



pH-Fibel

THEORIE DER MESSTECHNIK UND TIPPS FÜR DIE PRAXIS



a xylem brand

pH-Fibel



a xylem brand

**Xylem Analytics Germany
Sales GmbH & Co. KG, WTW**

Dr.-Karl-Slevogt-Straße 1
D-82362 Weilheim
Germany

Tel: +49 881 183-0
Fax: +49 881 183-420
E-Mail: Info.WTW@Xyleminc.com
Internet: www.WTW.com



70 Jahre Erfahrung bei WTW

Die pH-Messtechnik ist seit jeher ein wichtiger Bestandteil der von WTW entwickelten und angebotenen Analyseverfahren. Ob in der Wasser- und Abwasseranalytik, der Lebensmittel- und Getränkeindustrie, der Pharmazie und Chemie - überall, wo wässrige Flüssigkeiten untersucht werden, ist WTW mit vielfältiger und langjähriger Erfahrung zuhause.

Mit dieser pH-Fibel möchten wir Erfahrungen vermitteln und - basierend auf der Theorie zur Messtechnik - Tipps für die Praxis geben. Wir hoffen, den Anwendern damit einen praktischen und wissenschaftlichen Leitfaden für die richtige Auswahl der Messtechnik und auch wichtige Hinweise zu deren Handhabung an die Hand geben zu können.

Gerne und jederzeit stehen unsere Mitarbeiter auch persönlich zur Verfügung, rufen Sie uns einfach an.

Ulrich Schwab
(Geschäftsführer Xylem Analytics Germany GmbH, WTW)

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	20

KAPITEL 2

Aufbau von pH-Elektroden

2.1 Die Glaselektrode.....	21
2.2 Die Bezugselektrode	26
2.3 Kombinierte Messketten.....	32
2.4 Zusammenfassung	34

KAPITEL 3

Potentiometrie der pH-Elektrode

3.1 Potentiale der pH-Messkette.....	35
3.2 Kennlinien der pH-Messkette	39
3.3 Zusammenfassung	41

KAPITEL 4

Pufferlösungen und Sicherheit in der pH-Messung

4.1 Definition von Puffern	42
4.2 Standardpuffer	44

4.3 Kalibrierung	47
4.4 Umgang mit Pufferlösungen	50
4.5 Messunsicherheit.....	53
4.6 Zusammenfassung	56

KAPITEL 5

Messgeräte und Messanordnung

5.1 Funktion des pH-Meters	57
5.2 Der Messkreis	60
5.3 Zusammenfassung	63

KAPITEL 6

Praxis der pH-Messung

6.1 pH-Messung in unterschiedlichen Anwendungen.....	64
--	----

KAPITEL 7

Einsatzempfehlung, Wartung und Pflege von Elektroden

7.1 Welche Elektroden für welche Anwendung.....	69
7.2 Wartung und Pflege der Elektroden	69
7.3 Zusammenfassung	71

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.

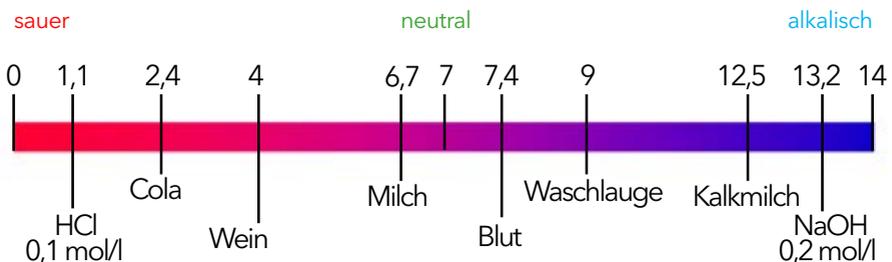


Abb. 1 pH-Werte verschiedener Lebensmittel in Vergleich zu einer Säure und Lauge

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. $0,11 \cdot 10^{-14} \text{ [mol/l]}^2$, bei 100 °C dagegen $54,0 \cdot 10^{-14} \text{ [mol/l]}^2$.

Statt $1 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$ bei 25 °C, ist die Konzentration der Wasserstoffionen bei 0 °C also nur $0,34 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$, bei 100 °C dagegen $7,4 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$. 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 Hydroxidionenkonzentration 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 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 Synthesevorschrift 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.

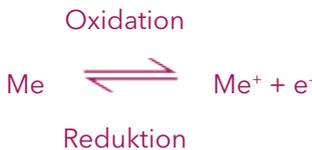
$$\Delta G = n \cdot R \cdot T \cdot \ln(a_2/a_1)$$

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).

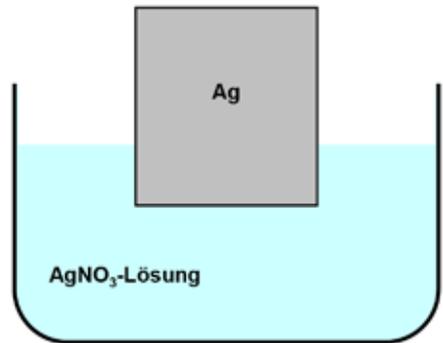


Abb. 4 Elektrode erster Art

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.

