



pH Fibel

EIN RATGEBER FÜR DIE PRAXIS

SI Analytics

a xylem brand



Willkommen bei SI Analytics!

Bereits mit unserem Firmennamen SI Analytics drücken wir unsere Kernkompetenz - die Herstellung von Analysengeräten - aus. Außerdem steht SI stellvertretend für die Hauptprodukte unseres Unternehmens: Sensoren und Instrumente.

Aus der Historie der SCHOTT AG hervorgegangen verfügt SI Analytics über rund 75 Jahre Erfahrung in der Glastechnik sowie der Entwicklung von Analysengeräten. Nach wie vor werden unsere Produkte mit hohem Anspruch an Innovation und Qualität in Mainz gefertigt. Die Elektroden, Titratoren und Kapillarviskosimeter werden auch in Zukunft überall dort zu Hause sein, wo Know-how in der Analysenmesstechnik gefragt ist.

Seit 2011 gehört SI Analytics zu dem börsennotierten Unternehmen Xylem Inc., mit Hauptsitz in Rye Brook / N.Y., USA. Xylem ist ein weltweit führender Anbieter von Problemlösungen zum Thema Wasser.

Wir freuen uns, Ihnen die pH-Fibel vorstellen zu können!

Die vorige Auflage "Wissenswertes über die pH-Messung" wurde neu strukturiert, übersichtlicher und ansprechender gestaltet sowie der Informationsgehalt gesteigert.

Der Fokus wurde bewusst darauf gerichtet, allgemein gefasste Informationen mit unseren Laborerfahrungen zu verknüpfen und Ihnen in handlichem Format zugänglich zu machen. Abgerundet durch die Bezugnahme auf unser Produktsortiment und dessen konkrete Einsatzempfehlung für spezielle Anwendungen stellt die pH-Fibel einen unentbehrlichen Begleiter im Laboralltag dar.

Wir von SI Analytics freuen uns, auch in Zukunft erfolgreich mit Ihnen zusammen arbeiten können.

SI Analytics GmbH

Dr. Robert Reining
Geschäftsführer

INHALTSVERZEICHNIS

KAPITEL 1

Grundbegriffe der Potentiometrie und der pH-Messung

1.1 Definition von Säure und Base	7
1.2 Definition des pH-Wertes	10
1.3 Elektrochemisches Potential	13
1.4 Nernstsche Gleichung	17
1.5 Methoden der pH-Messung	19
1.6 Zusammenfassung	22

KAPITEL 2

Aufbau von pH-Elektroden

2.1 Die Glaselektrode.....	23
2.2 Die Bezugselektrode	29
2.3 Kombinierte Messketten.....	38
2.4 Zusammenfassung	40

KAPITEL 3

Potentiometrie der pH-Elektrode

3.1 Potentiale der pH-Messkette.....	41
3.2 Kennlinien der pH-Messkette	45
3.3 Zusammenfassung	47

KAPITEL 4

Pufferlösungen und Sicherheit in der pH-Messung

4.1 Definition von Puffern	48
4.2 Standardpuffer	50

4.3 Kalibrierung	53
4.4 Umgang mit Pufferlösungen	56
4.5 Messunsicherheit.....	59
4.6 Zusammenfassung	62

KAPITEL 5

Messgeräte und Messanordnung

5.1 Funktion des pH-Meters	63
5.2 Der Messkreis	66
5.3 Zusammenfassung	69

KAPITEL 6

Praxis der pH-Messung

6.1 pH Messung in unterschiedlichen Anwendungen.....	70
6.2 pH-Messung in organischer Lösung.....	76
6.3 Zusammenfassung	86

KAPITEL 7

Einsatzempfehlung, Wartung und Pflege von Elektroden

7.1 Elektrodenempfehlungen	87
7.2 Wartung und Pflege der Elektroden	91
7.3 Zusammenfassung	93

Fachwortverzeichnis

Literaturverzeichnis

KAPITEL 1

GRUNDBEGRIFFE DER POTENTIOMETRIE UND DER pH-MESSUNG

In diesem Kapitel werden grundlegende Begriffe und Zusammenhänge erläutert. Der pH-Wert spielt in vielen Bereichen des täglichen Lebens eine große Rolle. Bei Lebensmitteln ist die Assoziation bestimmter Merkmale wie Geschmack (sauer-frisch, neutral-fade, alkalisch-ungenießbar) und Haltbarkeit (die Vermehrung schädlicher Bakterien) pH-Wert abhängig.

Der natürliche Säureschutzmantel der Haut liegt bei pH 4,2-6,7 und spielt bei der Herstellung von Seifen eine große Rolle. Frische Milch hat einen pH-Wert von 6,6-6,8. Fällt der pH-Wert auf 4,7 wird sie sauer und die Gerinnung setzt ein. Bei Käse bestimmt der pH-Wert der ersten Stunden die Festigkeit, die Farbe und den Geschmack. Brot-/Backteig geht nur bei niedrigen pH-Werten richtig auf, da sich dann CO_2 bilden kann.

Abbildung 1 stellt schematisch unterschiedliche Beispiele der pH-Werte für bekannte Güter des täglichen Lebens in Beziehung zu einer Säure und Lauge dar.

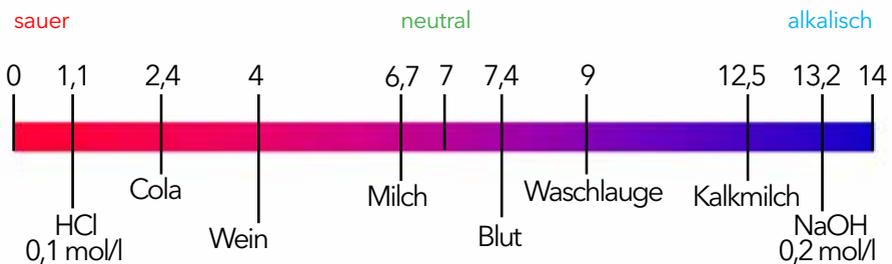


Abb. 1 pH-Werte verschiedener Lebensmittel in Vergleich zu einer Säure und Lauge

1.1 Definition von Säure und Base

Ob eine wässrige Lösung sauer oder basisch reagiert, hängt von ihrem Gehalt an Wasserstoffionen ab. Auch chemisch reines, neutrales Wasser enthält Wasserstoffionen, denn stets ist ein Teil der Wassermoleküle dissoziiert:



In der chemischen Umgangssprache bezeichnet man das positive H^+ -Ion, das „Proton“, meist als „Wasserstoffion“. Das negative OH^- -Ion nannte man früher „Hydroxylion“, heute ist international der Name „Hydroxidion“ vorgeschrieben. [1]

Genau genommen liegt das Wasserstoffion in wässriger Lösung nicht als freies Proton vor, sondern ist durch mindestens ein Wassermolekül hydratisiert. Die Gleichung für die Dissoziation des Wassers lautet demnach:



Das hydratisierte Proton hieß früher „Hydroniumion“. Heute ist der Name „Oxoniumion“ vorgeschrieben. [1]

Da die Konzentration der Oxoniumionen aber der Konzentration der Wasserstoffionen entspricht, kann man in vielen Fällen die erste Gleichung verwenden.

Ionenprodukt des Wassers

Das Gleichgewicht der Dissoziation des Wassers liegt bei Standardbedingungen weit auf der linken Seite. Bei 10^5 Pa und 25°C befinden sich in 1 l reinem, neutralem Wasser nur 10^{-7} mol H^+ - und 10^{-7} mol OH^- -Ionen. Nach dem Massenwirkungsgesetz kann für die Dissoziation eine Gleichgewichtskonstante K_D formuliert werden:

$$K_D = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

Die aufgrund der extrem geringen Dissoziation praktisch konstante Konzentration des undissoziierten Wassers H_2O kombiniert man mit K_D der Dissoziationskonstanten zu K_W dem „Ionenprodukt“:

$$K_W = K_D \cdot [\text{H}_2\text{O}]$$

$$K_W = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-7}\text{mol/l} \cdot 10^{-7}\text{mol/l} = 10^{-14}(\text{mol/l})^2$$

Das Ionenprodukt des Wassers ändert sich mit der Temperatur. Denn wie jede Gleichgewichtskonstante ist auch die Dissoziationskonstante temperaturabhängig. Das Ionenprodukt des Wasser bei 0 °C beträgt z.B. $0,11 \cdot 10^{-14}$ [mol/l]², bei 100 °C dagegen $54,0 \cdot 10^{-14}$ [mol/l]².

Statt $1 \cdot 10^{-7}$ mol/l bei 25 °C, ist die Konzentration der Wasserstoffionen bei 0 °C also nur $0,34 \cdot 10^{-7}$ mol/l, bei 100 °C dagegen $7,4 \cdot 10^{-7}$ mol/l. Diese Temperaturabhängigkeit darf auch bei der pH-Messung nicht vernachlässigt werden.

Säuren und Basen

Säuren sind Stoffe, die in wässriger Lösung Wasserstoffionen freisetzen. Saure Lösungen enthalten also mehr Wasserstoffionen als das neutrale Wasser. Nach ihrer Wirkung entscheidet man starke und schwache Säuren. Die Salzsäure z. B. ist eine starke Säure, da der Chlorwasserstoff (HCl) bei der Lösung in Wasser fast vollständig dissoziiert, also sehr viele Wasserstoffionen freisetzt. Die Essigsäure (CH₃COOH) z.B. ist eine schwache Säure, da sie beim Lösen in Wasser nur unvollständig dissoziiert.

Eine essigsäure Lösung enthält also wesentlich weniger Wasserstoffionen als eine salzsaure Lösung gleicher Molarität.



Manche Säuren können pro Molekül mehr als ein Wasserstoffion abgeben. Je nach Zahl der freisetzbaren Wasserstoffionen bezeichnet man Säuren als einwertig, zweiwertig, dreiwertig usw. Salzsäure (HCl) zum Beispiel ist einwertig, Schwefelsäure (H₂SO₄) zweiwertig und Phosphorsäure (H₃PO₄) dreiwertig:



Um die Wertigkeit der Säuren zu berücksichtigen, gibt man ihre Konzentration nicht als Molarität, sondern als Quotient von Wertigkeit und Molarität als Normalität an. So ist eine 1n HCl 1,0 molar und eine 1n H₂SO₄ 0,5 molar.

Die Dissoziationskonstanten (K_D) für die verschiedenen Dissoziationsstufen einer mehrwertigen Säure sind oft stark unterschiedlich. Dieser unterschiedliche Dissoziationsgrad der verschiedenen Stufen spielt z.B. bei der Verwendung von Phosphorsäure und von Phosphaten in Pufferlösungen eine wichtige Rolle.

Basen sind Stoffe, die Wasserstoffionen aufnehmen. Löst man Basen in Wasser, binden sie einen Teil der Wasserstoffionen aus der Dissoziation des Wassers. Basische Lösungen enthalten also weniger Wasserstoffionen als neutrales Wasser. Dementsprechend ist die Hydroxidionkonzentration in basischen Lösungen größer als in neutralem Wasser. Wie bei Säuren unterscheidet man starke und schwache Basen. So ist z.B. das Natriumhydroxid (NaOH) eine starke, Ammoniak (NH_3) eine schwächere Base.



Basische Lösungen werden traditionell als „Laugen“ bezeichnet. Als Überbegriff verwendet man heute jedoch „Base“. Auch die Kennzeichnung basischer Lösungen als „alkalisch“ ist irreführend. Schließlich haben nicht nur die Oxide und Hydroxide der Alkalimetalle die Eigenschaft, basische Lösungen zu bilden.

Wässrige Lösungen sind sauer, wenn sie bei 25 °C mehr als 10^{-7} mol/l Wasserstoffionen enthalten, sie sind basisch, wenn sie weniger als 10^{-7} mol/l Wasserstoffionen enthalten.

Säuren und Basen neutralisieren sich gegenseitig unter Bildung von Wasser und Salz. [2]

Beispielsweise Salzsäure und Natronlauge



Dabei ist zu unterscheiden, ob starke Säuren mit starken Basen neutralisiert werden, schwache Basen mit starken Säuren oder aber schwache Säuren mit starken Basen. Im ersten Fall, z.B. bei der Neutralisation von Salzsäure mit Natronlauge bildet sich das neutrale Kochsalz (NaCl).

Löst man ein solches Salz aus starker Säure und Base in Wasser, so reagiert die Lösung neutral. Löst man dagegen das Salz aus einer starken Base und einer schwachen Säure, wie z.B. Soda (Na_2CO_3) so ist die Lösung basisch. Löst man das Salz aus einer starken Säure und einer schwächeren Base, wie z.B. Ammoniumchlorid (NH_4Cl), so reagiert die Lösung sauer.



1.2 Definition des pH-Wertes

Die Konzentration der Wasserstoffionen in einer wässrigen Lösung ist ein Maß dafür, wie sauer oder basisch sie ist. Für die Acidität kann deshalb eine Skala aufgestellt werden, die mit der Wasserstoffionenkonzentration von 1 mol/l beginnt und mit 10^{-14} mol/l endet (Abb.2). Die Skalenendpunkte entsprechen einerseits der idealen Lösung einer 100%ig dissoziierten 1 n Säure und andererseits der idealen Lösung einer 100%ig dissoziierten 1 n Base.

	pH	H+ Aktivität [mol/l]		OH- Aktivität [mol/l]
	0	1,E+00	1	0,00000000000001
	1	1,E-01	0,1	0,0000000000001
	2	1,E-02	0,01	0,000000000001
sauer	3	1,E-03	0,001	0,00000000001
	4	1,E-04	0,0001	0,0000000001
	5	1,E-05	0,00001	0,000000001
	6	1,E-06	0,000001	0,00000001
neutral	7	1,E-07	0,0000001	0,0000001
	8	1,E-08	0,00000001	0,000001
	9	1,E-09	0,000000001	0,00001
	10	1,E-10	0,0000000001	0,0001
alkalisch	11	1,E-11	0,00000000001	0,001
	12	1,E-12	0,000000000001	0,01
	13	1,E-13	0,0000000000001	0,1
	14	1,E-14	0,00000000000001	1

Abb. 2 Tabelle der H^+ / OH^- Aktivität in Abhängigkeit des pH-Wertes

Als Maß für die Acidität wird jedoch nicht die Konzentration verwendet, sondern eine logarithmische Größe, der „pH-Wert“. Der pH-Wert ist direkt proportional dem negativen dekadischen Logarithmus der Wasserstoffionenkonzentration. (Die Bezeichnung „pH“ kommt aus dem Lateinischen und ist die Abkürzung von „Potentia Hydrogenii“.)

$$\text{pH} \sim -\lg [\text{H}^+]$$

Praktisch heißt das, dass eine Änderung der Wasserstoffionenkonzentration um den Faktor 10 eine Änderung um 1,0 auf der pH-Skala ausmacht.

Konzentration und Aktivität

Gelöste Ionen üben als Ladungsträger elektrische Kräfte auf das sie umgebende Medium aus. Zwar ist die Lösung makroskopisch elektrisch neutral, im Mikrobereich können die Einflüsse drastisch sein. Die Beweglichkeit der Ionen wird durch die gegenseitige Einflussnahme eingeschränkt, so dass erhebliche Abweichungen vom idealen Verhalten auftreten. Um dieser Tatsache Rechnung zu tragen, muss anstelle der Konzentration die Aktivität der Ionen betrachtet werden.

Deswegen wird statt der Konzentration $[\text{H}^+]$ die Aktivität der Wasserstoffionen gemessen. Die Aktivität setzt sich aus einem individuellen Aktivitätskoeffizienten (f) und der Konzentration zusammen.

$$a_{\text{H}^+} = f \cdot [\text{H}^+]$$

Der praktisch gemessene pH-Wert ist damit der negative dekadische Logarithmus der Wasserstoffionenaktivität.

$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+}$$

Konventionelle pH-Werte

Wegen des Unterschieds zwischen Konzentration und Aktivität kann aus der Messung von pH-Werten nicht direkt auf die Konzentration der Wasserstoffionen in Lösungen geschlossen werden. Umgekehrt ist eine absolute Kalibrierung der pH-Skala gegen die Konzentration der Wasserstoffionen nicht möglich. Eine solche Kalibrierung wäre immer nur eine Näherung.

Deshalb wird der praktischen pH-Messung eine konventionelle pH-Skala zugrunde gelegt.

Die praktisch gemessenen pH-Werte beziehen sich auf eine vom NBS (National Bureau of Standards) aufgestellte und vom Deutschen Institut für Normung (DIN) übernommene Reihe von Standardpufferlösungen.

Konventionelle pH-Werte werden also im Vergleich zu den pH-Werten dieser Standardpufferlösungen gemessen. Sorgfältige Kalibrierung und Messung vorausgesetzt, macht das alle pH-Werte vergleichbar, unabhängig davon, mit welcher Sonde und mit welchem Messgerät sie erfasst wurden.

Bei der Bestimmung des pH-Wertes in wässrigen Lösungen darf man die gegenseitige Beeinflussung der Ionen nicht außer Acht lassen. Dadurch muss man die effektive und damit messbare Konzentration, von der nominellen Konzentration unterscheiden. Diese effektive Konzentration ist die Aktivität. Der pH-Wert ist damit der dekadische Logarithmus der Wasserstoffionenaktivität.

Alle pH-Werte sind temperaturabhängig, so dass ein Vergleich nur dann zulässig ist, wenn die Temperaturen mit angegeben bzw. ähnlich sind.

Die Temperaturabhängigkeiten sind spezifisch für jede Probe und nicht linear, so dass ein Umrechnen des pH-Wertes von einer Temperatur in eine andere nicht möglich ist.

Temperaturabhängigkeit des pH-Wertes

Nur bei 25 °C liegt der Neutralpunkt der pH-Skala bei pH 7,00. Das Dissoziationsgleichgewicht bzw. das Ionenprodukt des Wassers ist temperaturabhängig und so liegt der Neutralpunkt je nach Temperatur bei größeren oder kleineren Werten als 7,00. Ein Messergebnis von z.B. pH 6,82 bei 50 °C muss also keineswegs bedeuten, dass die Lösung sauer ist. Die Temperaturabhängigkeit des pH-Wertes saurer und basischer Lösungen unterscheidet sich von der des neutralen Wassers, da die Aktivität temperaturabhängig ist.

Stark saure Lösungen zeigen praktisch keine Temperaturabhängigkeit, denn in sauren Lösungen ist die Wasserstoffionenkonzentration nicht mehr durch die Eigendissoziation des Wassers, sondern durch die Dissoziation der Säure bestimmt.

Die Änderung der Dissoziation der Säure mit der Temperatur schlägt bei starken Säuren erst soweit hinter dem Komma zu Buche, dass sie bei der pH-Messung nicht erfasst wird.

Dagegen ist der pH-Wert basischer Lösung relativ stark temperaturabhängig. Denn in basischen Lösungen ist die Wasserstoffionenaktivität vor allem über das temperaturabhängige Ionenprodukt, also die Eigendissoziation des Wassers bestimmt. Der pH-Wert von basischen Lösungen nimmt deshalb in der Regel mit steigender Temperatur merklich ab (Abb.3).

pH-Wert und Temperaturangabe

Ein Vergleich von pH-Werten ohne gleichzeitige Angabe der Messtemperaturen ist praktisch sinnlos. Eine Synthesvorschrift wie z.B. „Die Reaktion läuft bei einem pH-Wert von 10,50 +/- 0,25 mit befriedigender Ausbeute“ ist also wenig nützlich.

Temperatur	0 °C	25 °C	50 °C
pH-Wert Wasser	7,47	7,00	6,63
pH-Wert 0,001n HCl	3,00	3,00	3,00
pH-Wert 0,001n NaOH	11,94	11,00	10,26

Abb. 3 pH-Wert dreier Lösungen in Abhängigkeit der Temperatur

Es fehlt die Information, ob der pH-Wert des Reaktionsgemisches vor Start der Reaktion bei Raumtemperatur oder aber der pH-Wert während der Reaktion bei z.B. 80 °C gemeint ist.

1.3 Elektrochemisches Potential

Die pH-Messung hat als grundlegende Messgröße das elektrochemische Potential. Im nächsten Abschnitt soll auf die theoretischen Grundlagen näher eingegangen werden.

Chemische Reaktionen laufen nach den Gesetzen der Thermodynamik ab. Die Thermodynamik beschreibt Beziehungen zwischen verschiedenen Energieformen und kann herangezogen werden, um die Frage zu beantworten, ob eine Reaktion energetisch begünstigt ist, dass heißt energetisch ablaufen kann. Hier ist der entscheidende Faktor die Gibbs-Energie G , im deutschen Sprachraum wird häufig auch freie Reaktionsenthalpie dazu gesagt. Für ihre Änderung ΔG während einer Reaktion gilt:

- $\Delta G < 0$: exergone Reaktion, die unter den gegebenen Bedingungen (Konzentrationen) spontan abläuft;
- $\Delta G = 0$: Gleichgewichtssituation, keine Reaktion;
- $\Delta G > 0$: endergone Reaktion, deren Ablauf in der angegebenen Richtung Energiezufuhr erfordern würde.

Die Änderung der freien Enthalpie eines Mols einer Substanz beim Übergang von einer Konzentration auf eine andere Konzentration lässt sich mit der Kompression eines idealen Gases von einem Druck p_1 auf einen anderen Druck p_2 vergleichen. Dieser Vorgang lässt sich mit folgender Gleichung beschreiben:

$$\Delta G = n \cdot R \cdot T \cdot \ln(p_2/p_1)$$

Bei stark verdünnten Lösungen verhalten sich die gelösten Teilchen wie in einem idealen Gas, so dass man eine ähnliche Gleichung für den Übergang von einer Konzentration c_1 zur anderen Konzentration c_2 formulieren kann:

$$\Delta G = n \cdot R \cdot T \cdot \ln(c_2/c_1)$$

Bei der Betrachtung mittlerer Konzentrationsbereiche sind an Stelle der Konzentrationen die Aktivitäten einzusetzen.

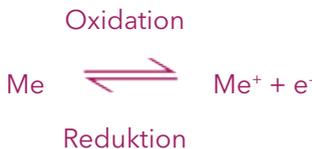
$$\Delta G = n \cdot R \cdot T \cdot \ln(a_2/a_1)$$

Die differentielle Änderung der freien Enthalpie nach der Stoffmenge unter konstantem Druck, konstanter Temperatur und konstanter Konzentration nennt man chemisches Potential. Chemische Reaktionen können nur ablaufen, wenn damit eine Änderung des chemischen Potentials verbunden ist. Absolutwerte der chemischen Potentiale sind unbekannt, somit kann man nur Änderungen zu einem Ausgangszustand betrachten. [2][3][4]

Geht man nun von ungeladenen Teilchen auf Ionen über, kann man dies mit den Vorgängen an einer Elektrode vergleichen. Das Elektrodensystem ist ein Zweiphasensystem (Metall/Lösung), in dem aus dem in die Lösung eintauchenden Metall positive Ionen in Lösung gehen können. Entsprechend der Anzahl in Lösung gegangener Ionen lädt sich das Metall negativ auf. Folge ist ein elektrisches Po-

tential zwischen negativ geladenem Metall und positiver Lösung. Der Lösungsprozess geht solange weiter, bis das elektrische Potential so groß wird, dass sich keine weiteren Metallatome mehr lösen. Genau genommen ist dann ein Gleichgewicht erreicht: Pro Zeiteinheit gehen einerseits genau so viele Metallatome als Ionen in Lösung wie sich andererseits Ionen entladen und wieder als Metallatome abscheiden. Diesem Gleichgewichtszustand entspricht ein Potential ganz bestimmter Spannung, das für das jeweilige Metall und die Ionenkonzentration typisch ist.

Ein Metall, das mit der Lösung seiner eigenen Ionen in Kontakt steht, ist ein Reduktions-/Oxidations-System (kurz „Redox“-System). Die Abgabe von Elektronen durch ein Metallatom entspricht einer Oxidation, die Aufnahme eines Elektrons durch ein Metallion einer Reduktion:



Steht ein Metall mit einer wässrigen Salzlösung in Kontakt, so ist diese Kombination eine „Elektrode“. Die wässrige Salzlösung ist ein „Elektrolyt“. Das Elektrodenmetall ist ein Leiter erster Ordnung, der Elektrolyt ein Leiter zweiter Ordnung. Steht das Metall mit der Lösung seiner eigenen Ionen in Kontakt, bildet sich ein elektrisches Potential (u), die sogenannte „Galvanispannung“.

Elektroden erster Art

Metall, das in die Lösung seines eigenen Salzes taucht, bezeichnet man als Elektrode erster Art. Zum Beispiel ist ein Silberdraht (Ag), der in eine Lösung von Silbernitrat (AgNO_3) taucht, eine typische Elektrode erster Art. Man bezeichnet sie als Ag/AgNO_3 -Elektrode (Abb. 4).

