速了迁移速率小的离子的迁移速率, 减慢了迁移速率大的离子的迁移速率, 直至两者迁移速率相等, 形成稳定的扩散电位。在某些情况下形成稳定的扩散电位需要相当长的时间, 这会影响一个电极测量系统的响应时间。要减小扩散电位, 则要求隔膜的孔很多且电解质溶液渗漏速度较大。

表 1-1 25°C 时, 一些离子的离子迁移速度($\text{cm}^2/\text{S} \cdot \text{V}$)

H^+	36.25×10^{-4}	OH^-	20.64×10^{-4}
Li^+	4.01	F^-	5.74
Na^+	5.19	Cl^-	7.81
K^+	7.62	NO_3^-	7.41
NH_4^+	7.82	CH_3COO^-	4.24

隔膜			
+	Na^+	→	-
+	溶液 1 Cl^-	→	溶液 2 -

+ E 扩散

图 1-5 扩散电位形成示意图

C 扩散电位计算

从理论上讲, 参比电解质溶液和样品溶液的离子活度是已知的, 则扩散电位可精确计算。如果不是这样时, 我们可根据亨德森方程求得近似值:

$$E_{\text{扩散}} = \frac{[(V_1^- - V_1^+) - (V_2^- - V_2^+)]RT}{[(W_1^+ + W_1^-) - (W_2^+ + W_2^-)]F} \ln \frac{W_1^+ + W_1^-}{W_2^+ + W_2^-} \quad (1-8)$$