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

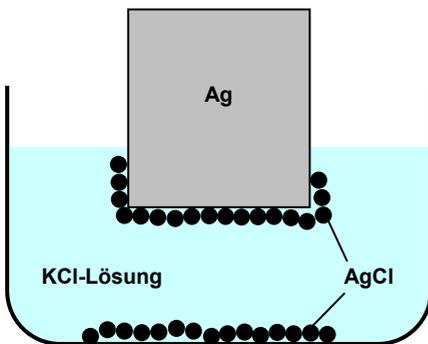


Abb. 5 Elektrode zweiter Art

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 Bezugs Elektrode misst.

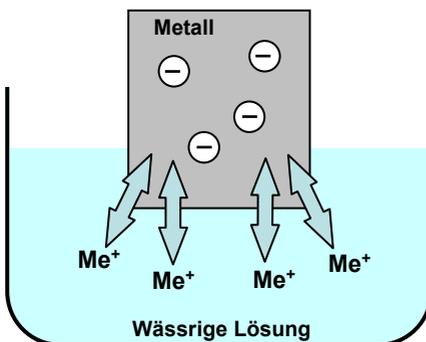
Nach einer Kalibrierung mit Lösungen bekannter Ionenaktivität kann dann aus der gemessenen Spannung die unbekannte Aktivität ermittelt werden. In der Regel verwendet man heute für Bezugs Elektroden das System Silber/Silberchlorid.

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

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.

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

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 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($T = 298\text{K}$) 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 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ den Wert $59,16\text{mV}$. 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 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ist der Nernstsche Faktor bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ um ca. 8% kleiner und bei $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ um ca. 25% größer (Abb. 7).

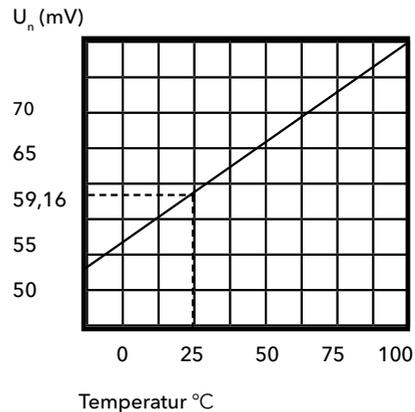


Abb. 7 Temperaturabhängigkeit des Nernstschen Faktors

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. Die Glaselektrode ist der heute allgemein gebräuchliche pH-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.

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

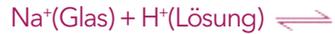
Unter einem Glas versteht man eine amorphe, d.h. ohne Kristallisation erstarrte, beim Erwärmen nur allmählich erweichende unterkühlte Schmelze, deren Atome zwar eine Nahordnung, aber keine gerichtete Fernordnung besitzen. [7]

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, also der pH-Wert, 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 bekannten 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).

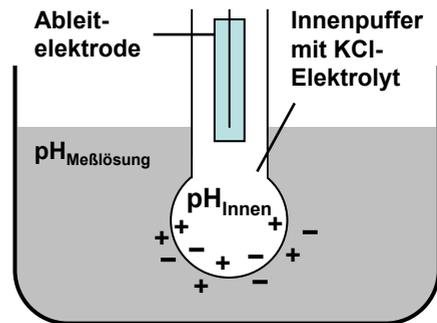
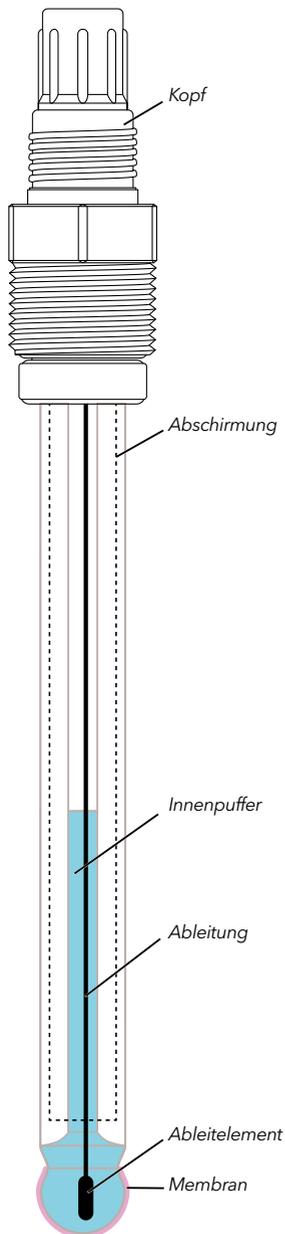


Abb. 8 Prinzipieller Aufbau der Glaselektrode



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 Membran 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 Ableitsystems dient. Das Ableitsystem 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 be-

schleunigt. 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.

Membranglas und -form

WTW verwendet für unterschiedliche Elektroden auch Membrangläser mit z.T. unterschiedlicher Zusammensetzung und unterschiedlichen Bauformen.

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.

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. Wichtig sind die Langzeitstabilität und vor allem die Konstanz dieses pH-Werts

bei allen Temperaturen des vorgesehenen Messbereichs.

Auch diesbezüglich erfüllen die Elektroden von WTW 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.