Elektroden zweiter Art

Bei Elektroden zweiter Art taucht ein mit schwer löslichem Metallsalz überzogenes Metall in eine wässrige Lösung, die ein gut lösliches, chemisch inertes Salz mit demselben Anion enthält. Zusätzlich enthält die Lösung als Bodenkörper dasselbe schwerlösliche Metallsalz (Abb. 5).

Zum Beispiel ist ein mit schwerlöslichem AgCl überzogener Ag-Draht, der in eine KCl-Lösung taucht, eine solche Elektrode zweiter Art, die Ag/AgCl/KCl-Elektrode. Das Potential einer Elektrode zweiter Art hängt nicht mehr von der Konzentration der Metallionen, sondern von der Anionenkonzentration bzw. -aktivität (a_{X^-}) in der Lösung ab.

$$u = u_{0(\text{Me/MeX})} - U_N \cdot \lg a_{X^-}$$

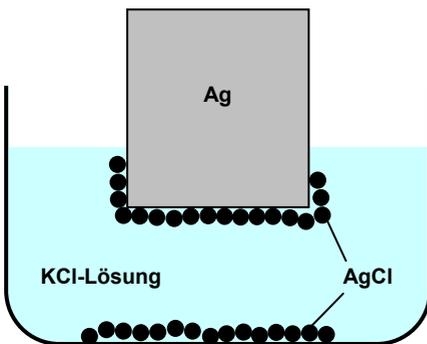


Abb. 5 Elektrode zweiter Art

Mess- und Bezugs Elektroden

Elektroden zweiter Art zeigen in der Regel geringe Polarisierbarkeit. Ihr Potential ist sehr konstant, denn die Anionenkonzentration lässt sich relativ leicht konstant halten. Bei potentiometrischen Messungen werden Elektroden zweiter Art deshalb gerne als „Bezugs Elektroden“ verwendet. Taucht ein Metall dagegen in eine Lösung unbekannter Ionenaktivität, so fungiert diese Anordnung als Messelektrode, wenn man gegen eine Bezugselektrode misst.

Nach einer Kalibrierung mit Lösungen bekannter Ionenaktivität kann dann aus der gemessenen Spannung die unbekannte Aktivität ermittelt werden. In der Regel verwendet man heute für Bezugselektroden das System Silber/Silberchlorid.

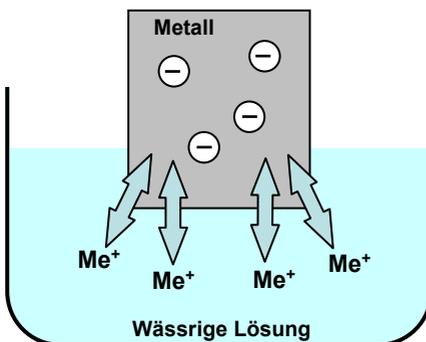
Sie sind nicht nur universell einsetzbar, sondern auch unter gesundheitlichen und ökologischen Aspekten unbedenklich.

Daneben bietet SI Analytics für spezielle Anwendungen Bezugselektroden in den Systemen Quecksilber/Quecksilberchlorid, Quecksilber/Quecksilbersulfat und Iod/Iodid an.

1.4 Nernstsche Gleichung

Nach den in den vorherigen Absätzen erwähnten theoretischen Grundlagen ist es möglich, eine Gleichung aufzustellen, in der der Zusammenhang zwischen den durch die Elektrode gemessenen Potentialen und dem pH-Wert der Lösung in die die Elektrode eintaucht, abgebildet wird. Dies ist die Nernstsche Gleichung.

Betrachtet man eine Galvanische Zelle, in der zwei Metalle in die Elektrolyt-Lösung eintauchen, bilden sich an der Phasengrenze zwei elektrochemische Potentiale aus, welche sich im Gleichgewicht befinden, wenn deren Beträge gleich sind (Abb. 6). Für Redoxsysteme erhält man die Nernstsche Gleichung, nach der man die auftretenden Spannungen einer Elektrode berechnen kann. [2]



Nach Nernst hängt die Galvanispannung von der Konstanten u_0 und den Variablen a_{Me^+} und T ab. U_0 ist das Standardpotential des Metalls, a_{Me^+} die Aktivität der Metallionen und T die absolute Temperatur.

$$u = u_0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln a_{\text{Me}^+}$$

Das Standardpotential u_0 besitzt für jedes Metall einen typischen Wert. Er kann der sog. „Spannungsreihe“ der Metalle entnommen werden. Die gemessene Galvanispannung (u) entspricht dann genau u_0 , wenn die Aktivität der Metallionen in der Lösung 1 mol/l ist (denn $\ln 1 = 0$). Der Ausdruck $(R \cdot T) / (n \cdot F)$ enthält die Gaskonstante (R), die Oxidationszahl bzw. Wertigkeit der Metallionen (n), die Faraday-Konstante (F) und die absolute Temperatur (T) in Kelvin.

Abb. 6 Ausbildung des Redoxpotentials durch Lösen und Abscheiden eines Metalls in der wässrigen Lösung.

Nernstscher Faktor

Für Redoxreaktionen, bei denen pro Atom bzw. Ion eine einzige Ladung ausgetauscht wird ($n = 1$) und bei dem eine Standardtemperatur von 25 °C ($T = 298\text{K}$) herrscht, kann der gesamte Ausdruck zu einer gemeinsamen Konstante zusammengefasst werden. Diese Konstante wird noch mit 2,303 multipliziert, so dass statt $\ln a_{\text{Me}^{+}}$ der dekadische Logarithmus $\lg a_{\text{Me}^{+}}$ steht. Der so entstandene Faktor hat bei 25° C den Wert 59,16mV. Er wird als „Nerstspannung“ (U_{N}) oder besser „Nernstscher Faktor“ bezeichnet. Die Gleichung für das Elektrodenpotential vereinfacht sich dadurch erheblich:

$$u = u_0 + U_{\text{N}} \cdot \lg a_{\text{Me}^{+}}$$

Temperaturabhängigkeit des Elektrodenpotentials

Der Nernstsche Faktor ist keine Konstante, sondern enthält als Multiplikator die absolute Temperatur. Das Elektrodenpotential ändert sich mit dieser Temperaturabhängigkeit von U_{N} . Bezogen auf die Standardtemperatur von 25 °C ist der Nernstsche Faktor bei 0 °C um ca. 8% kleiner und bei 100 °C um ca. 25% größer (Abb. 7).

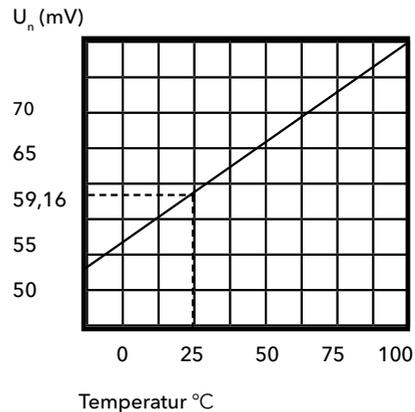


Abb. 7 Temperaturabhängigkeit des Nernstschen Faktors

1.5 Methoden der pH-Messung

Zur Bestimmung des pH-Wertes gibt es potentiometrische und optische Methoden. Die potentiometrischen Methoden beruhen auf der Messung elektrischer Spannungen an pH-sensitiven Elektroden. Bei den optischen Methoden unterscheidet man visuelle und fotometrische Auswertung pH-bedingter Farbänderungen

Optische Methoden

Diese Methoden verwenden pH-Wert-abhängige Farbumschläge bestimmter organischer Farbstoffe, so genannte Farbindikatoren. So schlägt z.B. bei steigendem pH-Wert die Farbe des Methylrots in wässriger Lösung bei pH 4,9 von Rot nach Gelb um. Das Phenolphthalein z.B. verfärbt sich bei pH 9,5 rötlich. Am bekanntesten sind das pH-Indikatorpapier oder die pH-Teststäbchen, welche mit Indikatorlösungen dieser organischen Farbstoffe präpariert werden. Der pH-Wert wird durch visuellen Vergleich ihrer Verfärbung mit einer Farbskala abgeschätzt. Die Genauigkeit reicht jedoch nur zur groben Überprüfung.

Fotometrische pH-Messung

Die Verfärbung der Indikatorfarbstoffe kann auch mittels Durchstrahlung mit Licht und Messen der Extinktion fotometrisch erfasst werden. Diese Methoden bezeichnet man nach Messanordnung und Lichtquelle entweder als kolorimetrische oder spektralfotometrische pH-Messung. Prinzipiell sind so pH-Messungen möglich. Jedoch ist die Methode recht störanfällig und der apparative Aufwand groß.[2]

Nachteile der optischen Methoden

Das Einsatzgebiet der optischen pH-Messung, ob visuell oder fotometrisch, ist sehr begrenzt. Ist die zu messende Lösung trüb oder besitzt Eigenfarbe, werden die Messungen unzuverlässig. Manche Messlösungen enthalten auch chemische Verbindungen, die die Farbindikatoren durch Oxidation oder Reduktion zerstören und so falsche Ergebnisse vortäuschen.

Potentiometrische Bestimmung des pH-Wertes

Diese Methode verwendet das elektrische Potential pH-sensitiver Elektroden als Messsignal. Man unterscheidet dabei Wasserstoff-, Metall- und Glaselektroden. Die Glaselektrode ist der heute allgemein gebräuchliche Sensor. Ohne die Nachteile der optischen Methoden ist sie praktisch universell einsetzbar. Sie ist eine der empfindlichsten und zugleich selektivsten Sensoren überhaupt und besitzt den beispiellos großen Messbereich von 14 Dekaden.

pH-Messung mit der Antimonelektrode

An manchen Metallen gibt es Redoxvorgänge, die direkt von der Wasserstoffionenaktivität der Lösung abhängen. Zum Beispiel kann die von der Wasserstoffionenaktivität abhängige Oxidation bzw. Reduktion des Antimons (Sb) zur pH-Messung dienen.



Das Potential (u) der Antimonelektrode ($\text{Sb}/\text{Sb}_2\text{O}_3$) ist direkt mit dem pH-Wert verknüpft:

$$U = U_{0(\text{Sb})} - U_N \cdot \text{pH}$$

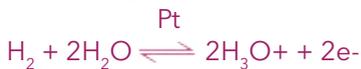
Praktisch wird das Potential der Antimonelektrode gegen das konstante Potential einer Bezugslektrode gemessen. Der einfache lineare Zusammenhang zwischen pH und Messspannung gilt jedoch nur im Bereich zwischen pH 3 und pH 11. [5]

Reduzierende oder oxidierende Bestandteile der Messlösung verfälschen zusätzlich die mit der Antimonelektrode gemessenen pH-Werte.

Man verwendet die Antimonelektrode deshalb nur noch in Sonderfällen, wenn z.B. der Einsatz von Glaselektroden in fluoridhaltigen Lösungen nicht möglich ist. Zu beachten ist, dass bei der Antimonelektrode der Nullpunkt bei ca. pH 1 liegt und heute meist nur noch mit entsprechenden Prozess-Messverstärkern eingesetzt werden kann.

Funktionsprinzip der Wasserstoffelektrode

Taucht ein feines, von Wasserstoffgas umspültes Platinnetz in eine wässrige Lösung, so stellt diese Anordnung eine Elektrode erster Art dar, die so genannte „Wasserstoffelektrode“. Denn einige der Wasserstoffmoleküle geben Elektronen an das Platin ab und gehen als Wasserstoffionen in Lösung:



Es handelt sich bei der Wasserstoffelektrode um eine Elektrode erster Art, deren Potential bei konstantem Wasserstoffdruck (1 bar) allein von der Aktivität der Wasserstoffionen in der Lösung abhängig ist. Am Platin, ein Leiter erster Ordnung, wird das Wasserstoffpotential abgegriffen. Für den eigentlichen Redoxprozess der Wasserstoffelektrode ist das Platin chemisch inert. Es spielt nur eine vermittelnde Rolle: Wasserstoff kann je nach Stromrichtung wie ein Metall abgeschieden oder in Ionen überführt werden.

$$U = U_N \cdot \lg a_{\text{H}^+} = U_N \cdot \text{pH}$$

Einsatzbereich der Wasserstoffelektrode

Theoretisch kann mit der Wasserstoffelektrode der pH-Wert sehr genau bestimmt werden. In der Praxis ist die Arbeit mit der Wasserstoffelektrode jedoch aufwendig und umständlich. Hochreiner Wasserstoff und konstanter Wasserstoffdruck sind Bedingungen, die in der Praxis schwer zu erfüllen sind. Die Wasserstoffelektrode versagt auch, wenn die Lösung Schwermetallionen enthält, die die Platinoberfläche vergiften. Ebenso führen reduzierende oder oxidierende Bestandteile der Messlösung zu unerwünschten Nebenreaktionen und damit zu Messfehlern.

Die Wasserstoffelektrode wird deshalb heute nur noch unter genau definierten Bedingungen zu mehr wissenschaftlichen Zwecken verwendet. Ein ähnlicher Fall ist die sog. Chinhydron-Elektrode. Als Sonderform der Wasserstoffelektrode wird sie heute nur noch selten verwendet.

1.6 Zusammenfassung

Säuren sind nach der Theorie von Brønstedt [6] Stoffe, die zu einer Abspaltung von Wasserstoffionen fähig sind. Bei Basen ist hingegen eine Anlagerung von Wasserstoffionen möglich.

Es wird unterschieden zwischen schwachen und starken Säuren bzw. Basen. Starke Säuren und Basen sind in der Regel fast vollständig dissoziiert, schwache hingegen nur unvollständig. Des Weiteren wird unterschieden zwischen der Stoffmengenkonzentration (alt: Molarität) und der Äquivalentkonzentration (alt: Normalität). Die Stoffmengenkonzentration bedeutet mol pro Liter und in der Definition der Äquivalentkonzentration wird noch die Anzahl freisetzbarer Wasserstoffionen eingerechnet, d.h. Mol/Liter geteilt durch die Anzahl freisetzbarer Wasserstoffionen. [4]

Auf Basis der Nernstschen Gleichung kann das Elektrodenpotential bestimmt werden. Die Messspannung ist die Differenz zweier Elektrodenpotentiale. Ob eine Reaktion ablaufen kann, ist abhängig von den thermodynamischen Voraussetzungen. Der entscheidende Faktor ist die Änderung der freien Enthalpie ΔG .

KAPITEL 2

AUFBAU VON pH-ELEKTRODEN

2.1 Die Glaselektrode

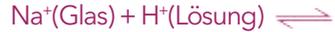
Unter einem Glas versteht man eine amorphe, d.h. ohne Kristallisation erstarrte, beim Erwärmen nur allmählich erweichende unterkühlte Schmelze, deren Atome zwar eine Nahordnung, aber keine gerichtete Fernordnung besitzen. [7]

Je nach Zusammensetzung ändern sich die Eigenschaften des Glases. Das älteste pH-Membranglas ist das McInnes Glas mit der Zusammensetzung Na₂O: CaO: SiO₂ von 22:6:72 Massenanteile. [3]

Die Glasmembran als pH-Sensor

Unter der Einwirkung von Wasser lösen sich aus Glasoberflächen Alkaliionen heraus und die Oxidbrücken des Silikatgerüsts werden durch Aufnahme von H₂O z.T. zu OH⁻ Gruppen. So entsteht eine bis ca. 500 nm dicke „Quellschicht“. Auf Wasserstoffionen wirkt diese Quellschicht wie ein Ionenaustauscher:

Alkaliionen der Quellschicht werden gegen Wasserstoffionen aus dem Wasser ausgetauscht. [3]



Ist die Alkalikonzentration der wässrigen Lösung klein, bildet sich bei bestimmten Glassorten zwischen der Lösung und der Glasoberfläche ein reproduzierbares Gleichgewicht aus, das nur noch von den Wasserstoffionenkonzentrationen in der Lösung und in der Quellschicht abhängt.



Werden zwei Lösungen mit den Wasserstoffionenaktivitäten $a_{1(\text{H}^+)}$ und $a_{2(\text{H}^+)}$ durch eine solche Glasmembran voneinander getrennt, bildet sich auf beiden Seiten der Glasmembran ein Oberflächenpotential aus.

Beide Membranoberflächen stehen in elektrischem Kontakt zueinander, denn aufgrund seiner Ionenstruktur ist Glas ein Leiter zweiter Ordnung. Es bildet sich ein Gesamtpotential der Membran, das entsprechend der Nernstschen Gleichung beschrieben werden kann.

Dieses Potential ist zu der Differenz der logarithmischen Wasserstoffionenaktivitäten direkt proportional. Wird die Wasserstoffionenaktivität auf einer Membranseite geändert, stellt sich ein neues Gleichgewicht zwischen Quellschicht und Lösung ein und damit ein neues Potential. Die Einstellung des neuen Gleichgewichts dauert nur wenige Sekunden.

Die Gesamteinstellzeit für die Messung des geänderten Potentials hängt jedoch nicht nur von der Quellschicht, sondern u.a. auch vom Widerstand der Messlösung und der Elektronik des Messgeräts ab. Zur Messung dieses Membranpotentials wird in jede der beiden Lösungen eine Elektrode zweiter Art als Ableitelektrode eingebracht. Wenn die Potentiale der beiden Ableitelektroden völlig gleich sind, heben sie sich auf und die gemessene Spannung (U) entspricht nur noch dem Gesamtpotential der Glasmembran.

$$U = U_N \cdot \lg \frac{a_{1(\text{H}^+)}}{a_{2(\text{H}^+)}} =$$

$$U_N \cdot (\lg a_{1(\text{H}^+)} - \lg a_{2(\text{H}^+)})$$

Aufbau der Glaselektrode

Die Abhängigkeit des Potentials der Glasmembran von der Wasserstoffionenaktivität wird bei der „Glaselektrode“ genutzt. Am Ende eines Glasrohrs ist eine Glasmembran als pH-Sensor angeschmolzen. Diese Membran ist mit Pufferlösung bekannter pH-Wertes gefüllt. In diese Pufferlösung, die gleichzeitig einen Elektrolyten (meist KCl) enthält, taucht die Ableitelektrode ein. Zur pH-Messung wird die Potentialdifferenz zwischen innerer und äußerer Oberfläche der Glasmembran genutzt (s. Abb. 8).

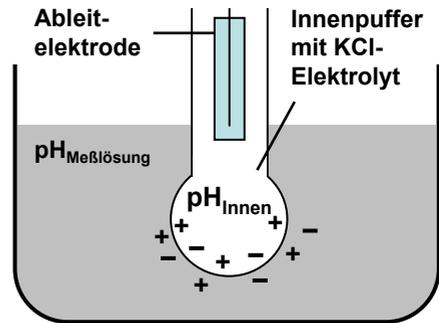
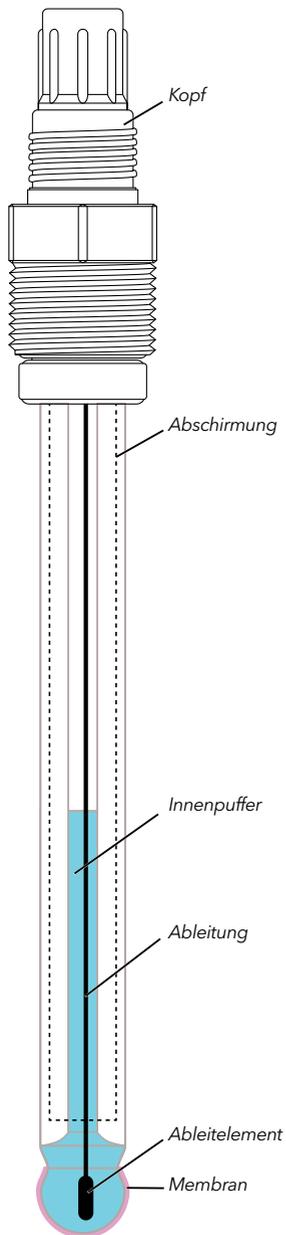


Abb. 8 Prinzipieller Aufbau der Glaselektrode



Dieses Potential der Glaselektrode (u) ist direkt proportional zur pH-Differenz zwischen Innenpuffer und Messlösung:

$$u = U_N \cdot (\text{pH}_{\text{Innen}} - \text{pH}_{\text{Messlösung}})$$

Die Abbildung 9 zeigt den Querschnitt durch eine typische Glaselektrode. An der Spitze des inneren Glasrohrs aus chemisch inertem, hochohmigem Glas befindet sich die Kugelmembran aus einer speziellen pH sensitiven Glassorte. Innenrohr und Kugel enthalten den Innenpuffer, z.B. eine 3,0 molare, auf pH 7 gepufferte KCl-Lösung, die gleichzeitig als Elektrolyt des Ableitensystems dient. Das Ableitensystem besteht im abgebildeten Fall aus Ag/AgCl. Die elektrische Verbindung zum Steckkopf besteht aus Metalldraht. Das Innenrohr ist von einer Metallfolie umgeben, die als Abschirmung gegen elektrische Streufelder wirkt. Diese Abschirmung ist über den Steckkopf mit der Abschirmung der Messleitung verbunden. Der äußere Mantel der Elektrode besteht aus chemisch inertem Glasrohr.

Abb. 9 Querschnittszeichnung einer Glaselektrode

Membranglas und pH-Bereich

Die Membran moderner Glaselektroden besteht aus hochentwickeltem Lithium-Silikat-Glas. Verglichen mit herkömmlichen Natriumgläsern besitzt es geringere Alkalifehler und bessere Alterungsbeständigkeit aufgrund besserer chemischer Beständigkeit. [3]

Elektroden, die bei jeder Temperatur für den gesamten pH-Bereich gleich gut geeignet sind, gibt es jedoch nicht. Das Membranglas der Glaselektroden ist entweder mehr auf den sauren oder mehr auf den basischen Bereich optimiert, was sehr stark von der Temperatur abhängt.

Daneben spielt die Korrosionsbeständigkeit des Membranglases eine wichtige Rolle. Denn wie alle Gläser korrodieren unter bestimmten Bedingungen auch die Membranen der Glaselektroden. Im basischen Bereich z.B. wächst die Zerstörung der Quellschicht mit steigender Temperatur sehr schnell. Im sauren Bereich greifen fluoridhaltige Lösungen bereits ab pH 6 die Glasmembran zunehmend an.

Bei höheren Temperaturen wird der Fluoridangriff noch beschleunigt. Sehr aggressiv wirken auch höhere Phosphationenkonzentrationen in Verbindung mit hohen Temperaturen.

Membranwiderstand und Temperaturbereich

Bei einem Kugeldurchmesser von ca. 10 mm beträgt die Wandstärke der Kugelmembran ca. 0,5 bis 1,0 mm. Ihr Nennwiderstand liegt bei 100 bis 400 M Ω bei 25 °C. Der Widerstand erhöht sich mit fallender Temperatur, deswegen ist bei Messungen mit niedrigem Nennwiderstand bei 0 °C auf Membrangläser zu achten.

Membranglasart und -form

SI Analytics bietet Glaselektroden mit drei verschiedenen Membranglastypen an. So ist in praktisch jedem Temperatur- und pH-Bereich eine genaue Messung möglich.

Das Glas vom Typ **A** ist bei normalen Temperaturen über praktisch den gesamten pH-Bereich und für fast jedes Messgut geeignet.

Das auf den basischen Bereich bei höheren Temperaturen optimierte Membranglas vom Typ **H** hat einen wesentlich geringeren Alkalifehler (d.h. Na^+ -Fehler) und ist für Temperaturen bis $+140\text{ }^\circ\text{C}$ geeignet. Man verwendet es vor allem im basischen Bereich bei höherem Gehalt an Natrium- und Lithiumionen bzw. bei Hochtemperaturmessungen.

Das Membranglas vom Typ **S** verträgt große Temperatursprünge und zeigt in heißen alkalischen Lösungen sehr konstante Messwerte bei schneller Einstellzeit.

***H** Optimiert auf basischen Bereich und höhere Temperaturen bis $140\text{ }^\circ\text{C}$, präzise auch im sehr alkalischen Bereich.*

***S** Verträgt hohe Temperatursprünge, wie z.B. beim Sterilisieren; in heißen alkalischen Lösungen sehr konstante Messwerte bei schneller Einstellzeit.*

***A** Kurze Ansprechzeit in Trink-, Brauch-, Abwasser und für allgemeine Anwendung*

Um eine optimale Benetzung der Glasmembran mit der Probe zu gewährleisten, muss die Membranform auf die Anwendung optimal angepasst werden. So ist beispielsweise eine pH-Messung einer Oberfläche nicht mit einer Kugelmembran durchzuführen, sondern es muss eine Flachmembran benutzt werden.

Unterschiedliche Membranformen finden sie mit ihren Eigenschaften in Abb. 10 abgebildet.

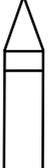
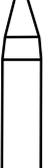
	Form	EIGENSCHAFTEN / ANWENDUNG
	Kugel	sehr gute gleichbleibende Qualität, niedriger Widerstand durch große Oberfläche, für allgemeine Anwendungen
	Kalotte	höherer Widerstand, stoßfest, leicht zu reinigen und daher für Messstellen mit automatischer Reinigungseinrichtung geeignet
	Flach	höherer Widerstand, stoßfest, leicht zu reinigen, vorwiegend für pH-Messung an Oberflächen
	Zylinder	höherer Widerstand, stoßfest, für allgemeine Anwendung, speziell bei Fermentelektroden üblich
	Speer	höherer Widerstand, stoßfest, zum Einstich in halbfeste Medien und für Messstellen mit automatischer Ultraschall-Reinigung geeignet
	Konus	robust, glatt, leicht zu reinigen, universell einsetzbar

Abb. 10 Membranformen

Innenpuffer

Die heute hergestellten Glaselektroden besitzen meist einen Innenpuffer bei pH 7. Für Sonderfälle gibt es Elektroden mit Innenpuffern bei anderen pH-Werten, z.B. 4,60 um bei Proben, die häufig pH 7 haben einen Kurzschluss schnell festzustellen. Auf den genauen pH-Zahlenwert des Innenpuffers kommt es ohnehin nicht an, z.B. ist pH 6,86 nicht schlechter als pH 7,00. Solche Unterschiede lassen sich durch die Kalibrierung ohne weiteres kompensieren. Wichtig sind die Langzeitstabilität und vor allem die Konstanz dieses pH-Werts bei allen Temperaturen des vorgesehenen Messbereichs.

Auch diesbezüglich erfüllen die Elektroden von SI Analytics hohe Anforderungen. Bei Temperaturen unter 0 °C sind die normalen Innenpuffer untauglich, denn ab 0 °C beginnt der Elektrolyt zu gefrieren. Man verwendet für solche Zwecke Elektroden mit Innenpuffern, die einen „Frostschutz“-Zusatz wie z.B. Glycerin enthalten.

2.2 Die Bezugs elektrode Messketten

Das Potential einer einzelnen Elektrode lässt sich nicht messen. Gemessen werden kann nur eine Spannung als die Differenz zweier Elektrodenpotentiale in einem geschlossenen Stromkreis. Wenn zum Beispiel zwei Elektroden aus demselben Metall in verschiedenen konzentrierte Lösungen eines ihrer Salze eintauchen, kann die Spannung zwischen diesen beiden Redoxelektroden gemessen werden. Man schaltet einfach das Messgerät zwischen die Elektroden. Zwei solche miteinander kombinierten Elektroden bezeichnet man als „Elektrodenkette“ oder als „Messkette“, wenn sie zum Messen von Potentialen dient.

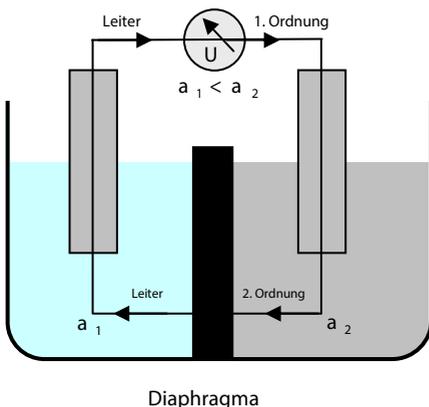
Stromkreis in der Messkette

Der äußere Stromkreis entspricht einem Leiter erster Ordnung, denn er besteht aus Elektrodenmetall, Verbindungskabel und Messgerät - alles Ohmsche Leiter. Der innere Stromkreis entspricht einem Leiter zweiter Ordnung, er besteht aus den Elektrolyten der Messlösung und dem Diaphragma - alles Ionenleiter.

Die vom Voltmeter gemessene Spannung ergibt sich aus der Differenz der beiden Elektrodenpotentiale. Haben im abgebildeten Beispiel (Abb. 11) beide Lösungen die gleiche Konzentration, ist die Spannung der Elektrodenkette null ($U = u_1 - u_2 = 0$).

Haben beide Lösungen jedoch unterschiedliche Konzentrationen bzw. Aktivitäten a_1 und a_2 , so gehen in der verdünneren Lösung Metallatome in Lösung, während sich in der konzentrierteren Lösung Metallionen abscheiden. Es fließen also über das Messgerät Elektronen von der Elektrode niedriger Konzentration zur Elektrode höherer Konzentration. Die Spannung einer solchen Konzentrationskette lässt sich entsprechend der Nernstschen Gleichung formulieren:

$$U = U_N \cdot \lg a_1/a_2$$



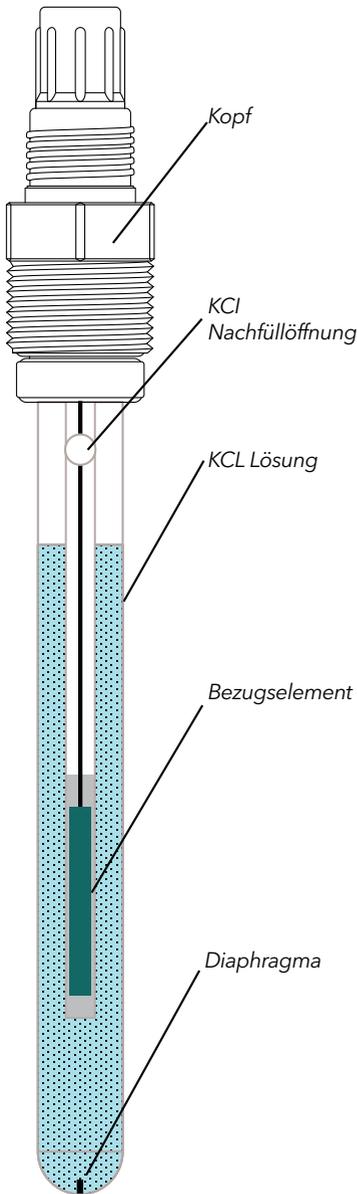
pH-Messkette

Zum Messen des pH-Wertes benötigt man eine Kette aus einer Glaselektrode (= Messelektrode) und einer Bezugslektrode. Die Bezugslektrode steht über ein Diaphragma mit der Messlösung in elektrischem Kontakt, so dass sich der Stromkreis über die Messlösung schließt.

Aufbau der Bezugslektrode

Die Bezugslektrode ist eine Elektrode zweiter Art. Im Normalfall taucht ein Ag/AgCl-System in einen Elektrolyten aus konzentrierter KCl-Lösung (3,0 mol/l). Das Diaphragma stellt den elektrischen Kontakt mit der Messlösung her. Es ist nur wenig durchlässig, damit der Elektrolyt nicht zu schnell ausläuft im Falle eines Flüssigelektrolyten. Die Abbildung 12 zeigt eine schematische Zeichnung einer typischen Bezugslektrode.

Abb. 11 Stromkreis in der Messkette



Ableitsysteme

Für die Ableitsysteme der Glaselektrode und der Bezugs- oder Referenzelektrode ist heute vor allem ein Typ gebräuchlich: Silber/Silberchlorid ($\text{Ag}/\text{AgCl}/3,0 \text{ m KCl}$). Ganz selten wird noch Kalomel eingesetzt. Thallium wird aufgrund der Giftigkeit des Thalliums nicht mehr produziert. Als neues Ableitsystem wurde das Iod/Iodid System entwickelt. Dieses System kombiniert den Vorteil der Silberionenfreiheit mit dem geringen Temperaturgang des Redoxpotentials. Damit steht dann ein neues Referenzsystem für potentiometrische Messketten zur Verfügung.

Silber/Silberchloridsystem

Das Silber/Silberchloridsystem ist heute das universell eingesetzte Ableitsystem. Da Silber für den Menschen ungiftig ist, können Ag/AgCl -Elektroden auch in der Medizin und in der Lebensmitteltechnologie eingesetzt werden, wo die giftigen Quecksilber- und Thallium-Systeme nicht verwendet werden dürfen!

Abb. 12 Querschnittszeichnung einer Bezugs- oder Ableitungs-Elektrode

Die Entsorgung ist bei Ag/AgCl unkritischer als bei den „Giften“ Thalium und Quecksilber. Ag/AgCl besitzt bezüglich der Temperatur einen großen Einsatzbereich (bis 140 °C) und ist deshalb z.B. auch für sterilisierbare Elektroden geeignet. Die Empfindlichkeit der Ag/AgCl - Elektrode gegen Komplexbildner kann z.B. durch Elektrolytschlüssel oder Doppelelektrolytelektroden kompensiert werden.

Kalomelsystem

Das Kalomelsystem $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ist historisch gesehen das am längsten eingesetzte Ableitsystem. Heute wird es jedoch nicht nur wegen der Giftigkeit des Quecksilbers nur noch in Ausnahmefällen verwendet. Denn der zulässige Temperaturbereich beim Einsatz von Kalomel ist relativ eng, und bei höheren Temperaturen als 60 °C beginnt sich das Hg_2Cl_2 zu zersetzen.

Kalomel zeigt eine starke Temperaturhysterese, d.h. bei schnellem Temperaturwechsel dauert es relativ lang, bis die Elektrode wieder den ursprünglichen Potentialwert erreicht. Auch die Beständigkeit gegenüber Komplexbildnern (Cyanide, Rhodanide, organische Komplexbildner) in der Messlösung ist gering.

Bei Ausschluss dieser Störungen und bei Raumtemperatur zeigt das Kalomelsystem bei KCl-Sättigung nach wie vor das stabilste Potential. Heute setzt man das Kalomel-System nur noch für wissenschaftliche Zwecke ein.

Iod/Iodid

Das Redoxpaar Iod/Iodid weist gegenüber anderen Systemen wichtige Vorteile auf, nämlich geringe Temperaturabhängigkeit, schnellstes Ansprechverhalten und Freiheit von kontaminierenden Metall-Ionen. Das System Iod/Iodid bietet aber noch eine weitere interessante Besonderheit gegenüber anderen Redoxsystemen wie Silber/Silberchlorid oder Quecksilber/Kalomel. Die Temperaturabhängigkeit, genauer gesagt der Temperaturkoeffizient dieses Bezugssystems ist nahe Null. [3]

Mit den Vorteilen der Silberionenfreiheit und dem geringen Temperaturgang des Redoxpotentials steht damit ein Referenzsystem für potentiometrische Messketten zur Verfügung. Es bietet gerade bei wechselnden Temperaturen und durch das Fehlen von Silberionen und anderen eventuell störenden Metallionen eine gute Alternative.

Elektrolyt

Der Bezugs elektrolyt sollte eine gute elektrische Leitfähigkeit besitzen, chemisch neutral sein, nicht mit der Messlösung reagieren, und seine Ionen sollten möglichst gleiche Beweglichkeit besitzen, da es sonst durch unterschiedlich schnelle Diffusionsgeschwindigkeit der verschiedenen Ionensorten zu einem Störpotential, dem Diffusionspotential, kommen kann.

Kaliumchlorid (KCl) erfüllt diese Anforderungen. Da bei hohen Elektrolytkonzentrationen das Temperaturverhalten der Elektroden dem Idealfall am nächsten kommt, werden konzentrierte KCl-Lösungen eingesetzt. [3]

Beim $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ -System besteht der Elektrolyt normalerweise aus gesättigter und beim Ti/TiCl -System aus 3,5 m KCl-Lösung. Für die Ag/AgCl -Elektrode wird normalerweise 3 m KCl-Lösung verwendet. Für Messungen bei tiefen Temperaturen werden Elektrolyte geringerer KCl-Konzentration mit Glycerinzusatz angewendet. Für genaue pH-Messungen ist es nicht nur wichtig, dass das Ableit- und das Bezugssystem, sondern auch deren Elektrolytkonzentration identisch sind.

Sind nämlich die KCl-Konzentrationen in der Bezugs elektrode und in der Messelektrode verschieden, entsteht ein zusätzliches Potential. Dieses Potential besitzt eine Temperaturabhängigkeit, die bei Raumtemperaturkalibrierung und Messung, bei davon stark abweichender Temperatur, nicht kompensierbar ist. Die Konzentration des Bezugs elektrolyten ändert sich im Laufe der Zeit durch Eindiffundieren von Wasser und Verdunsten. Dieser Effekt kann, wenn die Änderungen gering sind und bei normalen Temperaturen gemessen wird, durch die Kalibrierung ausgeglichen werden.

Bei größeren Konzentrationsänderungen empfiehlt sich bei großen Ansprüchen an die Messgenauigkeit unter Umständen ein Elektrolytwechsel.

Gelförmige und Polymer-Elektrolyte

Die Verwendung gelförmiger oder polymerer Elektrolyte hat den Vorteil, dass bei der Lagerung kein Elektrolyt auslaufen kann und auch beim Einsatz praktisch kein Elektrolytverlust auftritt.

Da kein Diaphragma im klassischen Sinne mehr nötig ist, sondern die Festkörpergrenzfläche als „Diaphragma“ wirkt, sind Elektroden mit Polymer-Elektrolyt und KPG-Diaphragma u.U. weniger anfällig für Verschmutzungen.

Diese Eigenschaften machen Elektroden mit Polymer-Elektrolyt weitgehend wartungsfrei. Die Polymer-Elektrolyte, wie das von SI Analytics entwickelte REFERID® und DURALID® haben den Vorteil hoher Druck- und Druckwechselbeständigkeit.

Der Unterschied zwischen dem DURALID®- und dem REFERID®-System besteht darin, dass das REFERID®-System eine sichtbare KCl-Reserve enthält. Das DURALID®-System enthält im Gel fein dispergiertes, festes KCl.

Dies macht den Einsatz ohne spezielle Druckkompensation möglich. Nachteil der gelförmigen und polymeren Elektrolyte ist die geringere Temperatur- und Temperaturwechselbeständigkeit, die deren Einsatzbereich einschränken kann. Dazu kommt, dass die geringe bzw. verschwindend kleine Ausflussrate in stark saurem und basischem, aber auch in ionenarmem Messgut zu Diffusionspotentialen (vgl. Kapitel 3.1) und damit zu Messfehlern führen kann.

Andererseits hat der Polymer-Elektrolyt durch das Wegfallen einer klassischen Ausflussrate auch Vorteile. Durch die stark eingeschränkte „Beweglichkeit“ aller Ionen, kommt es am „Diaphragma“ zu keinen Silberausfällungen mehr, und auch die Eindiffusion von Fremdionen („Elektronengiften“) ist praktisch unmöglich geworden.

Unterm Strich heißt dies, dass sich Elektroden mit gelförmigem oder polymerem Elektrolyt für eine ganze Reihe genau definierter Einsatzbereiche bestens empfehlen. Dagegen sind Elektroden mit flüssigem Elektrolyt aufwendiger im Handling, bieten jedoch in vielen Fällen größere Messsicherheit.

Diaphragmentypen

Von größter Wichtigkeit für die Messgenauigkeit der pH-Messkette ist das Diaphragma der Bezugselektrode. Diffusionsspannungen am Diaphragma sind ein häufiger Messfehler. Um diesen klein zu halten, muss das Diaphragma einen relativ großen und konstanten KCl-Ausfluss garantieren. Sein elektrischer Widerstand soll möglichst gering und es muss chemisch inert sein. Nach diesen Kriterien wird bei Flüssig-Elektrolyten zu entscheiden sein, ob Keramik-, Schliff-, Kunststoff-, oder Platindaphragma den Bedingungen der Messung am besten genügt. Abbildung 13 (siehe Seite 37) zeigt eine Übersicht über die unterschiedlichen Diaphragmen und ihren Eigenschaften.

Keramikdiaphragma

Das Keramikdiaphragma nutzt die Porosität unglasierter Keramik. Seine KCl-Ausflussrate beträgt ca. 0,2 ml / 24 h ($p = 1$ m Wassersäule). Sein elektrischer Widerstand ist mit ca. 1 k Ω relativ groß. In Messlösungen mit großer Ionenstärke ist das Konzentrationsgefälle am Diaphragma sehr groß, weshalb es sehr leicht zur Bildung von Diffusionspotentialen kommt.

Bei geringer Ionenstärke wird eventuell der Messgutwiderstand für genaue Messungen zu hoch. Beide Effekte werden durch geringe Ausflussraten begünstigt, deshalb ist das Keramikdiaphragma in solchen Fällen wenig geeignet. Wegen der hohen Verstopfungsgefahr seiner Poren eignet es sich auch nicht für Lösungen, die Schwebstoffe enthalten. Lediglich in Messlösungen, die oxidierende Stoffe enthalten, ist es dem Platindaphragma eindeutig überlegen.

Schliffdiaphragma

Das Schliffdiaphragma arbeitet mit dem feinen Spalt des ungefetteten Glasschliffs als Austrittsöffnung für den Elektrolyten. Die Ausflussrate liegt bei 3 ml / 24 h ($p = 1$ m Wassersäule) und mehr. Sein elektrischer Widerstand ist mit ca. 0,1 k Ω sehr gering. Es ist gut geeignet für Messungen in verschmutzten Lösungen, da es einfach zu reinigen ist. Aufgrund der hohen Ausflussrate eignet es sich auch für ionenstarke und ionenschwache Lösungen. Der Schliffspalt muss bei Versionen ohne Schraubung sozusagen mit der Hand justiert werden, um eine konstante Ausflussrate einzustellen.

Kunststoffdiaphragma

Für spezielle Anwendungsfälle gibt es auch Diaphragmen aus Kunststofffasern. Zum Beispiel haben Einstabmessketten mit Kunststoffschacht oft Diaphragmen aus Nylonfasern um eine Verschmutzung des Verbindungsloches zu vermeiden. Für Prozessmessungen in fluoridhaltigen Lösungen werden Elektrolytschlüssel mit Diaphragmen aus PTFE verwendet.

Platindiaphragma

Das Platindiaphragma ist eine SI Analytics-Entwicklung. Es besteht aus feinen, verzwirnten Platindrähten, zwischen denen der Elektrolyt in genau definierten Kanälen ausfließt. Das Platindiaphragma verstopft deshalb nicht so leicht und zeigt einen sehr konstanten Ausfluss. Mit ca. 1 ml / 24 h ($p = 1\text{ m}$ Wassersäule) und ca. 0,5 k Ω elektrischem Widerstand hat es Vorteile gegenüber dem Keramikdiaphragma. Es ist jedoch empfindlicher gegen mechanische Beanspruchung. Auch für stark oxidierende oder reduzierende Lösungen ist es wegen des Auftretens von Störpotentialen weniger optimal.

KPG- oder Ringspaltdiaphragma

Bei Festkörperelektroden wird ein herkömmliches Diaphragma überflüssig, da die Festkörperoberfläche als Grenzfläche dient. Bei Einstabmessketten wird dies in der Form des „KPG-Diaphragmas“ ausgenutzt. Es besteht aus einer zwischen Membran und Außenrohr um den Sensor gezogenen, ringförmigen Grenzfläche. Durch die relativ große Grenzfläche Elektrolyt/Messgut und ihren kleinen Abstand zum Sensor wird ein relativ geringer Widerstand erreicht. Die ringförmige Anordnung um den Sensor schließt geometrisch bedingte Störeffekte aus.

	Typ	Widerstand	Ausfluss	Anwendungseigenschaften
	Keramik	1 k	0,2 ml/d	<ul style="list-style-type: none"> + allgemeine Anwendungen, robust, billig - zerkülfete Hohlräume sind Haftstellen für Ablagerungen und chemische Reaktionen, neigen zu Verschmutzung/Verstopfung
	Platin	0,5 k	1 ml/d	<ul style="list-style-type: none"> + universal, schnelle Einstellung, konstant, verschmutzungsunempfindlich, saubere definierte Ausflußkanäle, weniger Diffusionsspannungen - nur chemisch reinigen, nicht mechanisch
	Schliff	0,2 k	3 ml/d	<ul style="list-style-type: none"> + Emulsion, Pasten, Reinwasser, leichtes Reinigen - Ausflußabweichungen durch unterschiedl. Aufsetzen; Schliffösen bei Innenüberdruck, filigran
	Ringspalt	0,1 k	entfällt	<ul style="list-style-type: none"> + Ringspalt symmetrisch, leichte Handhabung, verschmutzungsunempfindlich - Probe kann in Bezugssystem gelangen, keine Reinigung des Bezugssystems möglich
	Faser	1 k	entfällt	<ul style="list-style-type: none"> + schnelle Einstellung, leichte Handhabung - Probe kann in Bezugssystem gelangen, keine Reinigung des Bezugssystems möglich

Abb. 13 Diaphragmentypen

2.3 Kombinierte Messketten

Einstabmesskette

Das Ableitsystem der Glaselektrode und das Bezugselktroden-System müssen aufeinander abgestimmt sein. Es liegt nahe, Messelektrode und Bezugselktrode zu einer gemeinsamen Elektrode („Einstabmesskette“) zu kombinieren. Dadurch ist der Platzbedarf beim Messen wesentlich geringer. Die Abbildung 14 zeigt eine schematische Zeichnung einer typischen Einstabmesskette.

Die Glaselektrode der Einstabmesskette benötigt nun keine metallische Abschirmung mehr, da der niederohmige Elektrolyt der Bezugselktrode das Innenrohr mit der Glaselektrode als Mantel umgibt. Das Ag/AgCl-System eignet sich für alle pH Einsatzbereiche und bis zu Temperaturen von 140 °C. Immer häufiger wird als Ableitsystem Silamid® von SI Analytics eingesetzt. Silamid ist ein mit Silber beschichtetes Glasrohr, welches zur Hälfte mit Silberchlorid gefüllt wird. Über einen Faserdocht besteht die Verbindung zum Referenzelektrolyt.

Silamid® ist somit ein Doppeldiaphragmasystem, das für geringere Messfehler durch Störströme, sowie eine stabilere Messwertanzeige unter kritischen Bedingungen sorgt. Lange Diffusionsstrecken machen ein zusätzliches Schwermetall als Silberionensperre überflüssig.

Messketten mit Elektrolytschlüssel

Bei Messungen in Lösungen, die das Bezugselktroden-system angreifen oder vergiften können, misst man mit einem so genannten Elektrolytschlüssel. Das heißt, die Bezugselktrode taucht nicht in die Messlösung, sondern in ein Gefäß mit Elektrolytlösung, die über ein weiteres Diaphragma mit der Messlösung in Kontakt steht. Wird der Elektrolyt im Elektrolytschlüssel öfter gewechselt, ist keine Störung der Bezugselktrode zu befürchten. Für Spezialfälle gibt es Bezugselktroden mit integriertem Elektrolytschlüssel, so genannte „Doppel-Elektrolyt“-Elektroden.

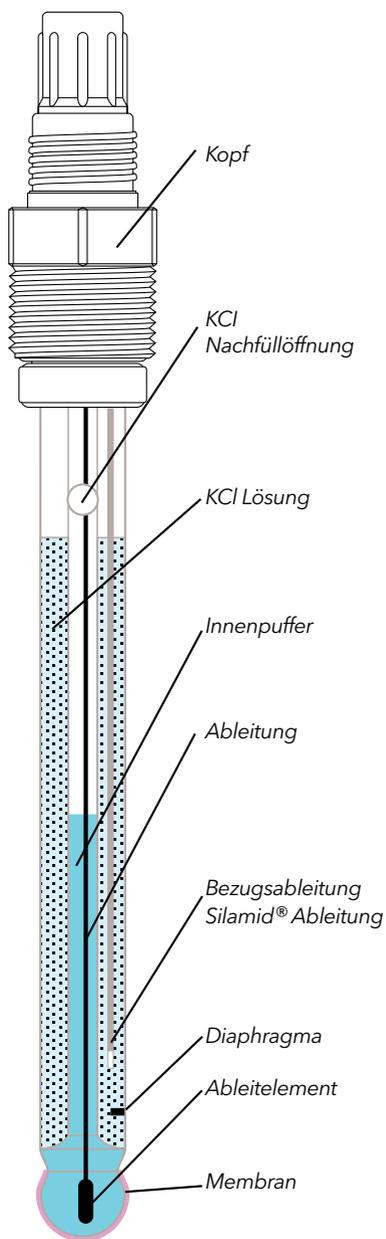


Abb. 14 Querschnittszeichnung einer Einstabmesskette

2.4 Zusammenfassung

Hauptbestandteile einer Einstabmesskette sind die pH-sensitive Membran, die Bezugselektrode (Referenzsystem) und das Diaphragma. Alle Komponenten müssen optimal auf die Anwendung angepasst werden. So ist z.B. eine Messung in der in das Medium eingestochen werden muss nicht mit einer Elektrode mit Kugelmembran durchzuführen. In diesem Fall muss es eine Speermembran sein.