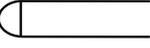
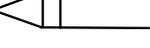
	Form	EIGENSCHAFTEN / ANWENDUNG
	Kugel	sehr gute gleichbleibende Qualität, niedriger Widerstand durch große Oberfläche, für allgemeine Anwendungen
	Kalotte	höherer Widerstand, stoßfest, leicht zu reinigen und daher für Messstellen mit automatischer Reinigungseinrichtung geeignet
	Flach	höherer Widerstand,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

Abb. 10 Membranformen

2.2 Die Bezugslektrode 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 verdünnteren 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 Nernst'schen Gleichung formulieren:

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

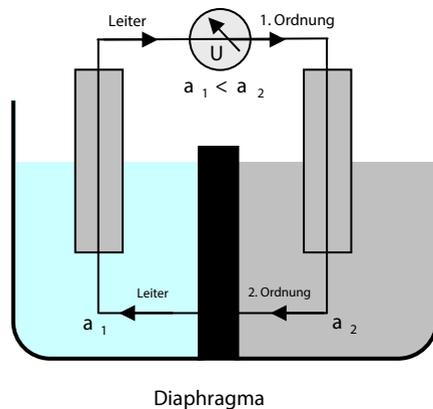


Abb. 11 Stromkreis in der Messkette

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.

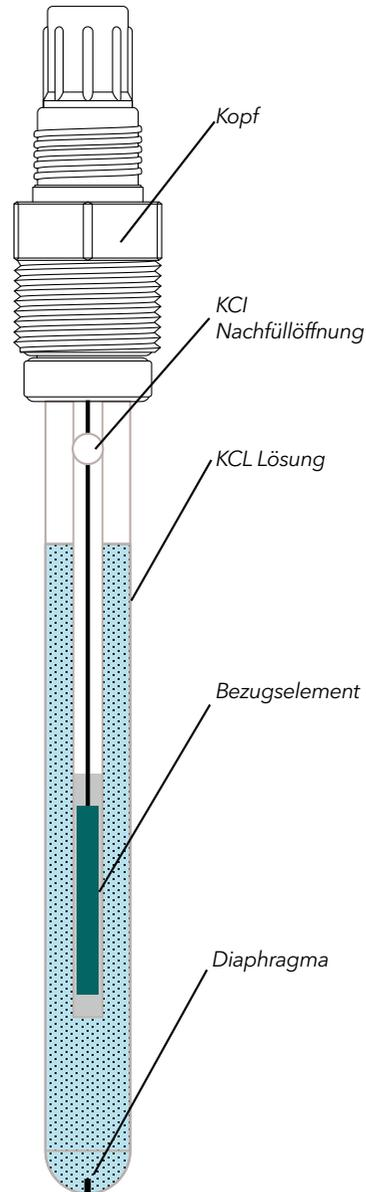


Abb. 12 Querschnittszeichnung einer Bezugslektrode

Ableitsysteme

Für die Ableitsysteme der Glaselektrode und der Bezugselektrode ist heute vor allem ein Typ gebräuchlich: Silber/Silberchlorid ($\text{Ag}/\text{AgCl}/3,0 \text{ m KCl}$). Für verschiedene Spezialanwendungen werden auch noch Kalomel und andere Referenzsysteme eingesetzt. Auf diese wird im Folgenden nicht näher eingegangen.

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-Systeme nicht verwendet werden dürfen!

Die Entsorgung ist bei Ag/AgCl unkritisch. Ag/AgCl besitzt bezüglich der Temperatur einen großen Einsatzbereich (bis $140 \text{ }^\circ\text{C}$) und ist deshalb z.B. auch für sterilisierbare Elektroden geeignet. Die Empfindlichkeit der Ag/AgCl -Elektrode gegen Komplexbildner kann z.B. durch Elektrolytschlüssel oder Doppелеlektrolytelektroden kompensiert werden.

Elektrolyt

Der Bezugselektrolyt 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]

Für die Ag/AgCl -Elektrode wird normalerweise 3 m KCl -Lösung verwendet. 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 Bezugselektrode und in der Messelektrode verschieden, entsteht ein zusätzliches Potential. Dieses Potential besitzt eine Temperaturabhängigkeit, die bei Raumtempera-

turkalibrierung und Messung, bei davon stark abweichender Temperatur, nicht kompensierbar ist. Die Konzentration des Bezugselektrolyten 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.

Während gelförmiger Elektrolyt (wie z.B. bei SenTix® 41) noch Fließigenschaften besitzt und deshalb auch ein echtes Diaphragma notwendig ist, kommt ein Polymerelektrolyt (z.B. SensoLyte®) völlig ohne Diaphragma

aus, man spricht hier deshalb von einem Loch- oder Spaltdiaphragma.

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

Diese Eigenschaften machen Elektroden mit Polymer-Elektrolyt weitgehend wartungsfrei. Polymer-Elektrolyte haben zusätzlich den Vorteil hoher Druck- und Druckwechselbeständigkeit.

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 Ausflussra

te 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 Bezugs elektrode. 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 Platindiphragma 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 Platindiphragma 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 ($p = 1\text{ m}$ 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 Kunststoffschicht 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 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.

Loch- oder Ringspalt-diaphragma

Bei Polymer-Elektrolyt-Elektroden wird ein herkömmliches Diaphragma überflüssig, da die Festkörperoberfläche als Grenzfläche dient. Bei Einstabmessketten wird dies z.B. in der Form eines Ringspalt-diaphragmas ausgenutzt. Es besteht aus einer zwischen Membran und Außenrohr um den Sensor gezogenen, ringförmigen Grenz-

fläche. 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.

trode 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.

2.3 Kombinierte Messketten

Einstabmesskette

Das Ableitsystem der Glaselektrode und das Bezugs elektroden-System müssen aufeinander abgestimmt sein. Es liegt nahe, Messelektrode und Bezugs elek-

Die Glaselektrode der Einstabmesskette benötigt nun keine metallische Abschirmung mehr, da der niederohmige Elektrolyt der Bezugs elektrode 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.