Die Verwendung der unterschiedlichen Diaphragmen ist auf das Einsatzgebiet abzustimmen. Mitentscheidend für gute und reproduzierbare Messwerte ist die Auswahl des richtigen Diaphragmas für die entsprechende Anwendung. Ein Platindiaphragma ist in der Regel universell einsetzbar. Ein Schliffdiaphragma ist gut für den Einsatz in Suspensionen und in Lösungen hoher und geringer Ionenstärke. Durch die geringe Ausflussrate beim Keramikdiaphragma ist eine Kontamination schnell möglich, weswegen es nur in unkritischen Anwendungen eingesetzt werden sollte. Die äußere Schicht des Membranglases quillt in der Lösung auf und aus der Mess-

lösung können H^+ -Ionen in die Quellschicht eindringen. Natriumionen werden aufgrund der höheren Affinität der H^+ -Ionen zu endständigen Silkatgruppen in einer Art Ionenaustausch verdrängt. Die Natriumionen können in die Quellschicht eindringen, aber die H^+ -Ionen können aus der Quellschicht nicht zu den negativen Ladungen der Silkate vordringen. Dadurch baut sich ein Potential an der Grenzfläche Glas-Lösung auf. Die Differenz des Potentials des Glases gegenüber dem Innenelektrolyt wird gemessen. Die Differenz ist proportional zu dem pH-Wert der Lösung und kann gegen das stabile Potential einer Bezugselektrode gemessen werden.

In Glas- und Bezugselektroden werden zur Ableitung des Signals Systeme aus einem Metall und seinem Salz eingesetzt.

Ein gängiges System ist heute $Ag/AgCl$, das in einem speziellen Aufbau von SI Analytics als Silamid® vermarktet wird.

KAPITEL 3

POTENTIOMETRIE DER pH-ELEKTRODE

3.1 Potentiale der pH-Messkette

Die Spannung einer pH-Messkette (U) setzt sich aus sechs einzelnen Potentialen zusammen (vgl. Abb. 15):

- dem Potential am Ableitsystem der Glaselektrode (u_1),
- dem Potential an der Membraninnenseite (u_2),
- dem Asymmetriepotential der Glasmembran (u_3),
- dem Potential an der Membranaußenseite (u_4),
- dem Diffusionspotential am Diaphragma (u_5)
- und dem Potential des Referenzelements der Bezugselektrode (u_6).

$$U = u_1 + u_2 + u_3 + u_4 + u_5 + u_6$$

Um das für die Bestimmung des pH-Werts erwünschte Membranpotential ($u_2 + u_4$) zu bestimmen, werden die anderen Potentiale (u_1, u_3, u_5, u_6) zwangsläufig mitgemessen.

Gelingt es, diese Potentiale konstant zu halten, können sie bei der Messung durch die Kalibration ohne weiteres elektrisch kompensiert werden.

Da u_1, u_3, u_5 und u_6 jedoch von der Temperatur, der Elektrolytkonzentration bzw. vom pH-Wert selbst abhängig sind, können sie unter Umständen zu „Störpotentialen“ werden. Zuverlässige Elektroden sind so aufgebaut, dass diese Potentiale sehr klein sind. Eventuelle Schwankungen der Potentiale fallen deshalb kaum mehr ins Gewicht. Ordnungsgemäße Pflege und Kalibrierung der Messketten vorausgesetzt, werden die Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der pH-Messung praktisch nicht beeinträchtigt.

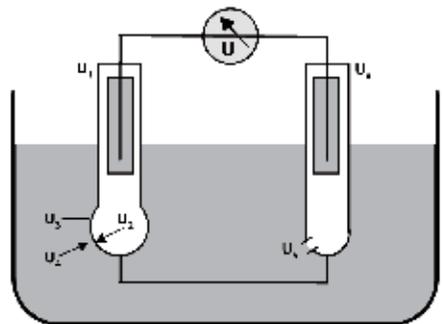


Abb. 15 Potentiale der Messkette

Asymmetriepotential

Die Ursache des Asymmetriepotentials (u_3) ist die Ungleichheit der beiden Glasmembranoberflächen. Weder ihre Fläche, ihre Form noch ihr Quellzustand sind jemals völlig identisch. Selbst wenn der pH-Wert auf beiden Seiten der Membran völlig gleich ist, ist das Gesamtpotential an der Membran nie exakt Null. Stammen die Elektroden jedoch aus eng tolerierter Fertigung und besitzen sie eine gut ausgebildete Quellschicht, beträgt das Asymmetriepotential nur wenige mV. Das entspricht einer Abweichung von einigen hundertstel pH-Einheiten, was prinzipiell durch die Kalibrierung der Elektrode berücksichtigt werden kann.

Diffusionspotential

Schwierigkeiten kann eventuell das Diffusionspotential (u_3) bereiten [3]. Dieses ist Ergebnis unterschiedlich schneller Diffusionsgeschwindigkeiten verschiedener Ionensorten. Grenzt z.B. eine Salzsäurelösung an eine Schicht mit reinem Wasser, wandern die H^+ - und Cl^- -Ionen unterschiedlich schnell in das reine Wasser. Die H^+ -Ionen diffundieren dabei wesentlich schneller als die Cl^- -Ionen.

So entsteht eine Auftrennung von positiver und negativer Ladung, also ein elektrisches Potential. Bei anderen Ionensorten z.B. zwischen K^+ - und Cl^- -Ionen, sind die Unterschiede in der Diffusionsgeschwindigkeit gering, und es bildet sich deshalb ein wesentlich kleineres Diffusionspotential aus.

Auch am Diaphragma der Bezugselektrode befindet sich eine Grenzfläche zwischen Lösungen verschiedener Ionenkonzentrationen. In der Regel fließt bei Elektroden mit Flüssigelektrolyt jedoch durch den Überdruck ständig etwas KCl-Elektrolyt durch das Diaphragma in die Messlösung.

Die Ionen der Messlösung können also nur gegen diesen KCl-Fluss diffundieren. Da sich der Elektrolyt durch den Ausfluss im Diaphragma ständig erneuert, kann sich in ihm kein größeres Diffusionspotential der Messlösungen ausbilden.

Unmittelbar vor dem Diaphragma diffundieren die K^+ - und Cl^- -Ionen des ausfließenden Bezugs elektrolyten zwischen die Ionen der Messlösung und schließen deren Diffusionspotential sozusagen kurz.

Ist die Messlösung z.B. Salzsäure, wird das Diffusionspotential durch den KCl-Ausfluss stark gesenkt. Die gegenläufige Diffusion der ebenfalls positiv geladenen K^+ -Ionen kompensiert weitgehend die schnellere Diffusion der H^+ -Ionen. Probleme gibt es, wenn z.B. bei einem verstopften Diaphragma der KCl-Ausfluss zu gering ist. Das Diffusionspotential kann dann so groß werden, dass Abweichungen von 0,1 pH-Einheiten entstehen können.

[8]

Kettenspannung unter idealen Bedingungen

Verwendet man Elektroden mit gleichem Ableit- und Bezugssystem, sind deren Potentiale u_1 und u_6 praktisch gleich groß. Da beide Potentiale entgegengesetzte Vorzeichen haben, heben sie sich auf. Das Potential u_3 , kann wie gesagt, mit der Kalibrierung kompensiert werden. u_5 kann durch genügend großen KCl-Ausfluss vernachlässigbar klein gehalten werden. Unter idealen Bedingungen hängt also die Kettenspannung lediglich von der Differenz der Potentiale zwischen Membraninnenseite (u_2) und -außenseite (u_4) ab.

$$U = u_2 - u_4 = U_N \cdot (pH_{\text{Innen}} - pH_{\text{Messlösung}})$$

Widerstandsverhältnisse und Polarisation

Die Nernstsche Gleichung gilt nur, wenn sich die Vorgänge an den Elektroden im chemischen Gleichgewicht befinden. Fließt durch die Messkette ein zu hoher Strom, gerät sie aus dem Gleichgewicht, und die gemessene Spannung stimmt mit der theoretischen, nach der Nernstschen Gleichung errechneten Spannung nicht mehr überein.

Es tritt dann ein messbarer Spannungsabfall auf, die so genannte "Polarisation" der Elektroden. Polarisation kann z.B. durch einen zu geringen Innenwiderstand des Messgeräts verursacht sein. Beide Störeffekte, Polarisation und Diffusionspotential, können auch bei der pH-Messung eine unliebsame Rolle spielen!

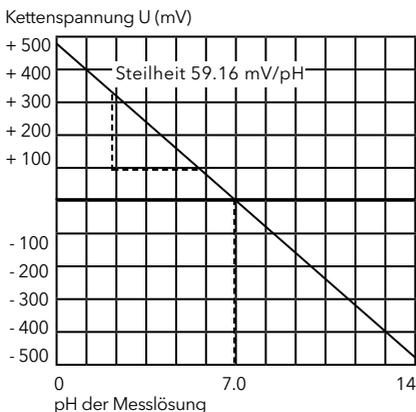


Abb. 16 Ideallinie der pH-Messkette bei 25 °C

Ideale Kennlinie der Messkette

Der Zusammenhang zwischen dem pH-Wert der Messlösung und der Spannung (U) der pH-Messkette lässt sich in einem U/pH-Diagramm darstellen. Unter idealen Bedingungen folgt die Spannung der pH-Messkette einer linearen Gleichung. Die ideale Kennlinie ist demnach eine Gerade im U/pH-Diagramm (Abb.16).

Die Steigung der idealen Kennlinie bei 25 °C beträgt 59,16 mV/pH, entsprechend dem Nernst-faktor (U_N). Die Messspannung ist somit das Produkt aus U_N und der pH-Differenz zwischen Innenpuffer und Messlösung.

Ist der pH-Wert des Innenpuffers 7,00, dann ist bei Messung einer Lösung mit dem pH von 7,00 bei 25 °C auch die pH-Differenz 0,00. Die ideale Kennlinie geht also bei pH 7,00 der Messlösung durch die 0-mV-Achse ($U = 59,16 (7,00 - 7,00) = 0,00$). Hat die Messlösung z.B. pH 13,00, beträgt die Messspannung -354,96 mV ($U = 59,16 (7,00 - 13,00)$). Hat die Messlösung z.B. pH 5,00 ist die Messspannung 118,32 mV ($U = 59,16 (7,00 - 5,00)$) usw.

3.2 Kennlinien der pH-Messkette

Unlinearität: Säure- & Alkalifehler

Selbst Messketten, deren Nullpunkt und deren Steigung der idealen Kennlinie entsprechen, zeigen im stark sauren und stark basischen Bereich Abweichungen vom linearen Verlauf. Der sog. "Säurefehler" führt bei niederen pH-Werten zur Anzeige zu großer pH-Werte bzw. die Spannung der Messkette ist zu negativ (Abb.17.)

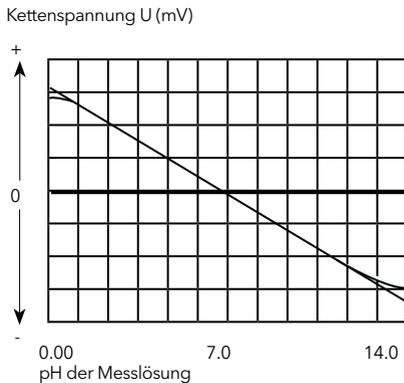


Abb. 17 Säure und Alkalifehler

Ursache des Säurefehlers ist der Einbau von Säuremolekülen in die Quellschicht bzw. die Änderung der Wasseraktivität [3].

Der Säurefehler ist jedoch bei modernen pH-Gläsern in den meisten Fällen vernachlässigbar gering. Der sog. Alkalifehler täuscht bei hohen pH-Werten zu niedrige pH-Werte vor bzw. die Messspannung ist zu positiv. Ursache des Alkalifehlers ist der Austausch von Alkaliionen zwischen Quellschicht und Messlösung, der bei größeren Werten als pH 12 merklich in Konkurrenz zu den Wasserstoffionen tritt. Bei modernen Membrangläsern tritt der Alkalifehler nur noch auf, wenn die Messlösung bei höheren pH-Werten größere Mengen an Natrium- oder Lithiumionen enthält.

Kennlinien realer pH-Messketten

Außer Säure und Alkalifehler entsprechen auch die sonstigen Verhältnisse in realen Messketten nicht den theoretischen Voraussetzungen für die exakte Gültigkeit der nernstschen Gleichung. Wegen der nicht völlig zu vernachlässigenden Potentiale u_1 , u_6 und u_3 liegt ohne Kalibrierung der Nullpunkt der Messkette praktisch nie exakt beim pH-Wert des Innenpuffers.

Auch entspricht die Steilheit realer Messketten nie exakt dem theoretischen Wert des Nernstschen Faktors. Nullpunkt und Steilheit der Kennlinien realer Messketten weichen also vom idealen Verlauf mehr oder weniger ab. Diese Abweichungen werden durch die Kalibrierung/Justierung ausgeglichen.

Bei vorschriftsmäßig gelagerten Elektroden von SI Analytics ist die Lage des Nullpunkts und der Steilheit über lange Zeit äußerst stabil. Doch muss auch bei guten Elektroden beachtet werden, dass sie altern, d.h. es ändern sich Nullpunkt und Steilheit durch Lagerung und Gebrauch.

Temperaturabhängigkeit der idealen Kennlinie

Die Spannung der pH-Messkette ändert sich mit der Temperatur. Diese Temperaturabhängigkeit der Messspannung beruht vor allem auf dem Nernstschen Faktor (U_N). Er variiert zwischen 54,20 mV/pH bei 0 °C und 74,04 mV/pH bei 100 °C. Diese von der Temperaturabhängigkeit des Nernstschen Faktors verursachte Änderung der Messkettensteilheit wird bei der Messung durch die sog. Temperaturkompensation ausgeglichen (vgl. Abb. 18).

Da die pH-Messung die Messung der Aktivität an H^+ Ionen ist und die Aktivität eine temperaturabhängige thermodynamische Größe, können aus diesem Grund pH-Werte die bei einer Temperatur ermittelt wurden nicht durch eine einfache Rechnung in den pH-Wert bei einer anderen Temperatur umgerechnet werden.

0 °C	= 54,20 mV/pH-Einheit
25 °C	= 59,16 mV/pH-Einheit
50 °C	= 64,12 mV/pH-Einheit
75 °C	= 69,08 mV/pH-Einheit
100 °C	= 74,04 mV/pH-Einheit

Abb.18 Änderung des Nernstschen Faktors mit der Temperatur

Isothermen

Bei stark gealterten Elektroden liegt nicht nur der Nullpunkt nicht exakt beim pH-Wert des Innenpuffers, sondern zusätzlich ist auch noch die Lage des Nullpunkts temperaturabhängig. Dazu kommt, dass auch die Temperaturabhängigkeit der Messkettensteilheit nicht exakt der Temperaturabhängigkeit des Nernstschen Faktors (U_N) entspricht. Erfasst man also bei verschiedenen Temperaturen die Spannungen einer Messkette, so erhält man für jede Temperatur eine eigene Kennlinie. Diese "Isothermen" schneiden sich nicht auf der 0-mV-Achse mit der idealen Kennlinie, sondern im sogenannten "Isothermenschnittpunkt". Der Isothermenschnittpunkt weicht somit vom Nullpunkt der idealen Kennlinie merklich ab (vgl. Abb. 19).

3.3 Zusammenfassung

Das Potential der Messkette setzt sich aus sechs einzelnen Potentialen zusammen, wobei das Asymmetriepotential und das Diffusionspotential besonders hervorzuheben sind. Das Asymmetriepotential lässt sich durch eine Kalibrierung bestimmen und damit die Messeinheit auf das ermittelte Potential einstellen. Schwieriger ist es mit dem Diffusionspotential. Dieses baut sich hauptsächlich am Diaphragma auf. Es kann gesenkt werden, indem ein entsprechend großer Elektrolytausfluss am Diaphragma stattfindet (z.B. Platindaphragma).

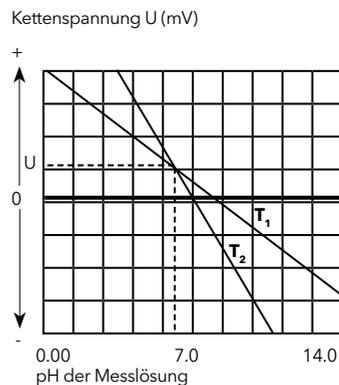


Abb. 19 Isothermen sind die Kennlinien realer Messketten bei verschiedenen Temperaturen. Sie schneiden sich nicht im idealen Nullpunkt

KAPITEL 4

PUFFERLÖSUNGEN UND SICHERHEIT IN DER pH-MESSUNG

4.1 Definition von Puffern

Als Puffer bezeichnet man wässrige Lösungen, die bei Zugabe kleiner Mengen von Säure oder Base ihren pH-Wert praktisch nicht verändern. Pufferlösungen sind also in der Lage, bei Zugabe von Säuren Wasserstoffionen zu binden und bei Zugabe von Basen Wasserstoffionen nachzuliefern. Am besten sieht man dies im Vergleich zu neutralem Wasser. Gibt man dieselbe Menge einer starken Säure einmal zu neutralem Wasser, einmal zu einer schwachen Säure und einmal zu einem Gemisch aus schwacher Säure und ihrem Salz, so sinkt der pH-Wert recht unterschiedlich.

Schwache und starke Puffer

Die Änderung des pH-Wertes bei der Zugabe starker Säure (z.B. HCl) zu reinem Wasser entspricht direkt der Menge der zugegebenen Wasserstoffionen. Die Wasserstoffionenkonzentration steigt in unserem Beispiel (Abb. 20) von 10^{-7} mol/l auf 10^{-2} mol/l (entsprechend einem Δ pH von 4,99).

Bei Zugabe der starken Säure zur schwach dissoziierten Essigsäure wird deren Dissoziationsgleichgewicht verschoben und die Wasserstoffionenkonzentration steigt wesentlich geringer (dies entspricht in unserem Beispiel einer Änderung von nur Δ pH 0,47). Ebenso sinkt bei Zugabe von starker Base (z.B. Natronlauge) zu Essigsäure durch Nachlieferung von Wasserstoffionen aus der Essigsäuredissoziation die Wasserstoffionenkonzentration weniger als bei Zugabe zu reinem Wasser. Ein Puffereffekt, wie man ihn von der Titration der Essigsäure mit Natronlauge kennt.



1l	pH-Wert	nach Zugabe von 10ml 1n HCl	Differenz Δ pH
neutrales Wasser	pH 7.00	pH 2.01	Δ pH = 4.99
Essigsäure 0.1n	pH 2.47	ph 2.00	Δ pH = 0.47
Essigsäure 0.1n + 0.1m Na-Acetat	pH 4.75	pH 4.71	Δ pH = 0.04

Abb. 20 Pufferwirkung von unterschiedlichen Lösungen und Wasser bei Zugabe einer starken Säure

Besonders stark ist die Pufferwirkung von Mischungen schwacher Basen oder schwacher Säuren mit ihren Salzen, z.B. Essigsäure mit Natriumacetat. Gibt man zu dieser Pufferlösung eine starke Säure, werden deren Wasserstoffionen von den Acetationen abgefangen. Gibt man dagegen eine starke Base zu, wird deren Wirkung von der undissoziierten Essigsäure kompensiert. Für den pH-Wert einer solchen Pufferlösung aus schwacher Säure und ihrem Salz lässt sich aus dem Massenwirkungsgesetz eine einfache Formel ableiten. Dabei ist K_{HA} die Dissoziationskonstante der Säure, $[HA]$ ist ihre eingewogene Konzentration und $[Salz]$ ist die eingewogene Salzkonzentration.

$$pH = -\lg K_{HA} + \lg \frac{[Salz]}{[HA]}$$

Diese Formel zeigt, dass die pH-Änderung vom Konzentrationsverhältnis aus Salz und schwacher Säure bestimmt wird. Erst wenn so viel Base oder Säure zugegeben wird, dass sich dieses Verhältnis um den Faktor 10 ändert, ändert sich der pH-Wert um eine Einheit.

Pufferwert und Verdünnungseinfluss

„Pufferwert“ und „Verdünnungseinfluss“ geben an, wie gut die Wirkung einer Pufferlösung ist. Der Pufferwert (β) ist ein Maß für die Kapazität des Puffers. Er gibt an, wie groß bei vorgegebenem Volumen (V_0) die pH-Änderung (dpH) bei Zugabe einer differentiellen, grammäquivalenten Menge (dn) an Säure oder Base ist.

$$\beta = \frac{1}{V_0} \cdot \frac{dn}{dpH}$$

Der Verdünnungseinfluss gibt an, um welchen Betrag (ΔpH) sich der pH-Wert bei Verdünnung der Pufferlösung mit reinem Wasser im Verhältnis 1:1 ändert.

Temperaturabhängigkeit der Puffer

Auch die pH-Werte der Pufferlösungen sind temperaturabhängig. Im Allgemeinen zeigen die basischen Pufferlösungen stärkere Temperatureffekte als die sauren. Dies darf bei der Kalibrierung nicht übersehen werden. Kalibriert man z.B. mit dem 0,01 m Borax-Puffer, so ist bei 25 °C auf pH 9,18, bei 0 °C auf pH 9,46 und bei 60 °C auf pH 8,96 abzugleichen. Moderne pH-Meter berücksichtigen den jeweiligen Temperaturverlauf automatisch, wenn die verwendete Pufferreihe richtig eingestellt ist.

4.2 Standardpuffer

Für die Kalibrierung bei der pH-Messung werden die Standardpuffer nach DIN 19266 verwendet. So genannte technische Puffer sind in DIN 19267 festgelegt. DIN-Puffer werden nach der DIN 19266 hergestellt und lassen sich auf primäres oder sekundäres Referenzmaterial zurückführen. Das primäre Referenzmaterial (pulverförmig) wird vom NIST (National Institute of Standard and Technology) hergestellt.

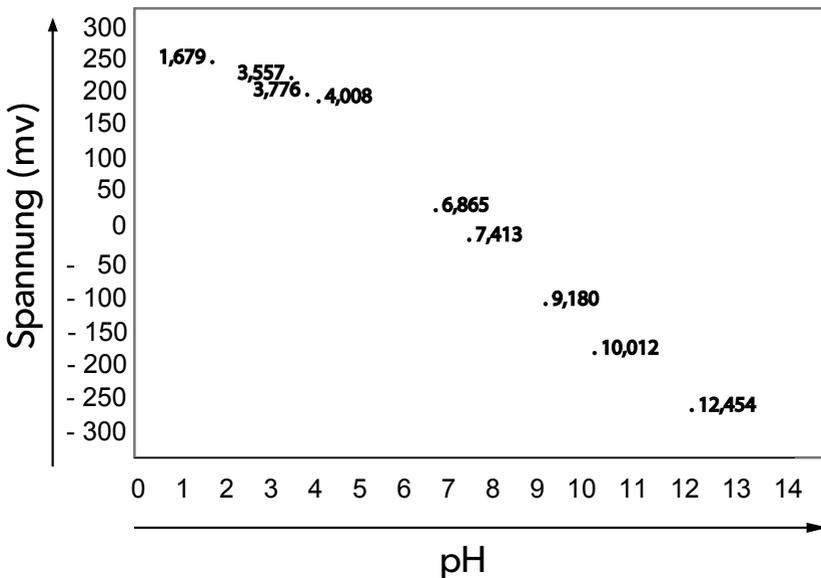


Abb. 21 DIN-Pufferlösungen und deren pH-Werte bei 25°C

Die pH-Werte der Lösungen sollen den theoretischen pH-Werten sehr nahe kommen und auf diese rückführbar sein. Sie sind Grundlage jeglicher praktischen pH-Messung, weil sie das offizielle Bezugssystem darstellen. Die Zusammensetzung dieser Lösungen wurde vom NBS (National Bureau of Standards) festgelegt und ihre pH-Werte elektrochemisch bestimmt.

Die zu diesem Zweck verwendete Zelle besteht aus einer Platin/Wasserstoff- und einer Silber-/ Silberchloridelektrode. Sie sind nach augenblicklichem Stand die bestmöglichen an die thermodynamischen Definition des pH-Wertes angenäherten pH-Werte und sind lückenlos auf sie zurückführbar. Vergleichbar ist eine derartige Festlegung mit dem Urmeter in Paris.

Sekundäres Referenzmaterial hat eine identische Zusammensetzung wie primäres Referenzmaterial. Es wird ausschließlich von akkreditierten Herstellern produziert und die pH-Werte von akkreditierten Labors bestimmt (differenzpotentiometrisch gegen primäre Standardpufferlösungen).

Technische Pufferlösungen lehnen sich an der DIN 19267 an und unterscheiden sich in mehreren Punkten von den DIN Pufferlösungen die nach der DIN 19266 hergestellt wurden.

Sie sind oftmals eingefärbt, um im täglichen Betrieb nicht verwechselt zu werden, ganzzahlig und stabiler. Die Zusammensetzung ist herstellerspezifisch. Dementsprechend unterscheiden sich auch die Temperaturgänge der Puffer von Hersteller zu Hersteller. Bei der Verwendung von DIN-Puffern können diese herstellerunabhängig verwendet werden, da alle auf die identische Rezeptur zurückgreifen.

Die im Gerät gespeicherten Werte technischer Puffer beziehen sich auf einen bestimmten Hersteller. Die Verwendung anderer Pufferlösungen führt in der Regel zu Fehlmessungen.