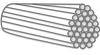
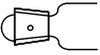
	Typ	Widerstand	Ausfluß	Anwendungseigenschaften
	Keramik	1 k	0,2 ml/d	+ allgemeine Anwendungen, robust - zerklüftete Hohlräume sind Haftstellen für Ablagerungen und chemische Reaktionen, neigen zu Verschmutzung/Verstopfung
	Platin	0,5 k	1 ml/d	+ universal, schnelle Einstellung, konstant, verschmutzungsunempfindlich, saubere definierte Ausflußkanäle, weniger Diffusionsspannungen - nur chemisch reinigen, nicht mechanisch
	Schliff	0,2 k	3 ml/d	+ Emulsion, Pasten, Reinstwasser, leichtes Reinigen - Ausflußabweichungen durch unterschiedl. Aufsetzen; Schliff lösen bei Innenüberdruck, filigran
	Ringspalt + Loch	0,1 k	entfällt	+ Ringspalt symmetrisch, leichte Handhabung, verschmutzungsunempfindlich, Abwasser, Suspensionen - Probe kann in Bezugssystem gelangen, keine Reinigung des Bezugssystems möglich
	Faser	1 k	entfällt	+ schnelle Einstellung, leichte Handhabung - Probe kann in Bezugssystem gelangen, keine Reinigung des Bezugssystems möglich

Abb. 13 Diaphragmentypen

Messketten mit Elektrolytschlüssel

Bei Messungen in Lösungen, die das Bezugsелектродensystem angreifen oder vergiften können, misst man mit einem so genannten Elektrolytschlüssel. Das heißt, die Bezugsелектrode 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 Bezugsелектrode zu befürchten. Für Spezialfälle gibt es Bezugsелектroden mit integriertem Elektrolytschlüssel, so genannte „Doppel-Elektrolyt“-Elektroden.

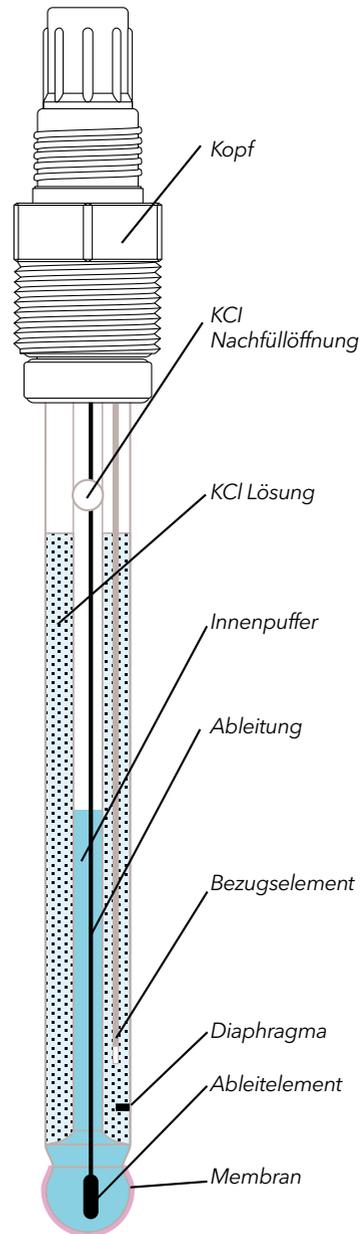


Abb. 14 Querschnittszeichnung einer Einstabmesskette

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 Messlösung 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.

Das gängigste System ist heute $Ag/AgCl$, welches auch bei WTW verwendet 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.

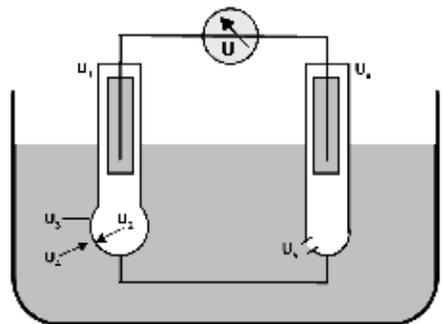


Abb. 15 Potentiale der Messkette

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_5) 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 Bezugs elektrode 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!

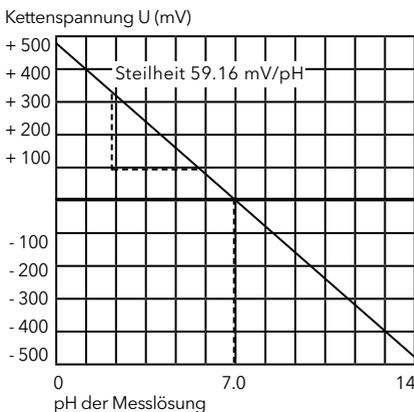


Abb. 16 Ideallinie der pH-Messkette bei 25 °C

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.)

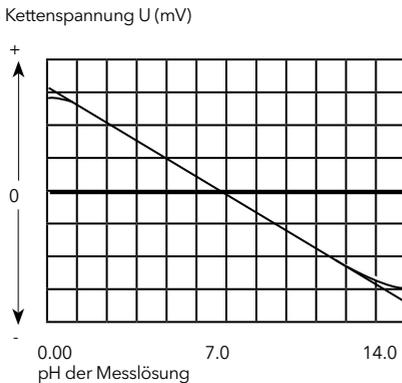


Abb. 17 Säure und Alkalifehler

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 WTW 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).