Zu beachten ist generell, welcher Puffer im Gerät eingestellt ist und welcher tatsächlich verwendet wird. Auch sollte dies unter dem Hintergrund der Bezugstemperatur geschehen, da der pH-Wert nicht immer bei 25 °C, sondern auch bei 20 °C angegeben wird.

Referenzpufferlösung	A	B	C	D	E	F	H	I
	Kalium-tetraoxalat	Kaliumhydrogen-tartrat	Kaliumhydrogen-phthalat	Phosphat (KH_2PO_4)	Phosphat (KH_2PO_4)	Borax	Kaliumhydrogen-citrat	Natriumcarbonat/ Natriumhydrogen-carbonat
Molarität mol kg^{-1}	0,05	gesättigt bei 25°C	0,05	0,025 (Na_2HPO_4)	0,009 (KH_2PO_4) 0,03 (Na_2HPO_4)	0,01	0,05	0,025 (Na_2CO_3) 0,025 (NaHCO_3)
Bezeichnung	PTB-01-00	PTB-TA-00	PTB-PHT-00	PTB-PHOA-00	PTB-PHOB-00	PTB-BO-00B	PTB-CIT-00	PTB-CAR-00
Temperatur °C	pH(pS)-Werte							
5	1,668	-	4,004	6,950	7,502	9,392	3,837	10,248
10	1,670	-	4,001	6,922	7,474	9,331	3,819	10,180
15	1,672	-	4,001	6,900	7,451	9,277	3,801	10,121
20	1,676	-	4,003	6,880	7,432	9,228	3,787	10,066
25	1,680	3,557	4,008	6,865	7,416	9,184	3,775	10,014
30	1,685	3,553	4,015	6,853	7,405	9,144	3,766	9,970
37	1,694	3,550	4,028	6,841	7,393	9,095	3,757	9,911
40	1,697	3,549	4,036	6,837	7,389	9,076	3,754	9,892
45	1,704	3,544	4,049	6,834	7,386	9,046	3,751	9,856
50	1,712	3,548	4,064	6,833	7,384	9,018	3,748	9,830

pH(pS)-Werte können innerhalb der Maßunsicherheit $U(\text{pH}) = 0,005$ von Charge zu Charge voneinander abweichen. Deshalb sind sie nur mit einem zugehörigen Kalibrierschein, z.B. der PTB, für eine bestimmte Charge gültig.

Abb. 22 Beispiele von pH-Werten von Referenzpufferlösungen in Abhängigkeit von der Temperatur (vgl. DIN 19266 [9])

4.3 Kalibrierung

Warum kalibrieren?

Die Genauigkeit der Messung steht und fällt mit der Kalibrierung/Justierung. Justierung ist die Einstellung des pH-Meters auf die durch Kalibrierung ermittelten Daten der pH-Messkette (Steilheit und Nullpunkt). Beim Justieren wird die beim Kalibrieren erhaltene Elektrodenfunktion im pH Meter abgeglichen. Aus den Messkettenspannungen in den Referenzlösungen werden die aktuelle Steilheit und der Nullpunkt ermittelt. Da aber im allgemeinen Sprachgebrauch eher das Wort Kalibrierung verwendet wird, wird auch hier in den nachfolgenden Ausführungen von Kalibrierung die Rede sein. Das pH-Meter muss an die verwendete pH-Elektrode angeglichen werden, da sich z.B. durch Unterschiede in der Bauform, Art des Elektrolyten (Gel- oder Flüssig-Elektrolyt) oder des Diaphragmas (vgl. Kap. 2), Unterschiede von Nullpunkt und Steilheit von Elektrode zu Elektrode ergeben. Auch sind diese Eigenschaften abhängig von Alter und Einsatz der Elektrode.

Damit sind präzise und reproduzierbare Messungen nur möglich, wenn eine Kalibrierung durchgeführt wird. Wie oft kalibriert wird, hängt von unterschiedlichen Einflüssen ab. Einmal von der Art sowie Zusammensetzung der Probe und zweitens von der Häufigkeit der Messungen. Ob eine Kalibrierung notwendig ist, lässt sich leicht durch Erfassen des Messwertes in einer Pufferlösung überprüfen. Manche Anwendungen erfordern eine tägliche Kalibrierung der Messeinrichtung z.B. Messungen in ionenarmen Wässern. Bei anderen Anwendungen genügt eine wöchentliche oder sogar monatliche Kalibrierung. Eine feste zeitliche Vorgabe ist daher nicht möglich. Das Prinzip, welches der Kalibrierung zugrunde liegt, wird im nachfolgenden Absatz kurz erläutert.

Die Steigung der Elektrode bedeutet den Potentialunterschied in mV, wenn man zwei pH-Werte mit einem Unterschied von einer pH-Einheit betrachtet. So sollte im idealen Fall der pH-Wert einer Lösung pH 4 einen mV-Wert liefern, welcher einen Unterschied von 59,16 mV zu einem bei pH 5 und 25° C ermittelt Wert aufweist. Die Steigung wird dann z.B. mit 59,16 mV/pH angegeben. Der Nullpunkt der Kalibriergeraden ist der Schnittpunkt der Geraden, mit der y-Achse und sollte im idealen Fall bei pH 7 liegen.

Abb. 23 zeigt die graphische Darstellung der Kalibriergeraden einer Elektrode mit idealem Verhalten.

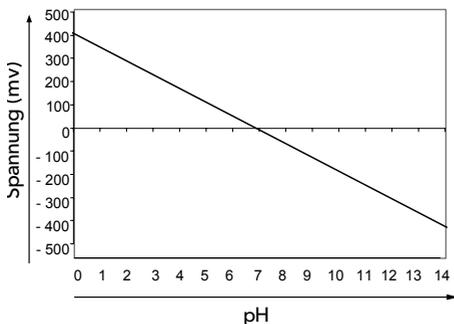


Abb. 23 Ideale Kennlinie

Kalibrationsvorgang

Bei **analogen** Messgeräten sollte folgendermaßen vorgegangen werden:

- Beide Messpuffer auf gleiche Temperatur bringen
- Messpuffer in ein kleines Gefäß einfüllen
- Schutzkappe von der Elektrode entfernen und die Nachfüllöffnung öffnen, damit Elektrolyt aus dem Diaphragma ausfließen kann. Bei Gелеlektroden ist dies nicht notwendig.
- Elektrode kurz mit destilliertem Wasser abspülen.
- Temperatur des Kalibrierpuffers messen.
- Temperatur einstellen am Temperaturmessregler des Gerätes. Dies ist bei Messgeräten mit automatischer Temperaturkompensation nicht notwendig, wenn eine Messkette mit Temperaturfühler verwendet wird.
- Elektrode in den Puffer eintauchen und darauf achten, dass die gesamte Elektrodenspitze und das Diaphragma in die Lösung eintauchen.

- Wird nach einer Wartezeit von ca. 30 Sec. keine Veränderung des pH-Wertes mehr registriert, regelt man über den Nullpunkt-einstellknopf den angezeigten pH-Wert auf den nominellen pH-Wert der Pufferlösung ein. Vorsicht ist geboten, da pH-Werte temperaturabhängig sind und damit auf den für die entsprechende Temperatur gültigen pH-Wert eingestellt werden müssen.
- Elektrode aus dem Puffer entfernen und mit dest. Wasser abspülen und in den zweiten Puffer eintauchen.
- Wird nach einer Wartezeit von ca. 30 Sec keine Veränderung des pH-Wertes mehr registriert, regelt man über den Steilheitseinstellknopf den angezeigten pH-Wert auf den nominellen pH-Wert der Pufferlösung ein.
- Sicherheitshalber überprüft man nochmals den Puffer für den Nullpunkt, da sich bei analogen Geräten durch Verdrehen der Einstellknöpfe Steilheit und Nullpunkt gegenseitig beeinflussen können.

Die heutigen pH Meter sind Mikroprozessor gesteuert. Der Kalibriervorgang ist prinzipiell der gleiche wie bei analogen Mess-

geräten, jedoch werden die Vorgänge hier durch Tastendrucke eingeleitet oder bestätigt. Die Anpassung erfolgt rechnerisch innerhalb des Gerätes. Eine zweite Durchführung des Kalibriervorganges ist nicht notwendig. Zur Sicherheit kann nach der Kalibrierung nochmals der Wert eines verwendeten oder zusätzlichen Puffers vermessen werden.

Die Temperaturabhängigkeiten des pH-Wertes der Puffer ist bei modernen Geräten abgespeichert und wird direkt mit eingerechnet.

Durch die Verwendung neuer ID-Elektroden erfolgt die Erkennung der Elektrode direkt im Gerät. Auch werden die für diese Elektrode ermittelten Kalibrierwerte direkt in der Elektrode und nicht im Gerät gespeichert, so dass bei deren Verwendung wieder auf die Werte zurückgegriffen wird. So sind bei der Verwendung von mehreren ID-Elektroden an einem Gerät oder einer ID-Elektrode an mehreren Messgeräten mit ID-Erkennung nicht jedes Mal erneute Kalibrierungen notwendig, wenn diese Elektroden/Messgeräte getauscht werden.

Einpunktkalibrierung

Bei pH-Messgeräten kann die Kalibrierung nach einem Puffer beendet werden. Damit wird der Nullpunkt eingestellt. Für die Steilheit wird die theoretische Steilheit eingesetzt. Steilheit = Nernst-Steilheit (- 59,16 mV/pH bei 25 °C). Der Einsatzbereich einer Einpunktkalibrierung ist nur beschränkt. Man kann in einem Bereich von + / - 0,5 pH Einheiten von der verwendeten Pufferlösung messen. Die Messprobe sollte in der Beschaffenheit der Pufferlösung entsprechen. Der erhaltene pH-Wert kann zum Vergleich mit vorher erhaltenen Messergebnissen herangezogen werden, ist aber kein Absolutwert.

Zweipunktkalibrierung

Mit einer Zweipunktkalibrierung werden Asymmetrie und Steilheit bestimmt und damit Steigung und Achsenabschnitt linearer Kalibriergeraden. Vorzugsweise sollten sich die pH-Werte der verwendeten Puffer um zwei pH-Einheiten unterscheiden. Auf die Verwendung von basischen Puffern sollte, durch deren Veränderung des pH-Wertes über eingetragenes CO₂ verzichtet werden. Für Routinemessungen ist daher die Verwendung von DIN-Pufferlösungen mit pH = 6,865 und pH = 4,008 empfehlenswert.

Mehrpunktkalibrierung

Bei der Mehrpunktkalibrierung ist der Hauptunterschied zur Zweipunktkalibrierung, dass die Kalibriergerade aus einer linearen Regression ermittelt wird. Der Abstand der pH-Werte der Referenzpufferlösungen sollte möglichst $\Delta \text{pH} > 0,5$ betragen. Zur Beurteilung wird das Bestimmtheitsmaß (Korrelationskoeffizient) R^2 herangezogen. R^2 ist ein dimensionsloses Maß, und kann Werte zwischen -1 und +1 annehmen. Bei -1 besteht zwischen den ermittelten Werten ein negativer, bei +1 ein positiver Zusammenhang. Je näher der Wert an 1 liegt, umso besser ist die Übereinstimmung mit der linearen Annahme.

4.4 Umgang mit Pufferlösungen

Zum Gebrauch der Pufferlösungen sind einige Punkte zu beachten:

- *Ist das Haltbarkeitsdatum nicht überschritten?*
- *Pufferlösungen nicht mehrfach verwenden.*

- *Basische Pufferlösungen meiden. Wenn diese Pufferlösung mit Luft in Kontakt ist, findet ein Gasaustausch statt, von dem auch das in der Luft befindliche Kohlendioxid betroffen ist. In wässrigen Lösungen steht Kohlendioxid mit Kohlensäure im Gleichgewicht. Dadurch werden neutrale und saure Puffer wenig beeinflusst. In basischen Puffern findet jedoch eine Neutralisationsreaktion statt, die dafür sorgt, dass ständig Kohlendioxid aus der Luft nachgeführt wird. Als Folge dessen ändert sich der pH-Wert des Puffers.*

- *Wenn trotzdem mit alkalischen Puffern kalibriert wird, sollte ein geschlossenes Gefäß verwendet und die Vorratsflasche nur kurz geöffnet werden.*

- *Kleine Gebindemengen sind ebenfalls empfehlenswert.*

- *Die Messkette niemals in die Vorratsflaschen der Pufferlösungen tauchen, das benötigte Volumen immer entnehmen. Das ist die einfachste Möglichkeit Verschmutzungen auszuschließen!*

- *Die Vorratsflasche unmittelbar nach Gebrauch wieder verschließen (Kohlendioxid, Verschmutzung durch Staubteilchen!)*

- *Niemals bereits entnommene Mengen in die Vorratsflasche zurückgießen. Verschmutzungsgefahr!*

- *Angebrochene Pufferflaschen zügig verwenden (neutrale und saure Puffer innerhalb des nächsten Monats, basische innerhalb der nächsten Tage).*

- *Dementsprechende Gebindegrößen verwenden!*

Viele dieser Probleme lassen sich durch die Verwendung von Puffer Ampullen, wie sie von SI Analytics produziert werden, vermeiden. Zeigt das Messgerät bei einer Kalibrierung einen Kalibrierfehler an, hat dies häufig seine Ursache in einer verbrauchten Messkette. Lässt sich die Fehlermeldung auch nicht durch eine neue Messkette beheben, ist ganz selten das pH-Meter defekt. Meistens ist die verwendete Pufferlösung verschmutzt bzw. zu alt. Dies betrifft insbesondere Puffer mit basischen pH-Werten. Es kommt dabei zu einer Verschiebung des pH. Lässt man einen Puffer mit pH 10 über Nacht offen stehen, ist sein pH-Wert am nächsten Morgen deutlich kleiner als 10.

pH Fibel

Abbildung 24 zeigt reale pH-Werte einer geöffneten **technischen Pufferlösung** (pH 10) und einer **Standardpufferlösung** (pH 9). Im Laufe von 12 Stunden ändert sich der pH-Wert des Puffers 10 um 0,22 pH Einheiten und der des Puffer 9 um 0,02 pH Einheiten. Wenn man mit den Puffern 6,87 und 4,01 kalibriert, kann man sehr gut auch pH-Werte bestimmen, die im basischen Bereich liegen, da die Linearität der Elektroden sehr gut ist.

Es sollte aber vorher eine kurze Überprüfung des pH-Wertes der basischen Pufferlösung 9,18 erfolgen, um eventuelle Fehlmessungen auszuschließen. pH-Messungen werden in vielerlei Anwendungen benötigt und stellen dementsprechend unterschiedliche Anforderungen. Generell gilt jedoch, dass die Anforderungen an die Einstellzeit und die Stabilität des Signals, umso höher sind, je reiner bzw. sauberer das Messmedium ist. Bei verschmutzten Medien ist die Einstellzeit und Stabilität meist sehr gut, dafür ist aber die Lebensdauer der Elektrode sehr kurz. Auch ist in diesen Fällen die Kalibrierhäufigkeit zu erhöhen.

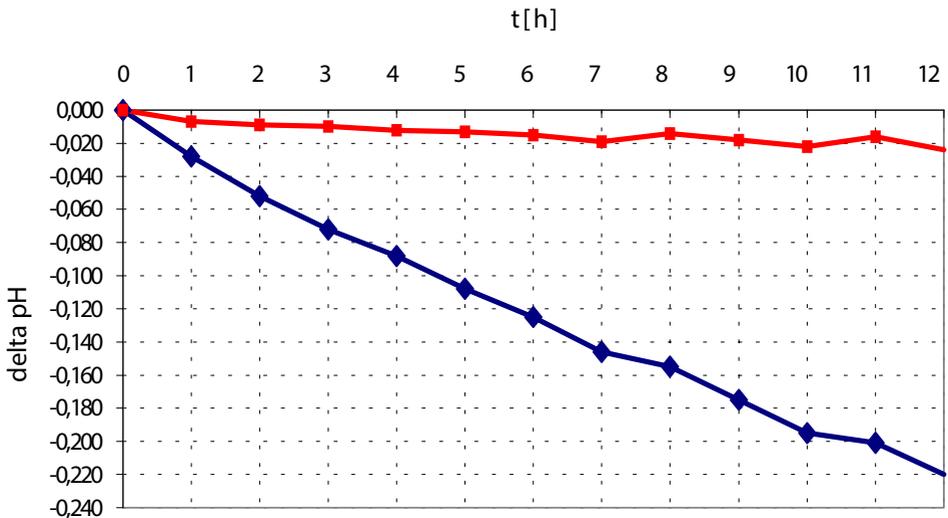


Abb. 24 Veränderung von Pufferlösungen mit der Zeit aufgrund von CO_2 Eintrag

4.5 Messunsicherheit

Messung von pH-Werten

Zur Messung wird die kalibrierte Messkette mit destilliertem Wasser abgespült und in eine ausreichende Menge des Messgutes eingetaucht. Es ist unbedingt darauf zu achten, dass bei der Messung keine Kalibrierpuffer-Lösung eingeschleppt wird. Dies würde zu großen Messfehlern führen. Bei der Verwendung einer Messkette ohne Temperaturfühler ist am pH-Messgerät die Temperatur einzustellen. Der Messwert wird erst dann abgelesen, wenn sich die Anzeige nicht mehr ändert. Die Messzeit muss auf jeden Fall länger sein als die Einstellzeit. Bei intakten Messketten sollte die Einstellzeit bei ca. 30 Sec liegen. Ist nach 1 min noch immer kein stabiler Messwert abzulesen, kann das ein Hinweis auf eine defekte Messkette sein.

Für den Temperaturabgleich zwischen Messkette und Messgut sollte einige Zeit abgewartet werden. Bei Temperaturunterschieden von einigen Grad sollte eine Anpassung nach ca. 1 min abgeschlossen sein. Bei größeren Temperatursprüngen kann die Angleichung einige Minuten in Anspruch nehmen.

Bei hochpräzisen Messungen ist darauf zu achten, dass Kalibrier-temperatur und Messtemperatur ähnlich sind, da durch die Temperaturabhängigkeit der pH-Messung sonst erhebliche Fehler auftreten.

Messunsicherheit

Unterschiedliche Messanwendungen liefern unterschiedliche Messunsicherheiten und damit hat man für eine verlässliche Messung unterschiedliche Messanforderungen. Die Anforderungen schließen dabei nicht nur die Geräte ein, sondern die Art der Kalibrierung, verwendete Pufferlösungen, verwendete Elektrode usw. Mit den unterschiedlichen verwendeten Materialien sind wiederum unterschiedliche Messunsicherheiten verbunden, so dass eine generelle Stellungnahme, wie reproduzierbar oder schwierig eine Messung ist, nicht abgegeben werden kann. Eine Reproduzierbarkeit kann wesentlich besser sein, da hiermit nur zufällige Fehler ermittelt werden. Ein systematischer Fehler kann immer einen gut reproduzierbaren Messwert ergeben, der mit der Realität nicht immer übereinstimmen muss.

pH Fibel

An einigen Beispielen soll kurz erläutert werden, welche Möglichkeiten der Messunsicherheit existieren und wie diese abzuschätzen sind (Abb. 25).

Der Begriff Messunsicherheit ist in DIN V ENV 13005 [10] definiert.

Die Messunsicherheit beschreibt einen Parameter, der dem Messergebnis zugeordnet ist und der die Streuung der Werte kennzeichnet.

Die wesentlichen Einflussgrößen auf die Messunsicherheit hängen von den verwendeten Pufferlösungen, dem Messgerät und der Messlösung ab. Die Temperatur spielt bei der Messunsicherheit eine große Rolle (Abb. 26).

Zum einen hat sie bei der Kalibrierung und damit der Einstellung des Messgerätes auf die Eigenschaften der Messkette und zum anderen bei der eigentlichen Messung Einfluss.

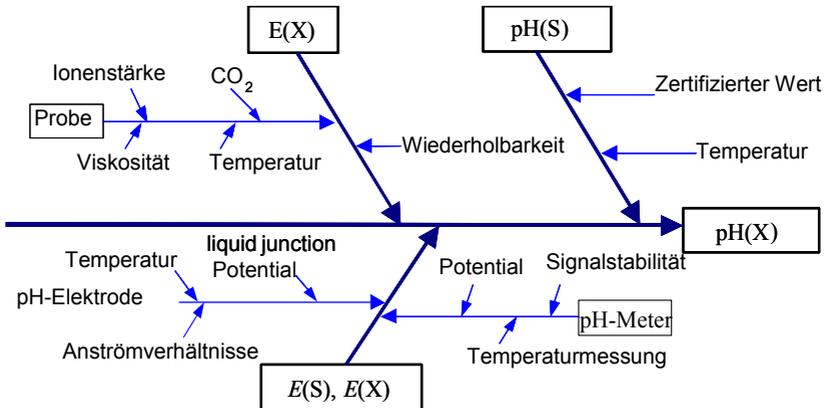
Komponente der pH-Messeinrichtung	Dimension/ Einheit	Standardunsicherheit der Komponenten für $U(k=2)$			
		0,3	0,1	0,03	< 0,03
Referenzlösungen	pH	0,05	0,03	0,01	< 0,01
pH-Meter	pH	0,01	0,01	0,001	0,001
pH-Meter	mV	1	1	0,1	0,1
pH-Elektrode, Steilheit (25°C)	mV/pH	> 57	> 58	> 58	> 58,5
pH-Elektrode, Einstellzeit bis $dE/dt < 0,1V/m/10s$	s	< 90	< 60	< 30	< 30
pH-Elektrode, Rührempfindlichkeit	Δ mV	< 2	< 1	< 0,5	< 0,3
pH-Elektrode, Wiederholgrenze	Δ mV	< 2	< 1	< 0,4	< 0,2
Temperaturmessung	°C	< 1	< 0,5	< 0,5	< 0,2
Temperaturkonstanz beim Kalibrieren und Messen	°C	< 2	< 1	< 0,5	< 0,3

Abb. 25 Standardunsicherheit nach DIN 19268 [11]

Die Tabelle gibt die Unsicherheiten der einzelnen Komponenten an, wenn eine über alles berechnete Unsicherheit (siehe Zeile. "Komponenten der pH-Messung") angestrebt wird. Soll z.B. die Unsicherheit nicht größer als 0,03 pH sein, muss die Referenzlösung zur Kalibrierung $\pm 0,01$ pH genau sein, das pH-Meter $\pm 0,001$ pH oder $\pm 0,1$ mV, die Elektrodensteilheit besser als 58 mV/pH usw.

Unterscheiden sich die Kalibrier- und die Messtemperatur, erfolgt eine Anpassung des Messgerätes nur auf die Steigung der Kalibriergeraden über die Temperaturabhängigkeit des nernstischen Potentials. Keine Anpassung erfolgt bei der Asymmetrie. Die Temperaturkompensation ist aber auch nur möglich, wenn dem Messgerät die Temperatur mitgeteilt wird. Entweder über die Verwendung eines integrieren Temperaturfühlers innerhalb der pH-Elektrode oder über ma-

nuelle Eingabe der Temperatur am pH-Meter. Wird die Temperatur manuell eingegeben, muss dieselbe mittels eines Temperatursensors (Thermometer, elektrischer Temperatursensor) vorher ermittelt sein. Diese Messgeräte haben aber unterschiedliche Messunsicherheiten, welche wieder in die Gesamtmessunsicherheit mit einfließen. Die maximal erreichbare Unsicherheit liegt bei Verwendung von technischen Pufferlösungen bei 0,1 pH-Einheiten.



- pH(S) pH-Werte der zum Kalibrieren eingesetzten Pufferlösungen
- pH(X) pH-Wert der Messlösung
- E(S) Messkettenspannung der Pufferlösung
- E(X) Messkettenspannung der Messlösung

Abb. 26 Komponenten der Messunsicherheit

Die Funktion Stabilitätskontrolle (Driftkontrolle) des Messgerätes prüft die Stabilität des Messsignals. Das Messsignal wird als stabil akzeptiert, wenn die Drift innerhalb von 15 sec < als 0,02 pH-Einheiten ist. Die Stabilität hat einen wesentlichen Einfluss auf die Reproduzierbarkeit des Messwertes. Des Weiteren muss die Messkette auf die Anwendung abgestimmt sein. Es gibt viele unterschiedliche Messketten, welche aufgrund z.B. ihrer Bauform, des verwendeten Diaphragmas oder der Art des verwendeten pH-Glases in unterschiedlichen Anwendungen eingesetzt werden können.

4.6 Zusammenfassung

Puffer sind Lösungen, welche den pH-Wert auch bei Zugabe von Säuren/Laugen stabilisieren können. Besonders stark ist dieser Effekt bei Puffergemischen von Schwachen Säuren/ Laugen mit ihren Salzen z.B. Essigsäure/ Acetat. Der pH-Wert der Puffer ist temperaturabhängig. Auf diesen Punkt muss bei der Kalibrierung besonders Wert gelegt werden.

Die Pufferlösungen sind die Grundlage der praktischen pH-Messung, da sie für die Kalibrierung der pH-Messeinheit und damit für den Abgleich der Messeinheit auf die verwendete pH-Messkette dienen. So sollten, um die größtmögliche Messsicherheit zu erhalten, Pufferlösungen nach der DIN 19266 verwendet werden, da diese, nach dem heutigen Stand der Technik die größtmögliche Sicherheit in der Kalibrierung darstellen.

Die Temperatur hat einen entscheidenden Einfluss auf die pH-Messung. Man kann nicht genauer messen als die Genauigkeit der verwendeten Pufferlösungen. Sinnvolle Zeitintervalle zur Kalibrierung kann nur der Anwender ermitteln.

KAPITEL 5

MESSGERÄTE UND MESSANORDNUNG

5.1 Funktion des pH-Meters

Aufgabe des Messgeräts

Das pH-Messgerät hat die Aufgabe, die Spannung, die von der benutzten Elektrode erzeugt wird, in einen pH Wert umzusetzen. Dazu muss das Messgerät an die Kennlinie der jeweils verwendeten pH-Messkette angepasst werden. Es spielt prinzipiell keine Rolle, ob die Anzeige analog mit einem Zeigerinstrument oder digital mit LED- oder LC-Anzeige erfolgt. Lediglich Ablesekomfort und Ablesegenauigkeit können unter Umständen bei digitaler Anzeige besser sein. Einen wesentlichen Unterschied macht es allerdings, ob die Verarbeitung der Messspannung im Messgerät analog oder digital erfolgt.

Warum kalibrieren?

Aus dem Unterschied der realen Kennlinien der pH-Elektroden zur idealen Kennlinie ergibt sich die Notwendigkeit der Kalibrierung. Wenn der vom Messgerät angezeigte pH-Wert mit dem tatsäch-

lichen pH-Wert der Messlösung übereinstimmen soll, muss die Verstärkerelektronik des Messgeräts zwei Bedingungen erfüllen: Der elektrische Nullpunkt und der Verstärkungsfaktor müssen an den Nullpunkt und die Steilheit der Kennlinie der jeweiligen pH-Messkette angepasst sein. Für diese Kalibrierung der Messelektronik benutzt man Kalibrierpuffer mit bekanntem pH-Wert. Nach dieser Kalibrierung erfolgt die Angleichung/Justierung auf die Elektrodencharakteristik.

Funktionsprinzip des analogen pH-Meters

Analoge pH-Messgeräte besitzen einen hochohmigen Verstärker, dessen Charakteristik mit drei Potentiometern (Stellwiderständen) an die Kennlinie der Messkette angepasst werden kann: für den Nullpunkt, die Steilheit und die Temperaturkompensation. Mit dem „Nullpunktpoti“ wird der elektrische Nullpunkt der Verstärkerelektronik dem Nullpunkt der Messkette angepasst. Mit dem „Steilheitspoti“ wird der Verstärkungsfaktor des Verstärkers so geändert, dass er der Steilheit der Messkette entspricht.

Mit dem „Temperaturpoti“ ändert man den Verstärkungsfaktor entsprechend der temperaturbedingten Änderung des Nernstschen Faktors (U_N). Zu dieser Temperaturkompensation kann auch ein temperaturabhängiger Widerstand (z.B. Pt 100 oder Pt 1000) mit entsprechender Abstimmung direkt in den Verstärkungskreis eingeschleift sein. Damit kann die Temperaturkompensation vollautomatisch erfolgen. Voraussetzung ist, dass die Temperatur der Messlösung simultan zum pH-Wert gemessen wird (Abb. 27).

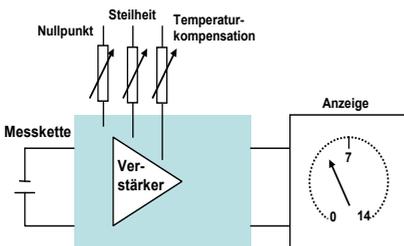


Abb. 27 Funktionsprinzip des analogen pH-Meters

Funktionsprinzip des Mikroprozessor-pH-Meters

Moderne Mikroprozessorgeräte sind mit digitaler Elektronik aufgebaut. Nach einem hochohmigen Eingangsverstärker folgt ein A/D-Wandler, der die analoge Messspannung in digitale Werte umwandelt. Diese digitalisierte Messspannung verrechnet der Mikroprozessor mit den ebenfalls digitalisierten Werten für Kalibrierung und Temperaturkompensation. Das Ergebnis gibt er dann an die digitale Anzeige weiter. Während bei den analogen pH-Messgeräten noch am Verstärker „gedreht“ wurde, hat das Kalibrieren der Mikroprozessor-pH-Meter geräteintern einen völlig anderen Charakter. Der Mikrocomputer macht es rechnerisch: In ihm sind die pH-Werte gebräuchlicher Kalibrierpuffer inklusive ihrer Temperaturabhängigkeiten gespeichert. Abgesehen vom Tastendruck für den Kalibrierbefehl, nimmt das Mikroprozessorgerät die Anpassung an die Messkette selbsttätig vor.

Der Mikrocomputer berechnet nämlich aus den Spannungen der Messkette in den verwendeten Kalibrierpuffern den Verlauf der realen Kennlinie und vergleicht sie rechnerisch mit dem idealen Kennlinienverlauf, der in Form der Kalibrierpufferwerte gespeichert ist.

Der Mikroprozessor merkt sich die bei der Kalibrierung ermittelte, für die verwendete Messkette typische Differenz zwischen idealem und realem Verlauf der Kennlinie und verrechnet sie beim Messen automatisch als Korrekturwerte. Die Anpassung an die Messkette erfolgt also beim Mikroprozessor-pH-Meter nicht mehr elektrisch, sondern rechnerisch (Abb. 28).

Genauso geht der Mikroprozessor bei der Temperaturkompensation vor. Er verrechnet die gespeicherte Temperaturabhängigkeit des Nernstschen Faktors. Darüber hinaus darf aber nie vergessen werden, dass auch der Mikroprozessor weder die von der Nernstschen Gleichung abweichende, nicht ideale Temperaturabhängigkeit der Kennlinie, noch die der Störpotentiale berücksichtigen kann (Vgl. Kap. 3). Deshalb sind die Störpotentiale auch beim Arbeiten mit dem Mikroprozessor-pH-Meter durch geeignete Messbedingungen möglichst klein zu halten.

Die Abweichung der realen Isothermen von ihrem idealen Verlauf wird am besten durch Kalibrierung bei Messtemperatur berücksichtigt. Nur unter diesen Voraussetzungen macht der Mikroprozessor die Kalibrierung und Messung schneller, bequemer und sicherer.

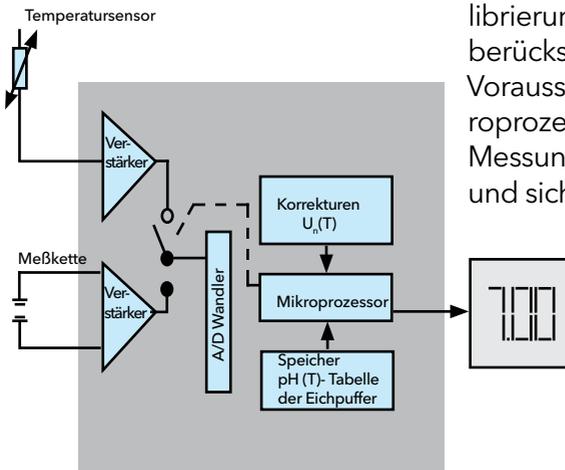


Abb. 28 Funktionsprinzip des Mikroprozessor-pH-Meters

5.2 Der Messkreis

Widerstandsverhältnisse im Messkreis

Den größten elektrischen Widerstand in der Messkette besitzt mit ca. 100 bis 400 M Ω bei 25 °C die Glasmembran der Messelektrode. Für genaue Messungen darf aber die Kettenspannung nicht an der Elektrode abfallen, sondern muss voll am Messgerät anliegen. Der Eingangswiderstand des pH-Messgeräts muss deshalb deutlich höher sein als der Widerstand der Glasmembran. Moderne pH-Messgeräte haben einen Eingangswiderstand von $>10^{12} \Omega$. Als Richtwert für eine zuverlässige pH-Messung gilt, dass der Eingangswiderstand des Messgeräts mindestens 1.000 mal größer sein soll als der Widerstand der Glasmembran. Bei einem Glasmembranwiderstand von z.B. 100 M Ω = 0.1 G Ω ist der Eingangswiderstand des Messgeräts ca. 10.000 mal größer. Die modernen pH-Meter haben also reichlich Reserve. Vergleicht man diese Forderung mit dem Eingangswiderstand moderner Voltmeter von ca. 10 M Ω so wird klar, dass das Anschließen einer pH-Glaselektrode an ein solches Messgerät praktisch Kurzschluss bedeutet!

Der elektrische Widerstand der Messlösung ist von deren Ionengehalt abhängig. Chemisch reines Wasser hat einen extrem hohen Widerstand. Der dadurch verursachte Messfehler liegt jedoch, bei nicht zu großem Abstand zwischen Diaphragma und Glasmembran sowie genügend hohem KCl-Ausfluss auch in ionenarmen Flüssigkeiten, bei weniger als 0,01 pH-Einheiten. Das Diaphragma einer typischen Bezugslektrode besitzt einen Widerstand von bis zu 5 K Ω = $5 \cdot 10^3 \Omega$. Beim Einsatz von Glaselektroden mit relativ geringem Widerstand und bei Verwendung von pH-Messgeräten mit einem Widerstand größer als $>10^{12}$ können im Normalfall Spannungsabfälle vernachlässigt werden.

Abb. 29 zeigt die schematische Darstellung der Widerstände im kompletten Messkreis aus Elektrode und Messgerät.

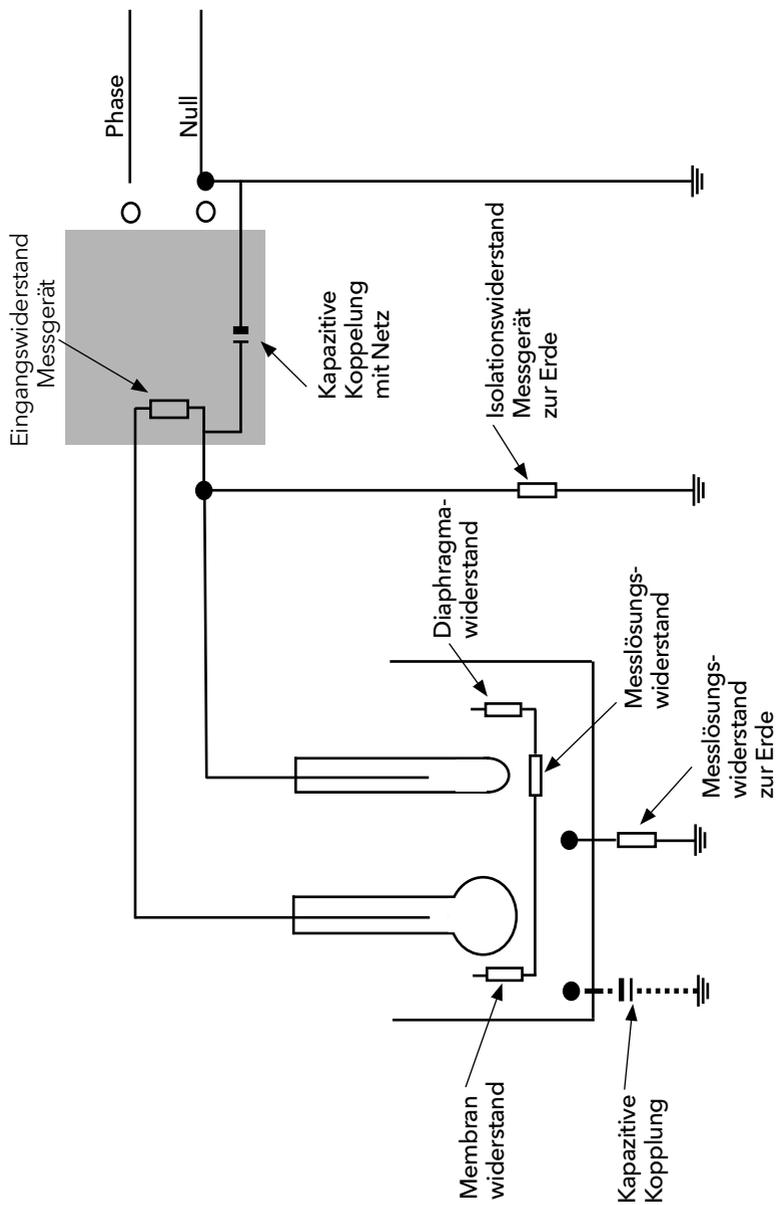


Abb. 29 Widerstandsverhältnisse im Messkreis

Temperaturabhängigkeit des Membranwiderstands

Zu berücksichtigen ist die relativ starke Temperaturabhängigkeit des Membranwiderstands. Als Ionenleiter nimmt bei Glas der Widerstand bei höheren Temperaturen ab und bei tiefen Temperaturen zu. Bei 0 °C z.B. ist der Widerstand der Glasmembran ca. 10mal größer als bei 25 °C.

Erdung

Eng verbunden mit den Widerstandsverhältnissen im Messkreis ist die elektrische Abschirmung und Erdung.

Idealerweise ist sowohl der Widerstand des Messgeräts als auch der Widerstand des Messguts gegen Erde unendlich groß. Bei Messungen in industriellen Anlagen ist das Messgut jedoch normalerweise über Rohrleitungen geerdet. Wenn in solch einem Fall das Messgerät ebenfalls geerdet ist, kann es durch Bildung einer Erdschleife zu erheblichen Fehlmessungen kommen.

Eine Erdung der Bezugsелектродenzuleitung kann sogar zu einem Kurzschluss führen, der die Bezugsелектроде über kurz oder lang zerstört.

Ist also der Messkreis über das Messgut geerdet, muss er auf jeden Fall durch einen Trennverstärker vom eigentlichen Messgerät galvanisch getrennt werden.

Abschirmung

Durch kapazitive oder induktive Kopplung der Messleitungen mit dem Netz oder direkt durch Einstrahlung ins Messgut (z.B. durch einen Magnetrührer oder eine Heizplatte) können Wechselströme im Messkreis fließen.

Diese Wechselspannungen führen zu einem messbaren Gleichspannungsanteil und unruhiger Anzeige. Der dadurch verursachte Messfehler liegt möglicherweise in der Größenordnung einiger 100stel pH-Einheiten. Im Zweifelsfall muss netzfrei, ohne Magnetrührer und Heizplatte, mit einem batterie- oder akkugespeisten pH-Meter gemessen werden. Für elektromagnetische Streufelder aller Art wirkt die hochohmige Glaselektrode wie eine Antenne. Sie muss deshalb, wie die dazu gehörige Messleitung, sorgfältig abgeschirmt sein.

Die Abschirmung darf auf keinen Fall durch „Basteleien“ oder Reparaturen unterbrochen werden!

Kabel und Steckkontakte

Aus all dem ergeben sich für die pH-Messung hohe Anforderungen an Kabel und Steckkontakte! Die Kabel sollten möglichst gut abgeschirmt und kurz sein. Beim Selbstanschluss von Kabeln besteht die Gefahr von ungewollten Kurzschlüssen oder Unterbrechungen der Abschirmung. Es empfiehlt sich deshalb stets die Verwendung der Originalkabel mit den Originalsteckverbindungen des Herstellers.

Bei längeren Kabelwegen, z.B. im industriellen Einsatz, ist die Gefahr von Einstreuungen über die Kabel sehr groß. Durch den großen Widerstand und die große Kapazität langer Kabel kommt es auch zu ungewöhnlich langen Ansprechzeiten bei der Messung. Dieser Effekt ist nur schwer von fehlerhaften Elektroden zu unterscheiden. Bei langen Messkabeln sollte deshalb ein Impedanzwandler direkt hinter die Messkette gesetzt werden.

Ein Teil der Elektroden von SI Analytics wird mit festvergossenen Anschlusskabeln geliefert. Viele besitzen jedoch ein Steckkopfsystem zum Anschluss der Verbindungskabel. Die Steckköpfe der Elektroden und der Kabel müssen für zuverlässige

pH-Messungen hohe Qualität besitzen. Mechanische Wackelkontakte, korrosionsbedingte Übergangswiderstände, Leckströme durch Feuchtigkeit usw. können nicht nur Messfehler verursachen, sondern auch die Elektrode zerstören.

Das original Steckkopfsystem von SI Analytics verhindert diese Fehler. Die Kontakte sind korrosionsfest vergoldet. Die Steckverbindung zwischen Kabel und Elektrode ist durch Verschraubung mechanisch gesichert und die Schraubverbindung ist durch einen O-Ring gegen Feuchtigkeit gedichtet. Die elektrische Abschirmung ist lückenlos in den Steckkopf integriert. Die Isolation zum Innenkontakt besteht aus extrem wasserabweisendem PTFE.

5.3 Zusammenfassung

Die heutigen Messgeräte sind alle mikroprozessorgesteuert. Der Eingangswiderstand des Messgerätes sollte ca. 10.000 mal höher sein als der Membranwiderstand der pH-Elektrode. Im Messgerät wird der von der Messkette ausgegebene Spannungswert, anhand der bei der Kalibrierung erhaltenen Werte (Nullpunkt und Steilheit), in einen pH-Wert umgerechnet.

KAPITEL 6

PRAXIS DER pH-MESSUNG

6.1 pH-Messung in unterschiedlichen Anwendungen

Wie bereits angesprochen, gibt es für die unterschiedlichen Anwendungen unterschiedliche Anforderungen. Der messtechnische Aufwand ist für die Messung von Abwasser deutlich niedriger als für die Messung von Trinkwasser. Das hat im Wesentlichen einen Grund: Der pH-Wert in stark gepufferten Lösungen ist einfacher zu bestimmen als in wenig gepufferten, ionenärmeren Medien.

Einige allgemeine Gesichtspunkte sollten vorausgeschickt werden:

1. Die verwendete Messkette muss für die jeweilige Anwendung geeignet sein.
2. Soweit nicht anders angeführt, sollten die Probengefäße und Kalibriergefäße vorher mit der jeweiligen Pufferlösung bzw. Probe gespült werden.

3. Auf einen Probentransport sollte verzichtet und vor Ort gemessen werden. Ist dies nicht zu vermeiden, müssen die Probengefäße luftfrei bis zum Rand befüllt werden.

4. Eine Messung ist, insbesondere bei biologischen Proben, schnellstmöglich durchzuführen. Durch die Auswahl des entsprechenden pH-Membranglases und Diaphragmas kann schon eine Vorauswahl für den Einsatz getroffen werden.

Bei Elektroden von SI Analytics kann man vier Membranglas-typen unterscheiden.

A-Glas hat eine kurze Ansprechzeit im Trink-, Brauch- und Abwasser. Es wird in allgemeinen Anwendungen und in ionenarmen Medien eingesetzt.

L-Glas kann bei tiefen Temperaturen und für allgemeine Anwendungen eingesetzt werden.

H-Glas ist für hohe Temperaturen, im sauren und alkalischen Bereich und bei hohen Natriumionenkonzentrationen gut einzusetzen.

S-Glas ist für heiße alkalische Medien besonders geeignet und wird daher hauptsächlich für Prozesselektroden eingesetzt.

Messungen in Getränken

Bei kohlendioxidhaltigen Getränken (z.B. Limonade, Bier) muss zunächst das Kohlendioxid ausgetrieben werden. Hierzu schüttelt man die Getränke in einem geschlossenes Gefäß, belüftet zwischendurch und fährt fort, bis kein Überdruck mehr entsteht. Anschließend wird über ein Faltenfilter filtriert.

Unsere Elektrodenempfehlung
A7780, N62 oder eine Elektrode aus der BlueLine 11-Reihe.

Messungen in wasserlöslichen Lacken

Gelmessketten sind für wasserlösliche Lacke nicht geeignet, da sie sich schlecht reinigen lassen. Ideal sind Messketten mit hohem Elektrolytausfluss und leicht zu reinigendem Diaphragma. Daher sollten Messketten mit Schliffdiaphragma verwendet werden. Abhängig von der Art der Probe kann eventuell eine Probenverdünnung mit destilliertem Wasser von Vorteil sein. Zudem ist die Eintauchtiefe der Messkette konstant zu halten. Die Bezugs elektrolytlösung sollte stets maximal aufgefüllt sein, um durch den hydrostatischen Druck ein Eindringen von Lack in die Messkette zu vermeiden.

Unsere Elektrodenempfehlung
ScienceLine-Serie z.B. A164 oder N64.

Messungen in Grund-, Leitungs-, Mineral- und Trinkwasser

Abhängig von der Leitfähigkeit kann es von Vorteil sein, die Messung unter Abschluss von Luft durchzuführen. Je nach Herkunft und regionalen Bodenverhältnissen kann das Puffervermögen der zu untersuchenden Proben sehr gering sein. Die Kalibrierung wird mit Pufferlösungen pH 6,87 und entsprechend pH 4,01 oder pH 9,18 durchgeführt.

Unsere Elektrodenempfehlung -
ScienceLine-Serie z.B. N62 oder N64.

Messungen in ionenarmem Quell- und Regenwasser

Die Probenahme flasche muss gut gespült werden. Idealerweise wird im Durchfluss gemessen. Falls das nicht möglich ist, muss in einem geschlossenen Gefäß gemessen werden. Die Verwendung spezieller Messketten ist in der Regel notwendig, idealerweise einer Messkette mit Schliff- oder Platindiaphragma.

Unsere Elektrodenempfehlung
ScienceLine-Serie z.B. N62 oder N64 aufgrund des erhöhten Anspruchs an die Genauigkeit und die Schwierigkeit der Applikation.

Messungen zur Prüfmittelüberwachung

Im Unterschied zu den bisher angeführten Anwendungen müssen zur Kalibrierung DIN-Pufferlösungen verwendet werden. Basische Proben müssen unter Luftabschluss gemessen werden. Die Differenz zwischen Messtemperatur und Kalibriertemperatur darf 0,1 °C nicht überschreiten. Der zugängliche Messbereich liegt entsprechend den pH-Werten der DIN-Pufferlösungen zwischen 1,68 und 12,45 pH-Einheiten.

Unsere Elektrodenempfehlung
ScienceLine-Serie z.B. N62 oder N64.

Stark saure Lösungen

Bei Messungen in Lösungen mit einem pH-Wert kleiner pH 1 tritt der Säurefehler auf, d.h. die gemessenen pH-Werte sind zu groß. Zusätzlich besteht im sauren Bereich die Gefahr der Korrosion der Glasmembran durch Fluoridionen und Phosphationen, vor

allem bei höherer Temperatur. Eine eventuelle Veränderung der Membran durch längeres Messen im stark sauren Bereich kann oft durch längeres Zwischenwässern der Elektrode wieder rückgängig gemacht werden.

Unsere Elektrodenempfehlung
N62 oder IL-pH-A120 MF.
Elektroden mit A Glas haben sich in internen Tests als beständiger gegen geringe Mengen an Fluoriden erwiesen.

Stark basische Lösungen

Im Bereich über pH 11 wird vor allem bei höheren Temperaturen die Quellschicht schnell verändert oder gar zerstört. Dadurch treten starke Asymmetriepotentiale und verlängerte Einstellzeiten auf. Enthalten die basischen Lösungen Natrium- oder Lithiumionen, kommt es auch zum sog. Alkalifehler, d.h. die Messung wird zu kleineren pH-Werten hin verfälscht. Um diese Fehler gering zu halten, verwendet man Glaselektroden, deren Membranglas auf den basischen Bereich optimiert ist (z.B. SI Analytics Typ H oder für heiße, basische Lösungen Typ S).

Unsere Elektrodenempfehlung
H62 oder H64.

Hohe Temperaturen

Bei Temperaturen über ca. 50 °C ist bei den Elektroden auf geeignete Ableitsysteme zu achten. Kalomel ist nur bis 50 °C einzusetzen. Bei Temperaturen über 100 °C kann der Elektrolyt siedend. Durch siedepunktserhöhende Zusätze zum Elektrolyten sind bestimmte Glaselektroden, Bezugselektroden und Einstabmessketten bis 110 °C einsetzbar. Beaufschlagen von Silber/Silberchlorid-Elektroden mit Überdruck ermöglicht prinzipiell Temperaturen bis 140 °C. Es ist jedoch zu beachten, dass der Einsatz bei hohen Temperaturen die Lebensdauer der Elektroden verkürzt.

Unsere Elektrodenempfehlung

SteamLine-Elektroden aus dem Prozessbereich.