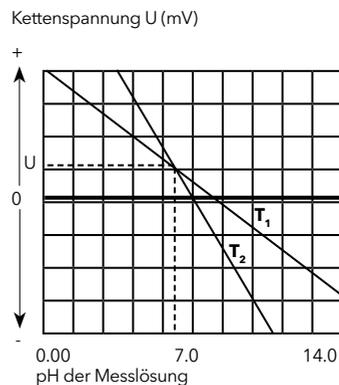


Abb. 19 Isothermen sind die Kennlinien realer Messketten bei verschiedenen Temperaturen. Sie schneiden sich nicht im idealen Nullpunkt

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, $[\text{HA}]$ ist ihre eingewogene Konzentration und $[\text{Salz}]$ ist die eingewogene Salzkonzentration.

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

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.

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

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.

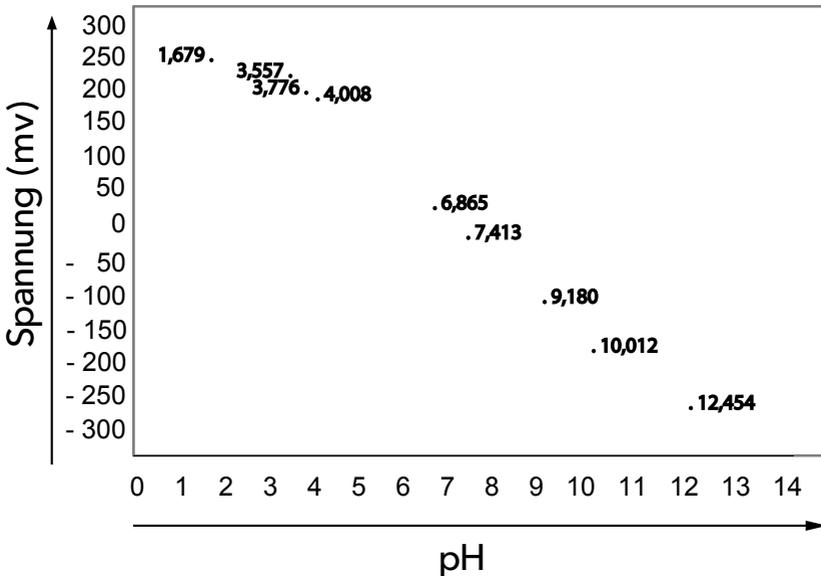


Abb. 21 DIN-Pufferlösungen und deren pH-Werte bei 25°C

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.

Referenz- pufferlösung	A	B	C	D	E	F	H	I
	Kalium- tetraoxalat	Kalium- hydrogen- tartrat	Kalium- hydrogen- phthalat	Phosphat (KH_2PO_4)	Phosphat (KH_2PO_4)	Borax	Kalium- hydrogen- citrat	Natrium- carbonat/ Natrium- hydrogen- carbonat
Molarität mol kg^{-1}	0,05	gesättigt bei 25°C	0,05	0,025 (KH_2PO_4) 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.

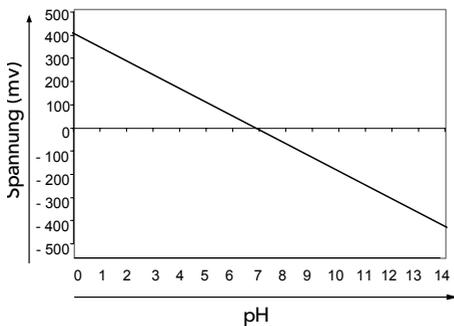


Abb. 23 Ideale Kennlinie

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 IDS-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 IDS-Elektroden an einem Gerät oder einer IDS-Elektrode an mehreren Messgeräten mit IDS-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 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, rote Kurve) und einer **Standardpufferlösung** (pH 9, blaue Kurve). Im Laufe von 12 Stunden ändert sich der pH-Wert des Puffers 10 um 0,02 pH Einheiten und der des Puffer 9 um 0,22 pH Einheiten. Die technischen Puffer besitzen eine höhere Ionenstärke und sind länger stabil. 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.

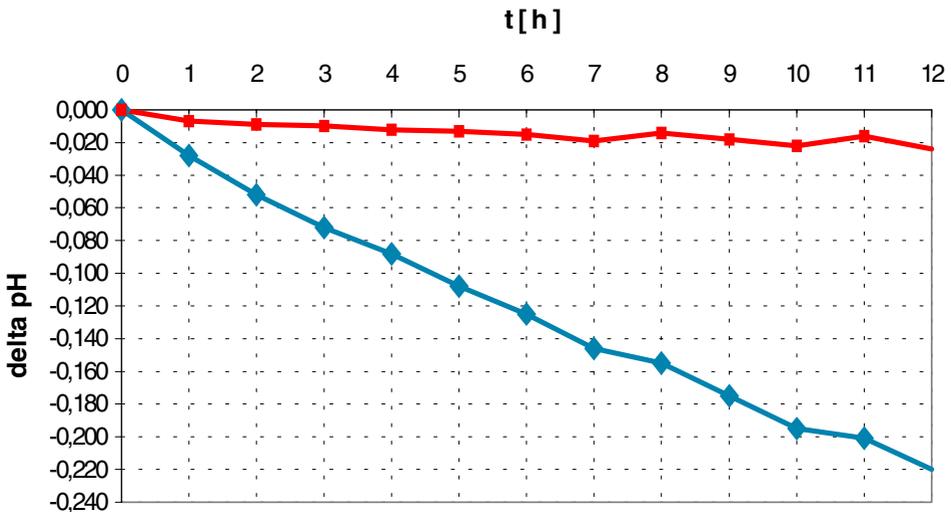


Abb. 24 Veränderung von Pufferlösungen mit der Zeit aufgrund von CO_2 Eintrag

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.

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.

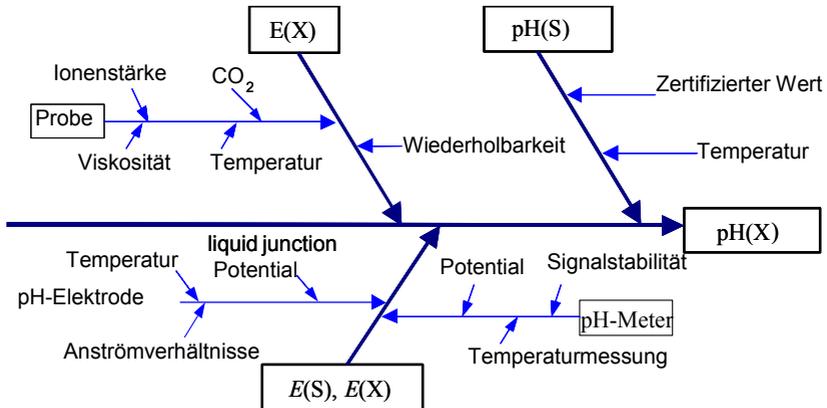
Komponente der pH-Messeinrichtung	Dimension/ Einheit	Standardunsicherheit der Komponenten für $U(k=2)$			
		0,3	0,1	0,03	< 0,03
Referenzlösungen	pH	0,05	0,03	0,01	< 0,01
pH-Meter	pH	0,01	0,01	0,001	0,001
pH-Meter	mV	1	1	0,1	0,1
pH-Elektrode, Steilheit (25°C)	mV/pH	> 57	> 58	> 58	> 58,5
pH-Elektrode, Einstellzeit bis $dE/dt < 0,1V/m/10s$	s	< 90	< 60	< 30	< 30
pH-Elektrode, Röhrempfindlichkeit	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 integrierten Temperaturfühlers innerhalb der pH-Elektrode oder über

manuelle 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 tatsächlichen 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 Temperatursensor 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).

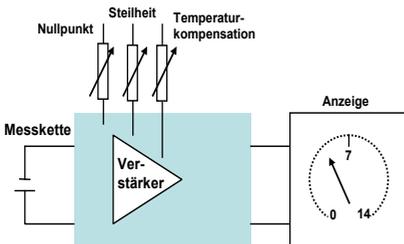


Abb. 27 Funktionsprinzip des analogen pH-Meters

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.

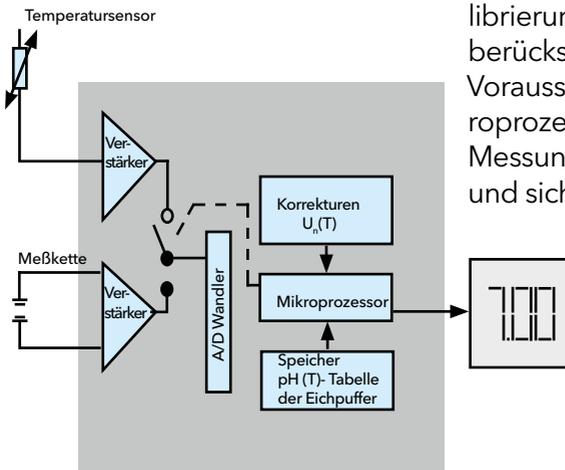


Abb. 28 Funktionsprinzip des Mikroprozessor-pH-Meters

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 Ionenengehalt 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.

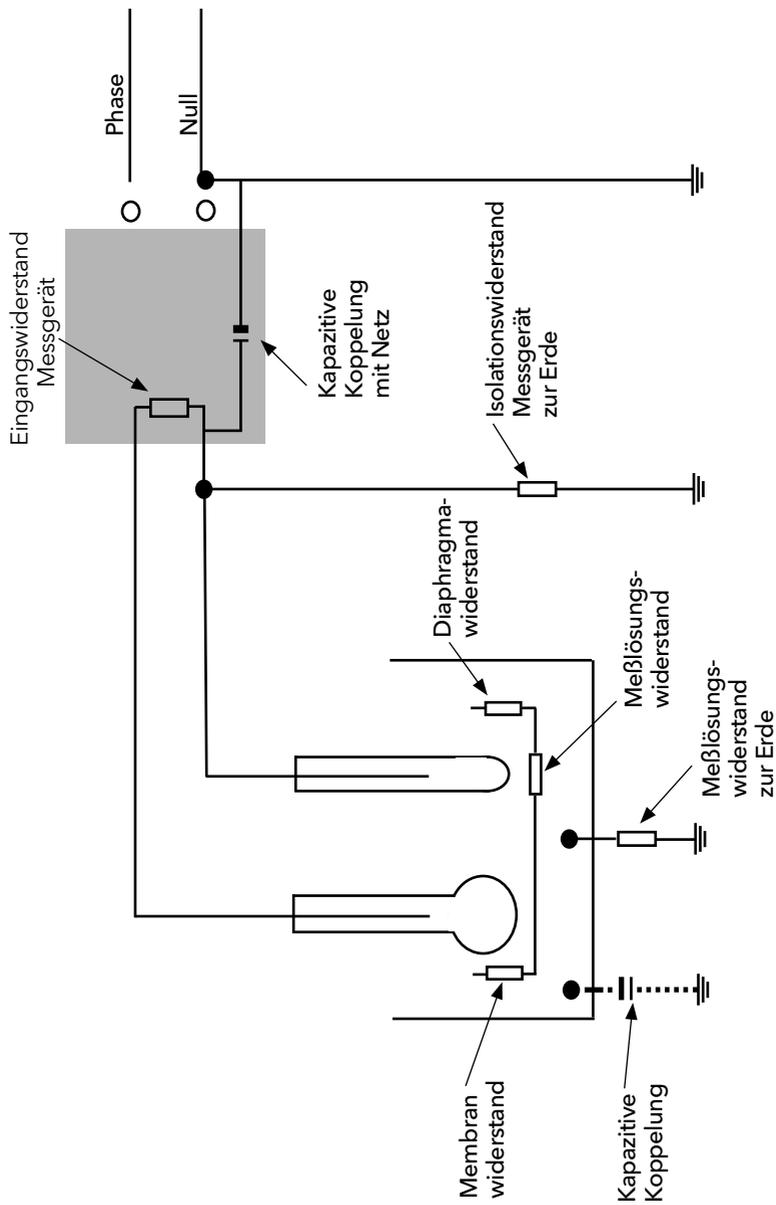


Abb. 29 Widerstandsverhältnisse im Messkreis

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 WTW 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 Steckkopfsystem von WTW 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. Grundsätzlich gilt: 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. Lassen Sie sich beraten!
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 Proben-

gefäße luftfrei bis zum Rand befüllt werden.

4. Eine Messung ist, insbesondere bei biologischen Proben, schnellstmöglich durchzuführen.

Messungen in Abwasser

Auch wenn Abwasser immer ein Gemisch aus Wasser und darin gelöster und suspendierter Inhaltsstoffe ist, haben wir unterschiedliche Anwendungen zu unterscheiden.

Mobile Messung: Gelelektroden mit robustem Kunststoff-Schaft stellen hier den gewünschten Kompromiss aus Wartungsarmut, Robustheit und zuverlässiger Messtechnik dar. Nach Gebrauch wird die Elektrode gereinigt und bleibt so auch lange funktionsfähig. Genau das was hier gefragt ist.

Unsere Elektrodenempfehlung
z.B. SenTix® 41

Kontinuierliche Messung: Eine pH-Messung z.B. im Kläranlagenzulauf muss hingegen langzeittabile Messwerte liefern, ohne dass die Elektrode oder speziell das Diaphragma gereinigt werden muss. Für diesen Einsatz eignen sich deshalb besonders

Polymer-Elektroden, da deren Loch- oder Spaltdiaphragma nahezu unempfindlich gegenüber Verschmutzungen ist. Außerdem wirkt das Polymer als Diffusionsbarriere für H_2S , Sulfide allgemein und andere Elektrodengifte und ermöglicht somit wartungsarme langzeitstabile Messungen auch in kritischen Abwässern.

Unsere Elektrodenempfehlung

z.B. SensoLyt® SEA (zum Einbau in WTW-Armaturen) oder auch für dauerhafte Laboranwendungen SensoLyt® SE oder SenTix® RJD.

Messungen in Getränken

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

Unsere Elektrodenempfehlung

z.B. SenTix® 81, SenTix® 980

Messungen in wasserlöslichen Lacken

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. Auch Polymer-Elektroden können hier verwendet werden, da das Loch- oder Spaltdiaphragma meist gut mit Wasser gereinigt werden kann.

Unsere Elektrodenempfehlung

z.B. SenTix® HW, SenTix® HWS, SenTix® RJD

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 - z.B. SenTix® 81, SenTix® 980, SenTix® 51

Messungen in ionenarmem Quell- und Regenwasser

Die Probenahmeflasche 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 z.B. SenTix® HW, SenTix® HWS, SenTix® 81

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 z.B. SenTix® 81, SenTix® 980

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.

Unsere Elektrodenempfehlung z.B. SenTix® H

Extreme Ionenstärken

In sehr ionenstarken Lösungen kommt es leicht zu störenden Diffusionspotentialen am Dia-

phragma. 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

z.B. SenTix® HW, SenTix® HWS, SenTix® 81

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. Oft sind hier die "diaphragma-freien" Polymer-Elektroden eine gute Alternative.

Unsere Elektrodenempfehlung

z.B. SenTix® HW, SenTix® HWS, SenTix® RJD

Feste und halbfeste Lebensmittel

Zur Qualitätskontrolle in unterschiedlichen Lebensmitteln wird häufig auch der pH-Wert bestimmt. In „festen“ Lebensmitteln wie Fleisch, Wurst, Käse, Butter, Margarine, Obst, usw. ist dies direkt nur mit einer „Einstich-Elektrode“ mit Speermembran und verschmutzungsunempfindlichem und leicht zu reinigendem Lochdiaphragma möglich. Ein herkömmliches Diaphragma würde sehr schnell und irreversibel mit Fett, Eiweiß und sonstigen Rückständen verklebt werden und eine zuverlässige Messung unmöglich machen.

Unsere Elektrodenempfehlung

z.B. SenTix® Sp

Boden-Proben

Bodenproben sind 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
z.B. SenTix® 81 in der Suspension, SenTix® Sp (Einstich-Elektrode) für direkte Messung im benässerten Boden.

pH-Messung in organischer Lösung

In Messmedien mit hohem Lösungsmittelanteil 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.

Die konventionelle pH-Messung ergibt sich aus dem Dissoziationsverhalten des Wassers. In Mischungen von Lösungsmitteln und Wasser, oder gar wasserfreien Lösungen ergeben sich nun ganz andere H^+ -Aktivitäten. Diese sind dann abhängig vom Lösungsmittel selbst und es muss geprüft werden, ob überhaupt reproduzierbare Messwerte zu

erzielen und wie diese sinnvoll zu interpretieren sind.

In vielen Fällen macht eine Messwertangabe in „pH“-Einheiten keinen Sinn, besser ist hier meist die Angabe in mV. Entsprechend wäre der Messmodus am Messgerät auf mV einzustellen.

Eine allgemeine Empfehlung kann nicht gegeben werden, außer derjenigen, die Messaufgabe auf Sinnhaftigkeit und Reproduzierbarkeit zu prüfen.

KAPITEL 7

EINSATZEMPFEHLUNG, WARTUNG UND PFLEGE VON ELEKTRODEN

7.1 Welche Elektroden für welche Anwendung

In Kapitel 6 wurden hierzu bereits ein paar beispielhafte Empfehlungen gegeben. Bitte orientieren Sie sich sonst immer an den Hinweisen in den aktuellen WTW-Katalogen und Broschüren.

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. Lassen Sie sich beraten.

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:

- *Beindet sich über Membran und Diaphragma eine Wässersungskappe, so wird sie entfernt. Sie enthält Elektrolyt-Lösung (Kaliumchlorid-Lösung 3 mol/l). Die Elektrode ist messbereit.*
- *Im Elektrolytraum des Bezugssystems fehlende Kaliumchloridlösung wird nachgefüllt.*
- *Der Füllstand der Elektrolytlösung soll idealerweise 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, Polymer- oder SensoLyt®-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 zertifizierten WTW-Pufferlösungen. 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 können evtl. durch vorsichtiges Abreiben mit feinem Sandpapier oder einer Diamantfeile wieder funktionsfähig werden. Die pH-Glasmembran darf dabei nicht verkratzt werden!
- Platindiaphragmen dürfen nicht mechanisch behandelt werden. Einer chemischen Rei-

nigung (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 Messsicherheit, 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 0 mV 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.

Offsetspannung: die messbare Kettenspannung einer symmetrischen Elektrode, deren Membran in eine Lösung mit dem pH-Wert des nominellen Elektroden-Nullpunkts taucht. Offset = mV-Abweichung vom theoretischen Nullpunkt nach Nernst.

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

ÜBER UNS

Informationen rund um die Uhr!



Neuheiten

Klicken Sie sich ein: WTW präsentiert Ihnen Produktneuheiten, Weiterentwicklungen, innovative Mess- und Analysegeräte, hilfreiches Zubehör, nützliche Systemerweiterungen und vieles mehr.

Eine gute Adresse – 24 Stunden lang.

Applikationen

Bei WTW finden Sie die Lösung Ihrer Messaufgaben in Forschung, Analytik und Qualitätskontrolle – und dazu: jede Menge Anwendungstips.

Eben alles nach Maß.

Kontaktadressen

Sie suchen einen Ansprechpartner in Ihrer Nähe? Hier finden Sie „Ihre WTW vor Ort“: nationale und internationale Ansprechpartner, Adressen, Vertretungen ...

Einfach reinklicken – und durchblicken.

www.WTW.com



a xylem brand

Was kann Xylem für Sie tun?

Wir sind ein globales Team, das 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 und analysieren Wasser, führen es in die Umwelt zurück und helfen Menschen, Wasser effizient in ihren Haushalten, Gebäuden, Fabriken und landwirtschaftlichen Betrieben zu nutzen. Durch die Aufnahme von Sensus im Oktober 2016 hat Xylem sein Portfolio mit intelligenten Messgeräten, Netzwerktechnologien und fortschrittlichen Dienstleistungen für die Datenanalyse in der Wasser-, Gas- und Elektrizitätsindustrie ergänzt. In mehr als 150 Ländern verfügen wir über feste, langjährige Beziehungen zu Kunden, bei denen wir für unsere leistungsstarke Kombination aus führenden Produktmarken und Anwendungs-kompetenz, getragen von einer Tradition der Innovation, bekannt sind.

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



Xylem Analytics Germany

Sales GmbH & Co. KG, WTW

Dr.-Karl-Slevogt-Straße 1
D-82362 Weilheim
Germany

Tel: +49 881 183-0
Fax: +49 881 183-420
E-Mail: Info.WTW@Xyleminc.com
Internet: www.WTW.com

Angebote und Bestellungen

Tel: +49 881 183-323
Fax: +49 881 183-333
E-Mail: Auftrag.WTW@Xyleminc.com

Technische Information

Tel: +49 881 183-321
Fax: +49 881 183-425
E-Mail: TechInfo.WTW@Xyleminc.com

Reparatur Service

Tel: +49 881 183-325
Fax: +49 881 183-414
E-Mail: Service.WTW@Xyleminc.com

Alle Namen sind eingetragene Handelsnamen oder Warenzeichen der Xylem Inc. oder eines seiner Tochterunternehmen. Technische Änderungen vorbehalten.

© 2016 Xylem Analytics Germany Sales GmbH & Co. KG.

999165D

März 2017