Tiefe Temperaturen

Bei tiefen Temperaturen nimmt der Glasmembranwiderstand derart zu, dass normale Glaselektroden nur bis -5 °C eingesetzt werden dürfen. Darunter sind spezielle Tieftemperatur-Glaselektroden mit dem Membranglas Typ L nötig. Auch die meisten Bezugselektroden und Einstabmessketten eignen sich nicht für den Einsatz unter

+10 °C. Bei tieferen Temperaturen kristallisiert KCl in der Bezugselektrode aus. Diese kann durch Austausch des Elektrolyten auf den Einsatz bei tiefen Temperaturen umgerüstet werden (2,0 m KCl-Lösung von 20 °C bis -5 °C; in 1,5 m KCl mit 50 % Glycerin bis -30 °C, bzw. fertig konfektionierter Tieftemperatur-elektrolyt L 200 von SI Analytics.

Unsere Elektrodenempfehlung

Elektroden mit L Glas, z.B. L9180.

Extreme Ionenstärken

In sehr ionenstarken Lösungen kommt es leicht zu störenden Diffusionspotentialen am Diaphragma. In sehr ionenarmen Lösungen wird der Messgutwiderstand relativ hoch. Man sollte deshalb Diaphragmen mit hoher Ausflussrate, z.B. ein Schliff- oder Platindiaphragma, verwenden.

Unsere Elektrodenempfehlung

ScienceLine-Serie z.B. N62 oder N64.

Chemisch reaktive Lösungen

Stark basische, flusssäure- und phosphorsäurehaltige Lösungen greifen die Glasmembran vor allem bei erhöhten Temperaturen an. In gewissem Umfang ist ein Regenerieren z.B. durch längeres Wässern in 3 M KCl Lösung der Elektroden empfehlenswert. Auch stark oxidierende Lösungen (z.B. Lösungen mit Chlor, Brom, Jod, Chromat usw.) können zum Problem werden. In ihnen ist der Einsatz von Platindiaphragmen nicht möglich. Es können aber auch Referenzsysteme zerstört werden. In solchen Fällen muss die Bezugs elektrode durch einen Elektrolytschlüssel geschützt werden, oder man verwendet eine Doppelelektrolyt-Elektrode. In sulfidhaltigen Lösungen sind Bezugs elektroden mit Ag/AgCl-System wenig geeignet. Komplexbildner vergiften sowohl Ag/AgCl- und Hg/Hg₂Cl₂-Systeme. Hier hilft die Verwendung einer Bezugs elektrode mit Platindiaphragma und einem Elektrolytschlüssel. Des Weiteren können die Probleme eventuell durch den Einsatz der loLine Elektroden gelöst werden, da das Bezugssystem der loLine Elektroden kein Silber enthält und damit kein schwerlösliches Silbersulfid bilden würde.

Unsere Elektrodenempfehlung
IL-pH-A120MF.

Suspensionen und Emulsionen

In Lösungen mit fein verteilten Feststoffen oder Stoffen hoher Viskosität können Diaphragmen sehr leicht verstopfen. Diesbezüglich unempfindliche Diaphragmen wie das Platindiaphragma mit hohen Ausflussraten wirken dem entgegen. Nach Messungen in proteinhaltigen Lösungen (Milch, Blut, etc.) sollte man das Diaphragma mit Pepsinlösung reinigen. Eine andere Möglichkeit ist die Verwendung von Schliffdiaphragmen, die sich noch besser reinigen lassen.

Unsere Elektrodenempfehlung
ScienceLine-Serie z.B. N62 oder N64.

Bei der Verwendung im Pharmabereich sind die loLine-Elektroden wie z.B. IL-pH-A120 MF eine gute Alternative.

Abrasives Messgut

Bewegtes Messgut mit festen, harten Schwebeteilchen kann die Oberfläche der Glaselektrode beschädigen. Dies macht sich

meist durch verlängerte Einstellzeiten bemerkbar. Durch häufiges Regenerieren der Glasmembran und erneutes Kalibrieren kann dies in gewissem Umfang kompensiert werden.

Unsere Elektrodenempfehlung
ScienceLine-Serie N64.

Festes Messgut

Festes Messgut, wie z.B. Teig oder Bodenproben, ist nicht ohne Weiteres für die Bestimmung des pH-Wertes geeignet. Hier kommt es auf die Einhaltung genau definierter Messvorschriften an, damit die Messergebnisse vergleichbar sind. Bodenproben z.B. werden in einer bestimmten Menge Wasser suspendiert, die in einem genau festgelegten Verhältnis zur Masse des Messguts stehen muss. Dazu kommt noch ein Suspendierungszusatz (z.B. CaCl_2 -Lösung). Der pH-Wert wird erst nach einer bestimmten Absetzzeit gemessen. In solchen Fällen muss auf die genaue DIN-Vorschrift geachtet werden (für Bodenproben z.B. DIN 19684).

Unsere Elektrodenempfehlung
ScienceLine-Serie z.B. N62 oder N64.

6.2 pH-Messung in organischer Lösung

Relevanz der Übertragung der pH-Messung auf nicht wässrige Systeme

Die Anforderungen vor allem der Pharmaindustrie an die Durchführbarkeit und Genauigkeit von pH-Messungen und Titrationsen in nicht wässrigen Medien zur Prozess- und Qualitätskontrolle nehmen stetig zu. Diese Untersuchungen sind notwendig, da sich viele der Substanzen nicht in Wasser lösen.

Daher ist es wichtig, zu prüfen, inwieweit bei solchen Analysen von einer pH-Messung gesprochen werden kann, und wie sich die Elektroden in einem solchen Medium verhalten. Denn eine optimale und möglichst kurze Einstellzeit ist die Basis bei der Durchführung reproduzierbarer und genauer Untersuchungen. Dass bedeutet eine möglichst kurze Zeitdauer, bis sich ein stabiler Messwert eingestellt hat.

Theoretische Betrachtungen bei der pH-Messung in nicht wässrigen Systemen

Der größte Unterschied zur klassischen pH-Messung in wässrigen Lösungen ist, dass der pH-Wert laut DIN 19260 nur in wässrigen Medien definiert ist. [12]

Aussagen über die H^+ -Aktivität des pH in Wasser sind somit nicht auf andere Lösungsmittel übertragbar. Man kann aber ähnliche Betrachtungen für wasserähnliche Lösungsmittel anstellen und folgende Gleichung aufstellen:



Aprotische Lösungsmittel wie z.B. DMSO oder Benzol dissoziieren nicht nach dieser Gleichung und sind nicht in dieser Untersuchung betrachtet worden. H_2Ly^+ ist das protonierte Lösungsmittelmolekül und wird Lyonium-Ion genannt. Ly^- ist das deprotonierte Lösungsmittelmolekül und heißt Lyat-Ion. Damit haben wasserähnliche Lösungsmittel eine Eigendissoziation, die eine Einführung einer pH-Skala für dieses Lösungsmittel ermöglicht. Abb. 30 gibt Aufschluss über einige Werte für gängige Lösungsmittel.

Lösungsmittel	Lyonium-Ion	Lyat-Ion	pK _{Ly}
Schwefelsäure	H ₃ SO ₄ ⁺	HSO ₄ ⁻	3,6
Wasser	H ₃ O ⁺	OH ⁻	14,0
Methanol	CH ₃ OH ₂ ⁺	CH ₃ O ⁻	16,7
Ethanol	C ₂ H ₅ OH ₂ ⁺	C ₂ H ₅ O ⁻	19,1

Abb. 30 Gängige Lösungsmittel mit den resultierenden Ionen und dem pK_{Ly} Wert bei 25 °C [13]

Die Länge der pH-Skala ergibt sich aus dem pK_{Ly}-Wert. Im Wasser ist sie 14 und bei Ammoniak ist die Skala 22 Einheiten lang. Der Neutralpunkt der Skala befindet sich bei der Hälfte des pK_{Ly}-Wertes und beschreibt den Punkt an dem Lyonium- und Lyat-Ionenaktivität gleich sind. Für Wasser zum Beispiel ist das 7 bei 25 °C.

Da sich die Bestimmung der pH-Werte auf eine konventionelle wässrige pH-Skala bezieht, muss für korrekte Messungen für jedes Lösungsmittel eine eigene pH-Skala erstellt werden. Durch das Fehlen von Bezugspufferlösungen auf Basis der jeweiligen Lösungsmittel kann daher keine Umrechnung der eigentlichen

Messgröße mV, wie sie von pH-Elektroden geliefert wird, in einen pH-Wert erfolgen. Würde man mit den üblichen wässrigen Pufferlösungen kalibrieren und anschließend eine pH-Messung in einem nichtwässrigen Medium durchführen, entspräche dies dem sprichwörtlichen Vergleich von Äpfeln mit Birnen.

Man muss nun die zwei Möglichkeiten der pH-Messung und der Titration unterscheiden.

Bei Titrationen wird meist nicht der exakte pH-Wert, sondern ein pH-Sprung betrachtet. Hierbei wird der Äquivalenzpunkt zur Gehaltsberechnung verwendet. Es kommt also nicht auf den absoluten pH-Wert an, sondern nur auf den Verbrauch, bei dem der Sprung beobachtet wurde. In nichtwässrigen Medien kann immer nur eine direkte mV-Messung erfolgen. Der Hauptgrund in der Nichtvergleichbarkeit und damit der Umrechnung des gemessenen mV-Werts in einen pH-Wert in nichtwässrigen Lösungsmitteln liegt darin, dass die Aktivität der Wasserstoffionen nicht bekannt ist. Die Messung wird erschwert durch ein Auftreten einer Phasengrenzspannung am Diaphragma beim Kontakt

des nichtwässrigen Lösungsmittels mit dem Bezugselektrolyten der Elektrode. [3]

Des Weiteren wird die Messung durch die geringen Leitfähigkeiten im organischen Lösungsmittel erschwert. Schon bei pH-Messungen in destilliertem oder entmineralisiertem Wasser zeigt sich der Einfluss der Leitfähigkeitsverringering in sehr unruhigen und instabilen Messwerten. Die Elektroden bzw. ihre Membran sollten daher vor der Messung konditioniert sprich formiert werden. Dabei wird der Widerstand der Glasmembran in den entsprechenden Lösungsmitteln herabgesetzt und folglich eine bessere und schnellere Einstellzeit der Elektrode gewährleistet. Die Elektrode ist damit schon auf das nichtwässrige Medium eingestellt und eine schnellere Messung kann erfolgen. [3]

Dazu werden beispielsweise vor jeder Messung die Elektroden erst 30 Sec in Wasser und dann 30 Sec in Puffer pH 7,00 und anschließend 30 Sec in dem nichtwässrigen Medium wie Isopropanol (100%) oder Isopropanol/Toluol Mischungen (50% : 50%) konditioniert.

Praktische Versuche im System Isopropanol und Isopropanol/Toluol

Für die Messung in nichtwässrigen Lösungsmitteln wird der Einsatz von Elektroden mit einem dem Messmedium möglichst ähnlichen Bezugselektrolyten empfohlen. Um zwei gebräuchliche Lösungsmittel näher zu untersuchen und zu entscheiden, ob ein dem Lösungsmittel ähnlicher Elektrolyt die Messung erleichtert oder ob auch die gängige 3 molare KCl-Lösung verwendet werden kann, wurden die Einstellzeiten von zwei Elektroden (N64, N6480 eth) in sauren oder basischen Isopropanol und Isopropanol/Toluol Mischungen untersucht. Der Unterschied in beiden Elektroden besteht nur im Bezugselektrolyten. Bei der N6480 eth besteht dieser aus einer mit LiCl gesättigten Ethanol-Lösung, während es bei der N64 eine 3 molare KCl-Lösung ist.

Die Bauform beider Elektroden ist in Abbildung 31 dargestellt.



Abb. 31 N6480

Messung des zeitlichen Einstellverhaltens in Abhängigkeit des Wassergehaltes der Probe

Die Messungen wurden mit unterschiedlichem Wasseranteil durchgeführt. Für jede Messung wurden 3 ml wässrige 0,01 molare HCl oder 0,01 molare NaOH zu 30 ml Isopropanol/Wasser oder Isopropanol/Toluol Mischungen zugefügt. Die Verhältnisse der Isopropanol/Toluol Mischungen in den Messlösungen waren stets 50% : 50%.

In den Abbildungen 32 - 36 ist das Einstellverhalten der Einstabmessketten N64 und N6480 eth in Abhängigkeit des Gehaltes an Wasser und bei drei verschiedenen Zeiten (0 Sec (direkt nach dem Eintauchen der Elektrode), nach 30 Sec und nach 60 Sec) dargestellt.

In dem hier vorliegenden Fall dürfen keine pH-Messungen im nichtwässrigen Medium mit einem Wassergehalt kleiner 30% durchgeführt werden sondern nur mV-Messungen. Erst ab einem größeren Wasseranteil kann hier von einer klassischen pH-Messung gesprochen werden.

Bei einer Vorbehandlung, sprich Formierung der Elektrode, ist im nichtwässrigen Lösungsmittel mit einer Einstellzeit von minimal 30 Sec ist zu rechnen. Es kann bei der Messung auch ein Bezugselektrolyt aus 3 molarer KCl verwendet werden.

Diese Aussagen sollten nochmals überprüft werden, indem der mV-Verlauf bei unterschiedlichen Wassergehalten in den nichtwässrigen Lösungsmitteln mit beiden Elektroden ermittelt wird. Die Einstellzeiten der N6480eth im rein wässrigen System und der N64 im nichtwässrigen System liegen bei 30 Sec. Der Fall ist bei der N64 im rein wässrigen und bei der N6480 eth nichtwässrigen System anders zu betrachten. Hier liegen die Einstellzeiten weniger als 10 Sec für die N64 und ca. 10 Sec für die N6480 eth. Im System Isopropanol-Toluol sind dort die mV-Verläufe unruhiger.

Die Abbildungen 36 - 39 zeigen die Ergebnisse in diesem System bei beiden Elektroden und unterschiedlichen Wassergehalten.

Diese Untersuchung zeigt, dass für das Einstellverhalten der Elektrode neben dem Wassergehalt auch wichtig ist, ob in HCl oder NaOH gemessen wird. Bei rein nichtwässrigen Lösungen und der Bestimmung mit HCl ist eine N6480eth zu bevorzugen, da hier mit einer schnelleren Einstellzeit (~ 40 Sec) zu rechnen ist. Ein sehr unruhiger Verlauf konnte im Bereich von 30-40 % Wassergehalt verzeichnet werden. Bei der Messung in sauren Lösungen ist durch die erhöhte H⁺-Ionenaktivität mit einer schnelleren Einstellung eines stabilen Messwertes zu rechnen.

Schwieriger werden die Messungen im alkalischen Bereich. Mit einer Einstellzeit von ca. 80 Sec im rein nichtwässrigen System mit der N64 ist zu rechnen. Im rein wässrigen System ist ein stabiler Endwert für die N64 nach ca. 20 Sec erreicht. Mit der N6480eth ist mit ca. 60 Sec für das rein nichtwässrige System zu rechnen. Im rein wässrigen System ist mit einer Wartezeit von ca. 50 Sec für die N6480 eth zu rechnen.

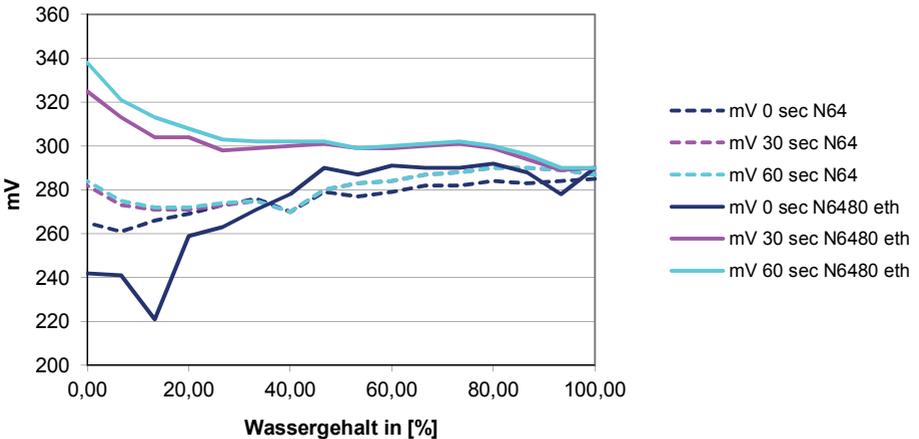


Abb. 32 mV Entwicklung von beiden Elektroden in Isopropanol/Wasser-Gemischen, nach HCl-Zugabe

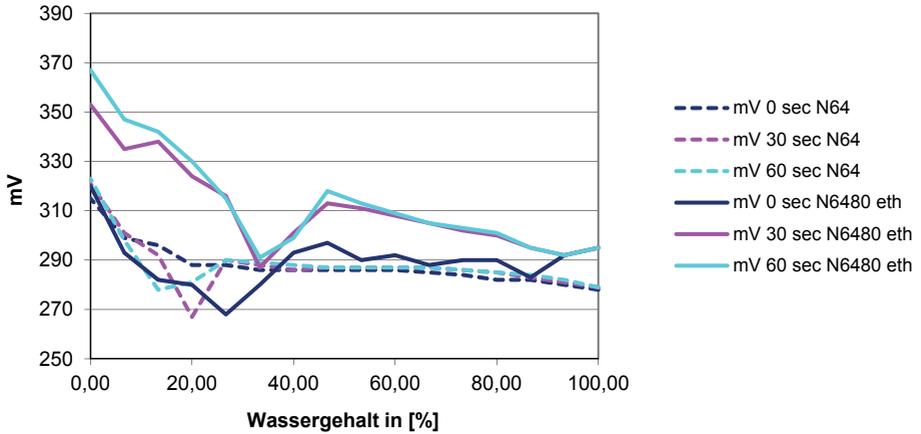


Abb. 33 mV-Verlauf von beiden Elektroden in Isopropanol/Toluol-Gemischen nach HCl-Zugabe

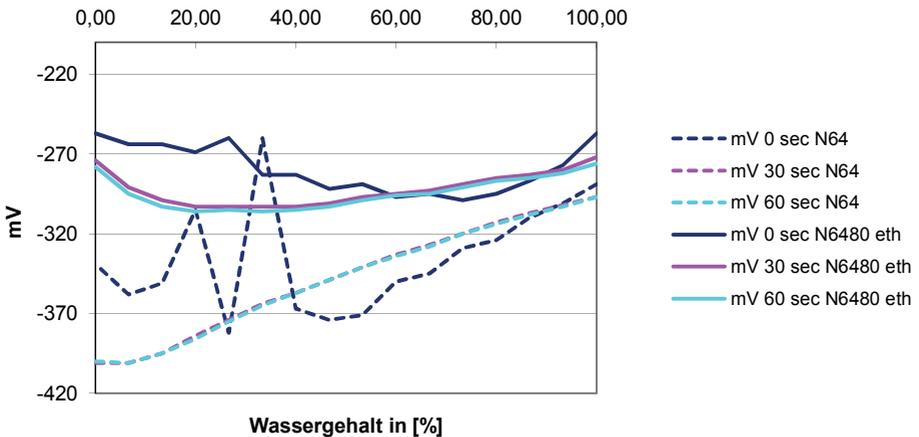


Abb. 34 mV-Verlauf von beiden Elektroden in Isopropanol/Wasser-Gemischen, nach NaOH-Zugabe

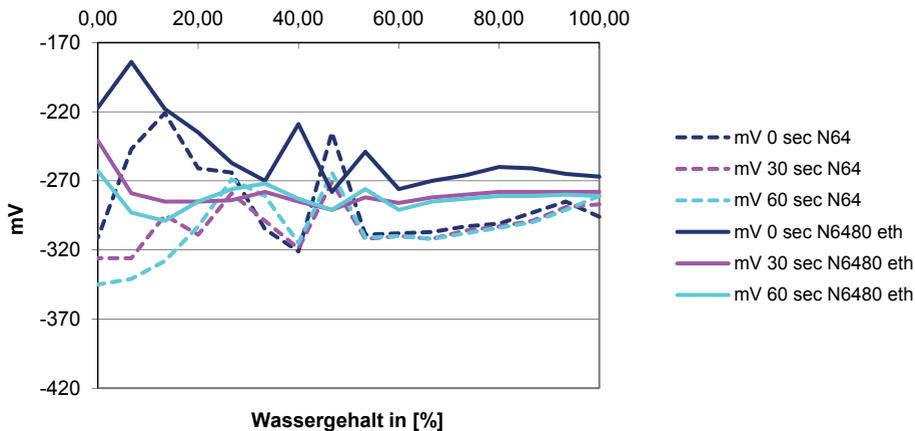


Abb. 35 mV-Entwicklung von beiden Elektroden in Isopropanol/Toluol-Gemischen, nach NaOH-Zugabe

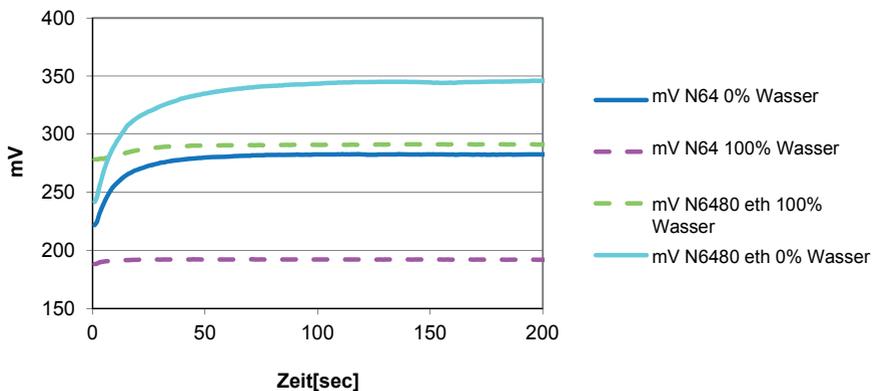


Abb. 36 mV-Verlauf von beiden Elektroden in Abhängigkeit des Wassergehaltes in Isopropanol-Toluol-Gemischen, nach HCl-Zugabe

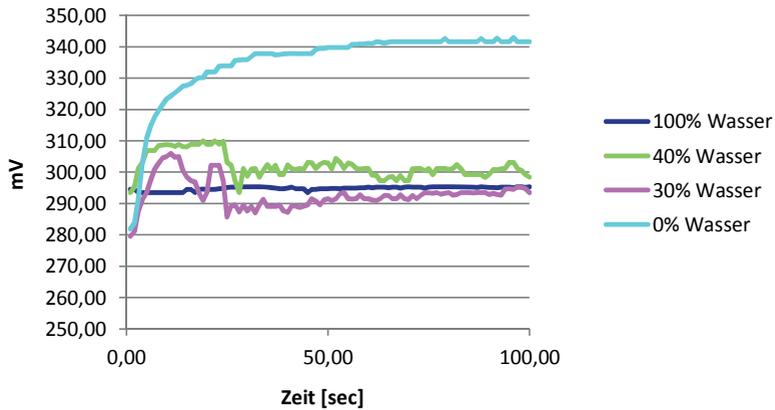


Abb. 37 mV-Verlauf der Elektrode N6480 eth in Isopropanol-Toluol-Gemischen, nach HCl-Zugabe

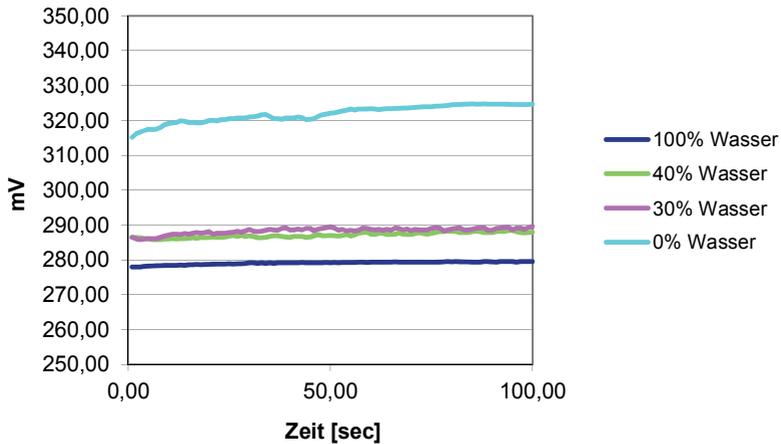


Abb. 38 mV-Verlauf der Elektrode N64 in Isopropanol-Toluol-Gemischen, nach HCl-Zugabe

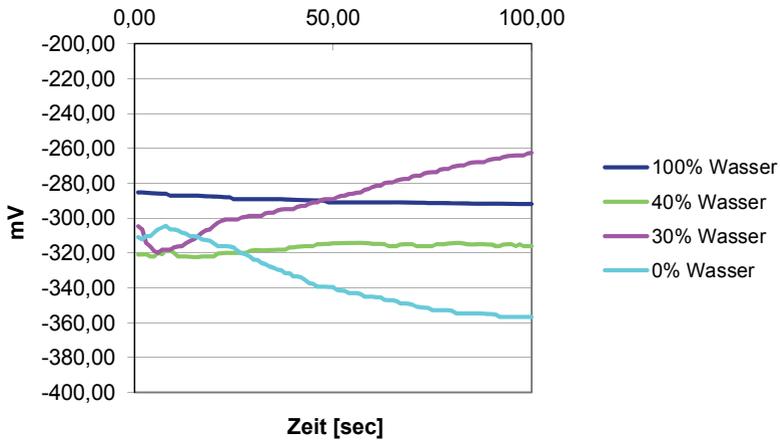


Abb. 39 mV-Verlauf der Elektrode N64 in Isopropanol-Toluol Gemischen, nach NaOH-Zugabe

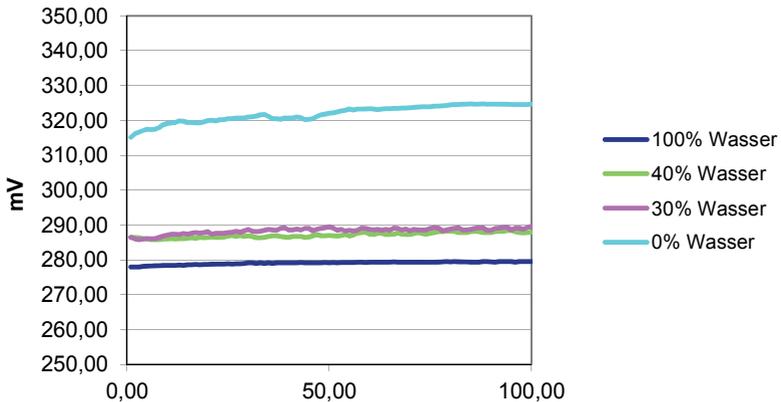


Abb. 40 mV-Verlauf der Elektrode N6480 eth in Isopropanol-Toluol-Gemischen, nach NaOH-Zugabe

6.3 Zusammenfassung

In den hier untersuchten Systemen dürfen keine pH-Messungen im nichtwässrigen Medium mit einem Wassergehalt kleiner 30 % durchgeführt werden, sondern nur mV-Messungen. Erst ab einem größeren Wasseranteil kann hier von einer klassischen pH-Messung gesprochen werden. Im System Isopropanol/Wasser ist mit einer Einstellzeit von 30 Sec zu rechnen, im System Isopropanol/Toluol ist mit einer Einstellzeit von 60 Sec zu rechnen bei 0 % Wasser, auch bei einer Vorbehandlung, sprich Formierung der Elektrode. Es kann bei der Messung mit einem Wassergehalt von >30 % auch ein Bezugselektrolyt aus 3 molare KCl verwendet werden. Damit kann man sagen, dass der Wassergehalt der Probe und die H⁺-Ionen Aktivität die ausschlaggebenden Punkte bei der Auswahl der am besten geeigneten Elektrode sind.

Besonderer Wert muss auf die Wartung und Pflege der Elektroden gelegt werden, um die Standzeit zu optimieren.

KAPITEL 7

EINSATZEMPFEHLUNG, WARTUNG UND PFLEGE VON ELEKTRODEN

7.1 Elektrodenempfehlungen

Aufgrund der Vielzahl unserer Elektroden sind in den folgenden Tabellen einige exemplarisch, für messtechnisch gleiche Ausführungen, herausgegriffen und die jeweiligen Einsatzempfehlungen angegeben.

So steht die Elektrode BlueLine 11 pH stellvertretend für die Versionen 12-, 14-, 15-, 17-, 18- und 19 pH. Bei den ScienceLine und IoLine pH-Elektroden in den Versionen N 62 und H 62 sowie ILpHA120MF und ILpHH120MF zu beachten, dass es diese auch in größeren Schaftlängen gibt, die bei gleichen Einsatzbedingungen eine schnellere und stabilere Messergebnisse, sowie eine längere Lebensdauer der Elektrode bewirken. Die höhere Elektrolytsäule und der damit verbundene größere Elektrolytfluss vermindert unerwünschte Diffusionspotentiale am Diaphragma und spült es frei.

Bei einigen Applikationen können aufgrund der bestimmten Einsatzbedingungen, andere Elektrodenempfehlungen angebracht sein, da sich auch gleich lautende Applikationen durch unterschiedliche Konzentrationen oder Temperaturen grundlegend unterscheiden können.

Bitte beachten Sie auch die Materialbeständigkeit des Sensors gegenüber dem Messmedium.

pH Fibel

Einwirkungsbereich	Elektrodenreihen		pH-Messung						BlueLine	Redox		Leitfähigkeit						
	Exemplarische Sensoren	IoLine								ScienceLine	BlueLine	ScienceLine						
	IL-pH-A120MP	IL-pH-H120MP								Ag 6280	Pt 62	Pt 8280	31 RX	32 RX	LF 313 T NPTC	LF 413 T	LF 613 T	LF 713 T
			A 7780	H 62	H 64	L 32	L 8280	N 62	N 64	11 pH	22 pH	13 pH						
	Anwendung																	
Chemie	Atz-, Beiz- und Erweichungsälder																	
	Bleich- und Färbereidälder																	
	Bohildemulsionen																	
	Cyanidengiftung																	
	Dispersionstarbstoff																	
	Emulsion, Wasserbasis																	
	Emulsion, teilwässrig																	
	Farbe/Lack, wasserlöslich																	
	Fixierbad																	
	Lacke, wässrig																	
	Lacke, teilwässrig																	
	Laugen, extrem																	
	Öl/Wasser-Emulsion																	
	Organischer Anteil hoch																	
	Papier-Extrakt																	
	Säuren, extrem																	
	Südhaltige Flüssigkeit																	
	Suspension, Wasserbasis																	
	Tinten																	
	Viskose Proben																	
Getränkereproduktion	Feldmessung	Bach																
		Grundwasser																
		Seegewässer																
		Meerwasser																
		Regenwasser																
Wein	Feldmessung	Bier																
		Fruchtsaft																
		Gemüsesäfte																
		Limonaden																
		Mineralwasser																
		Salz																
		Spirituosen																
		Wein																

Einsatzbereich	Elektrodenserie	pH-Messung										Leitfähigkeit															
		InLine		ScienceLine				BlueLine		Redox			ScienceLine														
Anwendung	Exemplarische Sensoren	IL-pH-A120MF	IL-5pH-A	A 7780	N 1048 A	L 32	L 39	L 6880	L 8280	N 62	N 64	11 pH	22 pH	13 pH	21 pH	27 pH	Pt 62	Pt 6140	Pt 8280	31 RX	32 RX	LF 313 T N/TC	LF 413 T	LF 613 T	LF 713 T		
		Kosmetik	Crime																								
Haarfarbmittel																											
Haargel																											
Haarschaum																											
Lotion																											
Make-Up																											
Mundspülösungen																											
Rasienschaum																											
Sonnenmilch																											
Zahnpasta																											
Landwirtschaft	Böden (Extrakt/Aufschlammung)																										
	Düngemittel-Lösung																										
	Gemüse																										
	Jauche																										
Lebensmittelproduktion	Obst																										
	Brot/Teig																										
	Essig																										
	Fett																										
	Fisch																										
	Fleisch																										
	Honig																										
	Margarine																										
	Kaffee-Extrakt																										
	Konfektur/Marmelade																										
Molkerei	Mayonnaise																										
	Wurst																										
	Butter																										
	Joghurt																										
	Käse																										
	Milch																										
Oberflächen	Rahm																										
	Sahne																										
	Haut																										
	Leder																										
Papier																											
Textilien																											

pH Fibel

Einsatzbereich	Elektrodenarten		pH-Messung		BlueLine	Redox		Leitfähigkeit
	Exemplarische Sensoren	IQLine	Scienceline	Scienceline		Scienceline	BL*	
Anwendung	IL-pH-A120MF IL-pH-H120MF IL-Micro-pH-A IL-SP-pH-A	A 157 A 7780 H 62 H 64 N 1048 A L 32 L 39 L 6880 L 8280 N 62 N 64 N 6000 A N 6003			T1 pH 22 pH 13 pH 16 pH 21 pH 27 pH	Pi 62 Pi 6140 Pi 8280 Pi 5900 A 31 BX 32 BX	BL*	LF 213 T LF 313 T LF 313 T NFTC LF 413 T LF 613 T LF 713 T
Technikum Pharmazie, Biologie, Biotechnologie, Medizin, Mikrobiologie	Agar-Agar-Gel							
	Enzymlösungen							
	Infusionslösungen							
	Keine Gefäße/Probenmengen							
	Kulturmedien							
	Magensaft							
	NMR-Probenröhrchen							
	Präzisionsmessung							
	Proteinhaltige Flüssigkeit							
	Serum							
	Trispuffer							
Wasser	Urin							
	Viols							
	Kühlwasser							
Waschmittel	Heiße Laugen							
	Heiße Säuren							
	Detergentien							
	Desinfektionsmittel							
	Reinigungsmittel							
	Seifenlösung							
	Spülmittel							
Wasser	Tensidlösung							
	Abwasser, allgemein							
	Aquariumswasser							
	Entsorgung/Ionenaustauscher							
	Extreme pH-Werte							
	Ionenarme Medien							
	Kesselpfeisewasser							
	Kondensat							
	Reinstwasser							
	Salzlösung, Sole							
Trinkwasser								
Tropfen								

* BL = BlueLine

7.2 Wartung und Pflege der Elektroden

Besonderer Wert muss auf die Wartung und Pflege der Elektroden gelegt werden, um die Standzeit zu optimieren.

Folgende Empfehlungen können wir für die Handhabung und Pflege geben:

- *Befindet sich über Membran und Diaphragma eine Wässerungskappe, so wird sie entfernt. Sie enthält Elektrolyt-Lösung L300 (Kaliumchlorid-Lösung 3 mol/l). Die Elektrode ist messbereit.*
- *Trocken aufbewahrte Elektroden werden 24 Stunden in Elektrolyt-Lösung gewässert.*
- *Im Elektrolytraum des Bezugssystems fehlende Kaliumchloridlösung wird nachgefüllt.*
- *Der Füllstand der Elektrolytlösung soll immer mindestens 5 cm über dem Niveau des Messmediums liegen.*
- *Zum Kalibrieren und Messen von Flüssigelektrolyt-Elektroden muss der Verschluss der Nachfüllöffnung geöffnet werden.*

- *Das Diaphragma muss in die Messlösung eintauchen.*

- *Bei wartungsarmen Elektroden mit Gel-Füllung, DURALID® oder REFERID®-System erübrigt sich das nachfüllen.*

- *Die Wässerung mit Elektrolytlösung ist bei diesen Elektroden besonders wichtig.*

Messen des pH-Wertes

Beachten Sie zum Kalibrieren und Messen bitte auch die Gebrauchsanleitung der Messeinrichtung. Um Verfälschungen der Messergebnisse zu minimieren, sind Elektroden, die unter extremen Bedingungen oder an den Grenzen der spezifizierten Einsatzbereiche eingesetzt werden, entsprechend häufiger zu kalibrieren. Für eine exakte Kalibrierung empfehlen wir den Einsatz unserer heißdampf-sterilisierten, nach DIN 19 266 zertifizierten, Pufferampullen. Verwenden Sie nur frische Pufferlösungen.

Lagerung und Wartung

- Elektroden sollten zwischen 0 und 40° C gelagert werden. In Abhängigkeit von den Lagerbedingungen (Temperatur und Luftfeuchtigkeit) kann die Wässerungsflüssigkeit im Käppchen frühzeitig austrocknen. In diesem Fall muss die Elektrode mindestens 24 Stunden in Kaliumchlorid-Lösung 3 mol/l gewässert werden, bevor sie messbereit ist.
- Der Elektrolyt muss bei pH-Einstabmessketten und Bezugselektroden mit Flüssigelektrolyt gelegentlich aufgefüllt oder erneuert werden.
- Kristalle im Elektrolytraum von Flüssig-Elektrolyt-Elektroden können durch Erwärmung im Wasserbad aufgelöst werden. Die Elektrolytlösung sollte anschließend erneuert und die Elektrode kalibriert werden.

Reinigung

- Verschmutzungen an Membran/Pt-Sensor und Diaphragma führen zu Messabweichungen. Beläge können mit verdünnten Mineral Säuren (z.B. Salzsäure 1:1) entfernt, organische Verschmutzungen mit geeigneten Lösungsmitteln gelöst, Fette mit Tensidlösungen entfernt und Eiweiß mit salzsaurer Pepsinlösung (Reinigungslösung L510) gelöst werden. Die Elektrode nach Reinigung mit destilliertem Wasser abspülen, nicht trocken reiben.
- Von außen verstopfte Keramik-Diaphragmen werden durch vorsichtiges Abreiben mit feinem Sandpapier oder einer Diamantfeile wieder funktionsfähig. Die pH-Glasmembran darf dabei nicht verkratzt werden!
- Platindiaphragmen dürfen nicht mechanisch behandelt werden. Einer chemischen Reinigung (z.B. mit verd. Salzsäure) kann ein Freispülen folgen (z.B. Absaugen mit Vakuum).

- *Schliffdiaphragmen werden vor der Messung durch leichtes Anheben und anschließendes Aufstecken der Schliffhülse auf den Schliffkern betriebsbereit gemacht. Die Nachfüllöffnung sollte dabei geöffnet sein. Achtung: dabei fließt verstärkt Elektrolyt aus, so dass eine einwandfreie Benetzung der Schliffoberfläche stattfindet. Die Glasmembran kann durch Abreiben mit einem ethanolgetränkten, fusselreifen Tuch gereinigt werden.*

Qualität

Jede Elektrode muss die strengen Qualitätsanforderungen unserer Endprüfung erfüllen, um das Optimum an Messicherheit, Einstellungsgeschwindigkeit und Lebensdauer zu liefern. Eine pauschale Aussage über Standzeiten der Elektrode ist nicht möglich. Die Lebensdauer ist stark abhängig von den Einsatzbedingungen. Extreme Bedingungen sind z.B. hohe oder häufig wechselnde Temperaturen, starke Säuren und Laugen, Eiweiß und stark verschmutzte Lösungen, Elektrodengifte wie Sulfid, Bromid und Jodid. Flusssäure und heiße Phosphorsäure greifen Glas an.

7.3 Zusammenfassung

Die hier vorgestellten Empfehlungen zur Reinigung und Wartung sollten befolgt werden, um möglichst sichere Messungen durchzuführen und eine lange Lebensdauer der Elektroden zu erreichen. Die Elektrode muß immer auf die Applikation abgestimmt werden um die bestmöglichen Messergebnisse zu erhalten .

FACHWORTVERZEICHNIS

Auflösung: kleinste von der Anzeige eines Messgeräts noch darstellbare Differenz zwischen zwei Messwerten.

Diaphragma: ein für Lösungen durchlässiger Körper in der Gehäuswand von Referenzelektroden oder Elektrolytbrücken. Es vermittelt den elektrischen Kontakt zwischen zwei Lösungen und erschwert den Elektrolyttaustausch. Der Begriff Diaphragma wird u.a. auch für Schliff- und diaphragmalose Überführungen verwendet.

Justieren: in eine Messeinrichtung so eingreifen, dass die Ausgangsgröße (z. B. die Anzeige) vom richtigem Wert oder einem als richtig geltenden Wert so wenig wie möglich abweicht, oder dass die Abweichungen innerhalb der Fehlergrenzen bleiben.

Kalibrieren: Vergleich der Ausgangsgröße einer Messeinrichtung (z. B. die Anzeige) mit dem richtigen Wert oder einem als richtig geltenden Wert. Häufig wird der Begriff auch dann verwendet, wenn die Messeinrichtung gleichzeitig justiert wird (siehe Justieren).

Kettennullpunkt: der Nullpunkt einer pH-Elektrode ist der pH-Wert, bei dem die pH-Elektrode bei einer gegebenen Temperatur die Kettenspannung Null hat. Falls nicht anders vermerkt, gilt dies bei 25 °C.

Kettenspannung: die Elektrodenspannung U ist die messbare Spannung einer Elektrode in einer Lösung. Sie ist gleich der Summe sämtlicher Galvanispannungen der Elektrode. Ihre Abhängigkeit vom pH ergibt die Elektrodenfunktion, die durch die Parameter Steilheit und Nullpunkt charakterisiert ist.

Messgröße: die Messgröße ist die physikalische Größe, die durch die Messung erfasst wird, z. B. pH oder Leitfähigkeit.

Messlösung: Bezeichnung für die messbereite Probe. Eine Messprobe wird aus der Analysenprobe (Urprobe) gewöhnlich durch Aufbereitung erhalten. Messlösung und Analysenprobe sind dann identisch, wenn keine Aufbereitung erfolgte.

Messwert: ist der spezielle, zu ermittelnde Wert einer Messgröße. Er wird als Produkt aus Zahlenwert und Einheit angegeben (z. B. 3 m; 0,5 s; 5,2 A; 373,15 K).

Molalität: ist die Menge (in Mol) eines gelösten Stoffs in 1000 g Lösungsmittel.

Nullpunkt: Bezeichnung für die Offsetspannung einer pH-Elektrode. Es ist die messbare Kettenspannung einer symmetrischen Elektrode, deren Membran in eine Lösung mit dem pH des nominalen Elektrodennullpunkts (pH = 7) taucht.

Offsetspannung: die messbare Kettenspannung einer symmetrischen Elektrode, deren Membran in eine Lösung mit dem pH Wert des nominellen Elektroden-Nullpunkts taucht. Der Nullpunkt ist Bestandteil der Offset-Spannung.

pH-Wert: ist ein Maß für die saure oder basische Wirkung einer wässrigen Lösung. Er entspricht dem negativen dekadischen Logarithmus der molalen Wasserstoffionenaktivität dividiert durch die Einheit der Molalität. Der praktische pH-Wert ist der Messwert einer pH-Messung.

Potentiometrie: Bezeichnung für eine Messtechnik. Das von der Messgröße abhängige Signal der verwendeten Elektrode ist die elektrische Spannung. Der elektrische Strom bleibt dabei konstant.

Redoxspannung: wird durch im Wasser gelöste oxidierende oder reduzierende Stoffe verursacht, sofern diese an einer Elektrodenoberfläche (z. B. aus Platin oder Gold) wirksam werden.

Referenztemperatur: festgelegte Temperatur zum Vergleich temperaturabhängiger Messwerte. Bei Leitfähigkeitsmessungen erfolgt eine Umrechnung des Messwerts auf einen Leitfähigkeitswert bei 20 °C oder 25 °C Referenztemperatur.

Standardlösung: ist eine Lösung, deren Messwert per Definition bekannt ist. Sie dient zum Kalibrieren einer Messeinrichtung.

Steilheit: die Steigung einer linearen Kalibrierfunktion.

Temperaturfunktion: Bezeichnung für eine mathematische Funktion, die das Temperaturverhalten z. B. einer Messprobe, eines Sensors oder eines Sensorteiles wiedergibt.

Temperaturkoeffizient: Wert der Steigung einer linearen Temperaturfunktion.

Temperaturkompensation: Bezeichnung für eine Funktion, die den Einfluss der Temperatur auf die Messgröße berechnet. Die Funktionsweise der Temperaturkompensation ist je nach zu bestimmender Messgröße unterschiedlich. Für potentiometrische Messungen erfolgt eine Anpassung des Steilheitswerts an die Temperatur der Messprobe, jedoch keine Umrechnung des Messwerts.

Widerstand: Kurzbezeichnung für den spezifischen elektrolytischen Widerstand. Er entspricht dem Kehrwert der elektrischen Leitfähigkeit.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] N. G. Connelly, IUPAC Nomenclature of inorganic chemistry, IUPAC recommendations 2005
- [2] Römpp-Chemie Lexikon, J.Falbe, M. Regitz 1991, Georg Thieme Verlag, Stuttgart
- [3] H.Galster, pH Messung, VCH Weinheim, 1990
- [4] Greenbook IUPAC 2nd ed.
- [5] K. Schwabe, pH- Messtechnik, Verlag Theodor Steinkopf 1963
- [6] J.N. Brønstedt, Zur Theorie der Säuren und Basen und der proteolytischen Lösungsmittel, Z. Phys.Chem, 169A (1934) 52-74
- [7] Hollemann-Wiberg, Lehrbuch der anorganischen Chemie, 102. Auflage, Verlag Walter de Gruyter, Berlin, New York 2007
- [8] G. Tauber, Störpotentiale am Diaphragma, Laborpraxis 6, 1982
- [9] DIN 19266, 2000-01, pH-Messung - Referenzpufferlösungen zur Kalibrierung von pH-Meßeinrichtungen, Beuth Verlag, Berlin (2000)
- [10] DIN V ENV 13005, Leitfaden zur Angabe der Unsicherheit beim Messen, Berlin und Köln, o.J.
- [11] DIN 19268 pH Messung von wässrigen Lösungen mit pH Messketten, pH-Glaselektroden und Abschätzung der Messunsicherheit, Beuth Verlag Berlin, 2007
- [12] DIN 19260 pH-Messung Allgemeine Begriffe, Beuth Verlag Berlin, 2005
- [13] T. Mussini et al., Criteria for standardization of pH measurements in organic solvents and water + organic solvent mixtures of moderate to high permittivities, Pure and applied chemistry, Vol 57,6, 1085, p. 865-876

SI Analytics

a xylem brand

Bereits mit unserem Firmennamen SI Analytics drücken wir unsere Kernkompetenz - die Herstellung von Analysengeräten - aus. Außerdem steht SI stellvertretend für die Hauptprodukte unseres Unternehmens: Sensoren und Instrumente.

Aus der Historie der SCHOTT® AG hervorgegangen verfügt SI Analytics über rund 75 Jahre Erfahrung in der Glastechnik sowie der Entwicklung von Analysengeräten. Nach wie vor werden unsere Produkte mit hohem Anspruch an Innovation und Qualität in Mainz gefertigt.

Lediglich der Name ändert sich - die Qualität bleibt!

Als ein seit nunmehr über 40 Jahren eigenständiges Unternehmen in Mainz, sind wir, als ehemalige Tochter der SCHOTT® AG, weiterhin sehr traditionsverbunden und fertigen nach wie vor nach Mainzer Glasmachersitte.

Unsere Elektroden, Titratoren und Kapillarviskosimeter werden auch in Zukunft überall dort zu Hause sein, wo Know-how in der Analysentechnik gefragt ist.

Seit 2011 gehört SI Analytics zu dem börsennotierten Unternehmen Xylem Inc., mit Hauptsitz in Rye Brook / N.Y., USA. Xylem ist ein weltweit führender Anbieter von Problemlösungen zum Thema Wasser.

1973



SCHOTT
GERÄTE



SCHOTT
GERÄTE



SCHOTT SI Analytics
Instruments

2013

Wir sind Xylem Analytics

Xylem besteht aus drei Geschäftsbereichen - Water Solutions, Applied Water Systems und Analytics. Die folgenden Firmen aus Xylem Analytics agieren, wie SI Analytics, in den Märkten Chemie-, Pharma-, Biotechnologie-, Lebensmittel- sowie Kunststoffindustrie.

Bellingham + Stanley

- Refraktometer
- Polarimeter
- Zertifizierte Referenzmaterialien

www.bellinghamandstanley.com



a xylem brand

ebro

- Ölqualitätsmessgeräte
- Präzisionsthermometer
- Temperatur-, Druck- und Feuchtedatenlogger

www.ebro.com



a xylem brand

OI Analytical

- Gesamtorganischer Kohlenstoff & Zyanid
- Phosphororganische & Organochlorpestizide
- Flüchtige organische Verbindungen (FOV)

www.oico.com



a xylem brand

Des Weiteren gehören zu Xylem Analytics:



a xylem brand



a xylem brand



a xylem brand

Was kann Xylem für Sie tun?

Wir sind 12.700 Menschen, die ein gemeinsames Ziel eint: Innovative Lösungen zu schaffen, um den Wasserbedarf unserer Welt zu decken. Im Mittelpunkt unserer Arbeit steht die Entwicklung neuer Technologien, die die Art und Weise der Wassernutzung und Wiedernutzung in der Zukunft verbessern. Wir bewegen, behandeln, analysieren Wasser und führen es in die Umwelt zurück, und wir helfen Menschen, Wasser effizient in ihren Haushalten, Gebäuden, Fabriken, und landwirtschaftlichen Betrieben zu nutzen. In mehr als 150 Ländern verfügen wir über langjährige Beziehungen zu Kunden, bei denen wir für unsere leistungsstarke Kombination aus führenden Produktmarken und Anwendungskompetenz, unterstützt durch eine Tradition der Innovation, bekannt sind.

Weitere Informationen darüber, wie Xylem Ihnen helfen kann, finden Sie auf www.xyleminc.com

SI Analytics
a xylem brand

SI Analytics GmbH

Hattenbergstr. 10
55122 Mainz
Germany

Phone: +49.(0)6131.66.5111
Fax: +49.(0)6131.66.5001
E-Mail: si-analytics@xyleminc.com
Internet: www.si-analytics.com

überreicht durch: