

pH-Theorie-Broschüre



Praxisbezogene
Anleitung
zur Messung
von pH

Unter Labor-
bedingungen

Anleitung zur Messung von pH

Theorie und Praxis von pH-Anwendungen im Labor

METTLER TOLEDO

Inhalt	1
1. Einführung in die pH-Messung	5
1.1. Sauer oder alkalisch?	5
1.2. Warum werden pH-Werte gemessen?	6
1.3. Die Werkzeuge der pH-Messung	7
a) Die pH-Elektrode	9
b) Referenzelektroden	10
c) Kombinierte Elektroden	11
1.4. Praktische Anleitung zur korrekten pH-Messung	11
a) Probenvorbereitung	11
b) Kalibrierung	12
c) pH-Elektrode	14
d) Erwartete Messgenauigkeit	15
Schrittweise Anleitung zur Durchführung von pH-Messungen	16
2. Auswahl und Behandlung der Elektrode	19
2.1. Verschiedene Arten von Verbindungen	19
a) Keramikdiaphragma	19
b) Schliffdiaphragma / Mattglasverbindung	20
c) Offene Verbindung / Lochdiaphragma	22
2.2. Referenzsysteme und -elektrolyte	23
2.3. Membranglastypen und Membranformen	25
2.4. pH-Elektroden für spezielle Anwendungen	27
Einfache Proben	27
Unreine Proben	27
Emulsionen	28
Halbfeste oder feste Proben	28
Flache Proben und sehr kleine Proben	29
Kleine Proben und schwierige Probenbehälter	29
InLab®Power (Pro)	29
2.5. Pflege der Elektroden	30
2.6. Lagerung und Aufbewahrung der Elektroden	30
Kurzzeitige Lagerung	30
Langzeitlagerung	31
Temperatursensoren	31

2.7.	Reinigung der Elektroden	31
	Verstopfung durch Silbersulfid (Ag_2S)	31
	Verstopfung durch Silberchlorid (AgCl)	32
	Verstopfung durch Proteine	32
	Andere Verstopfungen des Diaphragmas	32
2.8.	Regeneration und Lebensdauer der Elektroden	32
2.9.	Weitere Informationen	33
3.	Anleitung zur Suche und Beseitigung von Fehlern bei pH-Messungen	34
3.1.	Messgerät und Kabel überprüfen	34
3.2.	Probentemperatur und Anwendung überprüfen	35
3.3.	Puffer und Kalibrierverfahren überprüfen	36
	Tipps für die Verwendung von Puffern	37
3.4.	Elektrode überprüfen	37
4.	Theoretische Grundlagen der pH-Messung	40
4.1.	Definition des pH-Werts	40
4.2.	Korrelation von Konzentration und Aktivität	41
4.3.	Pufferlösungen	43
	Pufferkapazität (ss)	44
	Verdünnungswert (ΔpH)	45
	Temperatureffekt ($\Delta\text{pH}/\Delta\text{T}$)	45
4.4.	Die Messkette in der pH-Messanordnung	46
	pH-Elektrode	47
	Referenzelektrode	48
4.5.	Kalibrierung/Einstellung der pH-Messanordnung	51
4.6.	Der Einfluss der Temperatur auf pH-Messungen	52
	Temperaturabhängigkeit der Elektrode	52
	Temperaturabhängigkeit der gemessenen Probe	54
4.7.	Phänomene bei speziellen Messlösungen	55
	Alkalifehler	55
	Säurefehler	55
	Reaktionen mit dem Referenzelektrolyt	56
	Organische Probenmedien	57
5.	Anhänge	59
5.1.	Temperaturtabellen für Pufferlösungen von METTLER TOLEDO	59

Dieses Handbuch soll als verständliche und praxisbezogene Anleitung zur Messung von pH-Werten unter Laborbedingungen dienen. Es enthält zahlreiche Tipps und Hinweise zu wichtigen Fragen und die Beschreibung des Messverfahrens wird durch die Erläuterung der theoretischen Grundlagen von Säure- und Laugenmessungen untermauert. Ausserdem werden die verschiedenen Arten von pH-Elektroden und die Kriterien für die Wahl der für den jeweiligen Probenotyp geeigneten Elektrode beschrieben.

1. Einführung in die pH-Messung

1.1. Sauer oder alkalisch?

Warum stufen wir eine alltägliche Flüssigkeit wie Essig als sauer ein? Der Grund hierfür liegt in dem Überschuss an Hydronium-Ionen (H_3O^+), die der Essig enthält. Dieser Hydroniumionen-Überschuss in der Lösung lässt ihn «sauer» werden. Auf der anderen Seite lässt ein Überschuss an Hydroxyl-Ionen (OH^-) eine Lösung basisch oder alkalisch werden. In reinem Wasser werden die Hydroniumionen durch die Hydroxylionen neutralisiert und daher hat eine solche Lösung einen «neutralen» pH-Wert.



Bild 1. Durch die Reaktion einer Säure mit einer Lauge wird Wasser gebildet.

Wenn die Moleküle einer Substanz durch Dissoziation Wasserstoffionen oder Protonen freisetzen, wird die Lösung sauer. Wir bezeichnen diese Substanz als Säure. Zu den bekanntesten Säuren gehören die Salzsäure, die Schwefelsäure und die Essigsäure (oder einfach Essig). Die folgende Abbildung zeigt die Dissoziation von Essig:

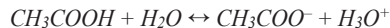


Bild 2. Dissoziation von Essigsäure.

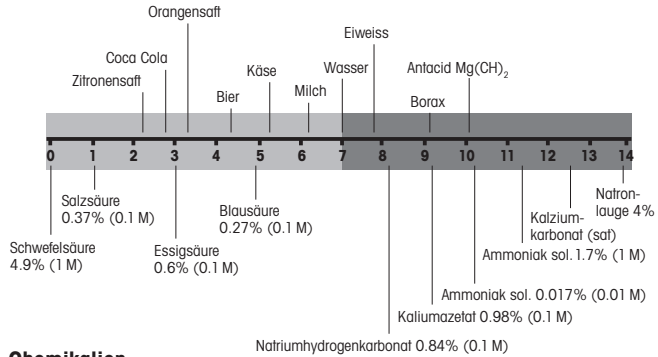
Säuren sind unterschiedlich stark. Die genaue Stärke einer Säure wird durch die Gesamtanzahl der Wasserstoffionen in der Lösung bestimmt. Dementsprechend ist der pH-Wert als der negative Logarithmus der Wasserstoffionen-Konzentration definiert. (Genauer gesagt wird er durch die Aktivität der Wasserstoffionen bestimmt. Nähere Informationen über die Wasserstoffionen-Aktivität finden Sie im Kapitel 4.2).

$$pH = -\log [H_3O^+]$$

Bild 3. Die Formel zur Berechnung des pH-Werts aus der Konzentration der Hydroniumionen.

Der quantitative Unterschied zwischen sauren und basischen Substanzen kann mit Hilfe von pH-Wert-Messungen bestimmt werden. In Bild 4 sind einige pH-Werte von alltäglichen Substanzen und Chemikalien als Beispiele aufgeführt:

Nahrungsmittel, Getränke und Haushaltsartikel



Chemikalien

Bild 4. pH-Werte einiger Chemikalien und alltäglicher Produkte.

Der alkalische Bereich der Skala liegt zwischen pH 7 und 14. In diesem Bereich der Skala ist ein Überschuss an Hydroxyl- oder OH⁻-Ionen vorhanden. Lösungen mit diesen pH-Werten entstehen durch Lösen einer Base in einer wässrigen Lösung. Die Base spaltet sich auf und setzt Hydroxylionen frei, welche die Lösung alkalisch werden lassen. Zu den bekanntesten Basen gehören Natriumhydroxid, Ammoniak und Karbonat.



Bild 5. Die Reaktion von Ammoniak mit Wasser.

Die Skala der pH-Werte in wässrigen Lösungen schliesst sowohl den sauren als auch den alkalischen Bereich ein. Die Werte können zwischen 0 und 14 liegen, wobei die pH-Werte von 0 bis 7 als sauer, und die pH-Werte von 7 bis 14 als alkalisch (basisch) bezeichnet werden. Der pH-Wert 7 ist neutral.

1.2. Warum werden pH-Werte gemessen?

Wir messen pH-Werte aus verschiedenen Gründen, zum Beispiel:

- um Produkte mit definierten Eigenschaften herzustellen. Damit die Endprodukte den gewünschten Spezifikation entsprechen, ist es wichtig, während der Produktion den pH-Wert zu kontrollieren. Der pH-Wert kann die Eigenschaften eines Endprodukts wie Aussehen und Geschmack entscheidend verändern.

- um die Produktionskosten zu reduzieren – dies steht im Zusammenhang mit dem oben angeführten Grund. Wenn die Ausbeute eines bestimmten Produktionsprozesses bei einem vorgegebenen pH grösser ist, folgt daraus, dass die Produktionskosten bei diesem pH-Wert geringer sind.
- um Mensch, Material und Umwelt vor Schäden zu bewahren – einige Produkte können bei bestimmten pH-Werten schädlich sein. Wir müssen dafür sorgen, dass diese Produkte nicht freigesetzt werden und in die Umgebung gelangen, wo sie Menschen oder Ausrüstung Schaden zufügen könnten. Um feststellen zu können, ob solch eine Substanz gefährlich ist, muss zuerst ihr pH-Wert gemessen werden.
- um gesetzliche Bestimmungen zu erfüllen – wie oben erläutert können einige Produkte Schaden verursachen. Daher werden von staatlicher Seite Vorschriften erlassen, um die Bevölkerung vor Schäden durch gefährliche Stoffe zu schützen.
- um Ausrüstung zu schützen – wenn Produktionsausrüstung beim Produktionsprozess mit reagierenden Stoffen in Kontakt kommt, kann sie durch diese Stoffe korrodiert werden, falls deren pH-Wert nicht innerhalb der vorgegebenen Grenzen liegt. Da Korrosion die Lebensdauer der Fertigungsstrasse reduziert, ist die Überwachung der pH-Werte wichtig, um die Fertigungsstrasse vor unnötigen Schäden schützen zu können.
- für Forschung und Entwicklung – der pH-Wert ist auch im Forschungsbereich, z.B. bei der Untersuchung biochemischer Prozesse, ein wichtiger Parameter.

Diese Beispiele zeigen, wie wichtig pH-Werte in vielen Anwendungsbereichen sind und weshalb sie so oft gemessen werden.

1.3. Die Werkzeuge der pH-Messung

Um den pH-Wert messen zu können, benötigt man ein spezielles Messwerkzeug für Hydroniumionen, auf die sich der pH-Wert bezieht. Das Prinzip der Messung beruht auf einem Sensor mit einer Glasmembran, der selektiv Hydroniumionen erkennt und die Reaktion zwischen ihm und einer Probelösung registriert. Das beobachtete Potential dieser pH-sensitiven Elektrode allein liefert jedoch noch nicht genügend Information. Daher ist ein zweiter Sensor erforderlich. Dieser Sensor liefert das Referenzsignal oder -potential für den pH-Sensor. Um den pH-Wert der Messlösung bestimmen zu können, muss die Potentialdifferenz zwischen diesen beiden Elektroden herangezogen werden.

Die Reaktion der pH-sensitiven Elektrode ist von der Konzentration der H^+ -Ionen (oder H_3O^+) abhängig. D.h. sie liefert ein Signal, das davon abhängt, wie sauer/alkalisch die Lösung ist.

Die Referenzelektrode hingegen reagiert nicht auf die Konzentration der H^+ -Ionen in der Probelösung und liefert daher immer dasselbe konstante Potential, gegen welches das Potential des pH-Sensors gemessen wird. Infolgedessen ist das Potential zwischen den beiden Elektroden ein Mass für die Konzentration der Hydroniumionen in der Lösung, aus welcher sich definitionsgemäss der pH-Wert der Lösung ergibt. Da dieses Potential eine lineare Funktion der Hydroniumionen-Konzentration in der Lösung ist, kann die Konzentration quantitativ gemessen werden. Die Formel für diese Funktion ist in Bild 6 aufgeführt:

$$E = E_0 + 2.3RT / nF \cdot \log [H_3O^+]$$

E = gemessenes Potential

E_0 = Konstante

R = Gaskonstante

T = Temperatur in Kelvin

n = Ionenladung

F = Faraday-Konstante

Bild 6. Beziehung zwischen der Säuremenge der Lösung und dem Ausgangspotential einer pH-Elektrode.

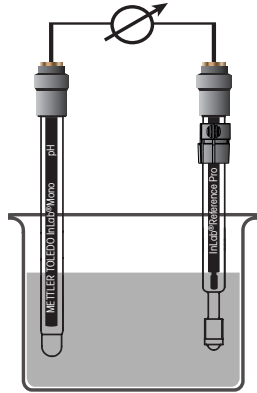


Bild 7. Die Messanordnung von pH- und Referenzsensor.

In Bild 7 ist der Aufbau einer pH-Messung mit zwei separaten Sensoren – einem pH-Sensor und einem Referenzsensor – dargestellt. Heutzutage sind die beiden separaten Sensoren sehr häufig in einer Elektrode untergebracht. Diese Kombination von Referenz- und pH-Elektrode wird als kombinierte pH-Elektrode bezeichnet. Jeder dieser drei Elektrodentypen ist unterschiedlich und hat seine eigenen Merkmale und Eigenschaften:

a) Die pH-Elektrode

Die pH-Elektrode ist die Komponente, die den pH der Lösung tatsächlich registriert. Sie besteht aus einem Glasschaft mit einer dünnen Glasmembran am unteren Ende, die H^+ -ionensensitiv ist. Wenn diese Membran mit einer wässrigen Lösung in Kontakt kommt, bildet die Aussenseite des Membranglases eine Gelschicht. Eine ähnliche Gelschicht wird auch auf der Innenseite des Membranglases gebildet, da die Elektrode mit einer inneren wässrigen Elektrolytlösung gefüllt ist. In der folgenden Abbildung ist diese Gelschicht schematisch dargestellt:

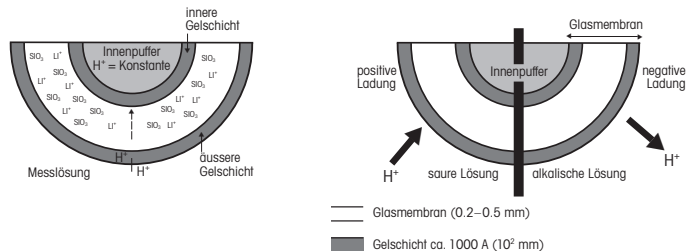


Bild 8. Querschnitte der Glasmembran.

Die H^+ -Ionen in und um die Gelschicht können – in Abhängigkeit von dem pH-Wert und damit der H^+ -Ionenkonzentration der Messlösung – entweder in die Schicht hinein oder aus ihr heraus diffundieren. Wenn die Lösung alkalisch ist, diffundieren die H^+ -Ionen aus der Schicht heraus und an der Aussenseite der Membran entsteht eine negative Ladung. Da die Glaselektrode einen internen Puffer mit konstantem pH-Wert besitzt, bleibt das Potential auf der inneren Oberfläche der Membran während der Messung konstant. Das Potential der pH-Elektrode ist daher die Differenz zwischen der inneren und der äußeren Ladung der Membran. Bild 9 zeigt das Schema einer Standard-pH-Elektrode.

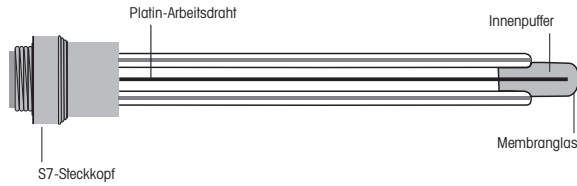


Bild 9. pH-Elektrode mit pH-sensitiver Membran.

b) Referenzelektroden

Die Referenzelektrode hat die Aufgabe, ein definiertes stabiles Referenzpotential zu liefern, gegen welches das Potential des pH-Sensors gemessen werden kann. Zu diesem Zweck muss die Referenzelektrode aus Glas bestehen, das gegenüber den H^+ -Ionen in der Lösung unempfindlich ist. Ausserdem muss sie zur Probenumgebung, in die sie getaucht wird, offen sein. Aus diesem Grund wird im Schaft der Referenzelektrode eine Öffnung oder ein Diaphragma angebracht, durch welche/s die innere Lösung bzw. der Referenzelektrolyt in die Probe fließen kann. Um korrekte Messungen zu erhalten, müssen sich die Referenzelektrode und die pH-Halbzelle in derselben Lösung befinden. Die folgende Abbildung zeigt eine typische Referenzelektrode:

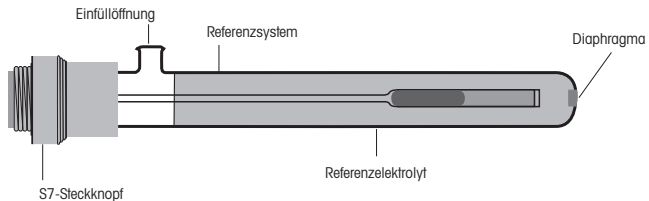


Bild 10. Referenzelektrode mit Referenzelektrolyt, Referenzelement und Diaphragma.

Die Elektrodenkonstruktion besteht aus einem inneren Referenzelement, das in eine definierte Referenzpufferlösung eingetaucht ist und über das Diaphragma indirekten Kontakt mit der Probelösung hat. Durch diese Kontaktkette wird ein stabiles Potential gewährleistet.

Es gibt mehrere Referenzsysteme, doch in der Praxis wird heute fast ausschliesslich das Silber/Silberchlorid-System verwendet. Das Potential dieses Referenzsystems wird durch den Referenzelektrolyt und das Silber/Silberchlorid-Referenzelement definiert. Wichtig ist, dass der Referenzelektrolyt eine hohe Ionenkonzentration aufweist und damit einen geringen elektrischen Widerstand hat (weitere Informationen finden Sie im Kapitel 4.4).

Da der Referenzelektrolyt bei der Messung in die Probe fließt, muss man auf mögliche Reaktionen zwischen Referenzelektrolyt und Probenlösung achten. Solche Reaktionen könnten Auswirkungen auf Elektrode und Messung haben. (Weitere Informationen finden Sie im Kapitel 2.2)

c) Kombinierte Elektroden

Kombinierte Elektroden (Bild 11) sind wesentlich einfacher zu handhaben als zwei separate Elektroden und werden daher heute sehr häufig verwendet. In der kombinierten Elektrode ist die pH-sensitive Glaselektrode konzentrisch von der Referenzelektrode umgeben, die mit Referenzelektrolyt gefüllt ist.

Die pH- und Referenzkomponenten der kombinierten Elektrode haben dieselben Eigenschaften wie die entsprechenden separaten Elektroden. Der einzige Unterschied besteht darin, dass sie zur einfacheren Handhabung in eine einzige Elektrode integriert wurden. Die Verwendung einzelner pH- und Referenzelektroden anstelle einer einzigen kombinierten Elektrode wird nur dann empfohlen, wenn die beiden Komponenten der kombinierten Elektrode eine sehr unterschiedliche erwartete Lebensdauer haben.

Um die pH-Messungen weiter zu vereinfachen, kann ein Temperatursensor zusammen mit dem pH- und dem Referenzelement in demselben Schaft untergebracht werden. Dies erlaubt Messungen mit gleichzeitiger Temperaturkompensation. Solche Elektroden werden auch als 3-in-1-Elektroden bezeichnet.

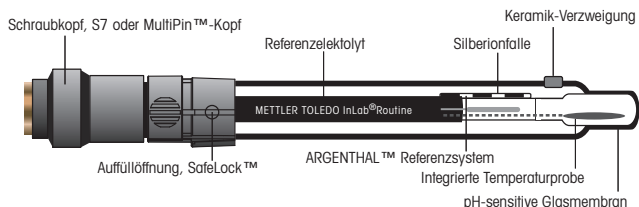


Bild 11. Typische pH-Kombinationselektrode mit einem inneren pH-Sensor und einem äusseren Referenzelement.

1.4. Praktische Anleitung zur korrekten pH-Messung

Die für die pH-Messungen erforderlichen Mittel und Instrumente sind relativ einfach und benutzerfreundlich. Wenn sie vorschriftsmässig eingesetzt werden, liefern sie zuverlässige Messwerte. Hierbei gibt es einige wichtige Richtlinien, die beachtet werden müssen. Diese werden in den folgenden

Abschnitten kurz erläutert. Nach der Beschreibung der Richtlinien wird eine schriftweise Anleitung zur Durchführung korrekter und genauer pH-Messungen gegeben.

a) Probenvorbereitung

Bei der Vorbereitung der Probe für die Messung müssen bestimmte Regeln beachtet werden. Es ist sehr wichtig, entweder die Temperatur der Probe zu messen oder die Temperatur konstant auf einem bekannten Wert zu halten. Dies ist deshalb wichtig, weil der pH-Wert der Probe temperaturabhängig ist und die pH-Elektrode ein temperaturabhängiges Messergebnis liefert. Diese Temperaturabhängigkeit stellt kein Problem dar, wenn die Temperatur registriert und kompensiert wird.

Vor Beginn der pH-Messung die Probe immer umrühren um sicherzustellen, dass sie homogen ist. Dadurch soll gewährleistet werden, dass der gemessene Wert für die gesamte Probe repräsentativ ist und nicht nur für den Bereich, in dem sich die Elektrode befindet.

Die Probenmenge im Gefäss muss mindestens so gross sein, dass das Diaphragma der Referenzkomponente vollständig in die Probe eingetaucht ist. Dies ist erforderlich um sicherzustellen, dass der Kontakt zwischen dem inneren und äusseren Teil der Referenzelektrode hergestellt ist und der Elektrolyt in die Probe fliessen kann.

Selbstverständlich sind die Grundregeln für sachgemässes Arbeiten im Labor auch bei pH-Messungen einzuhalten. So dürfen für die Proben z.B. nur geeignete, saubere und entsprechend gekennzeichnete Glasgeräte verwendet werden.

b) Kalibrierung

pH-Elektroden müssen regelmässig kalibriert werden. Wir empfehlen, wenigstens einmal pro Tag vor dem Beginn der Messungen eine Kalibrierung durchzuführen. Bei diesem Vorgang wird die Steilheit und der Offset (Verschiebung) einer Elektrode bestimmt. Die theoretische Steilheit und den theoretischen Offset liefert die Nernstsche Gleichung:

$$E = E_0 + 2.3RT / nF * \log [H_3O^+] = E_0 + 2.3RT / nF * pH$$

$$\text{Steilheit} = 2.3RT / nF$$

$$\text{Offset} = \text{Idealerweise } 0 \text{ mV bei pH } 7.00$$

Bild 12. Steilheit und Offset einer pH-Elektrode.

Die Kalibrierung ist erforderlich, um Steilheit und Offset einer Elektrode auf deren wahre Werte im betreffenden Messsystem einzustellen. Die Kalibrierkurve wird dann verwendet, um die gemessenen mV-Werte der Elektrode mit dem pH-Wert der Messlösung zu korrelieren.

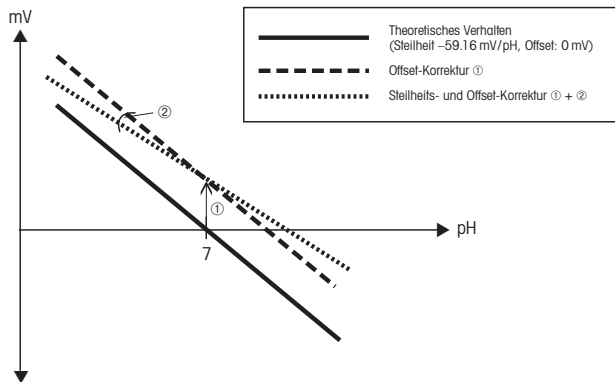


Bild 13. Korrelation zwischen dem von der pH-Elektrode gemessenen mV-Wert und dem pH-Wert der Probe. Die abgebildeten Kurven gelten für das theoretische Verhalten, für Verhalten mit Offset-Kompensation und für Verhalten mit Steilheits- und Offset-Kompensation.

Da eine Elektrode sowohl durch ihren Nullpunkt als auch ihre Steilheit charakterisiert wird, ist es empfehlenswert, im Interesse grösserer Zuverlässigkeit und Genauigkeit der Messungen mindestens Zweipunkt-Kalibrierungen durchzuführen. Wenn die Messungen einen grossen pH-Bereich umfassen, wird eine Kalibrierung mit mindestens 3 Punkten empfohlen. Die meisten pH-Messgeräte erlauben 3- bis 5-Punkt-Kalibrierungen. Es ist darauf zu achten, dass nur Proben gemessen werden, die innerhalb des gewählten Kalibrierbereichs liegen.

Bei der Kalibrierung von Elektroden verlangen die meisten pH-Messgeräte die Eingabe des verwendeten Puffertyps. Es gibt mehrere Hersteller von Pufferlösungen und die Spezifikation der gebräuchlichsten Marken sind normalerweise schon als Tabellen in den gelieferten pH-Messgeräten programmiert. Diese Tabellen enthalten Puffergruppen mit Angaben für verschiedene Temperaturbereiche. Auf diese Weise kann eine ganze Gruppe ausgewählt werden, wobei die Temperaturabhängigkeit der einzelnen für die Kalibrierung verwendeten Pufferlösungen bereits berücksichtigt ist. Die Tabellen der Puffergruppen von METTLER TOLEDO finden Sie im

Anhang 5.1. Wenn kein interner oder externer Temperatursensor verwendet wird, muss bei derselben Temperatur kalibriert und gemessen werden. Vergessen Sie in diesem Fall nicht, die Temperatur manuell einzugeben, damit das Messgerät die Korrektur der Puffertemperatur durchführen kann.

Die für die Kalibrierung verwendeten Puffer sind sehr präzise hergestellte Lösungen mit einem garantierten Wert und garantierter Genauigkeit. Damit die Pufferlösungen nach dem Öffnen noch möglichst lange zu verwenden sind, sollten folgende Regeln beachtet werden:

- Schreiben Sie das Datum der ersten Verwendung auf die Flasche der Pufferlösung.
- Halten Sie die Flaschen mit den Pufferlösungen immer dicht verschlossen und verwenden Sie entnommene Pufferlösung sofort.
- Gießen Sie verwendete Pufferlösung nie in die Originalflasche zurück und mischen Sie nie die Kalibrierstandards verschiedener Hersteller.
- Stellen Sie sicher, dass keine Verunreinigungen in die Flasche mit der Pufferlösung gelangen und halten Sie die Flasche immer dicht verschlossen.
- Bewahren Sie die Kalibrierstandardlösung bei Raumtemperatur auf.
- Bewahren Sie die Pufferlösungsflaschen nie an Orten auf, wo sie direkter Sonneneinstrahlung ausgesetzt sind.
- Reinigen Sie die Elektroden vor der Kalibrierung und kalibrieren Sie nicht direkt in der originalen Pufferlösungsflasche.
- Verwenden Sie niemals einen Kalibrierstandard mit überschrittenem Verfallsdatum oder einen möglicherweise kontaminierten Standard.
- Ersetzen Sie die bisher benutzte Pufferlösung (Flasche) bei Erreichen des Verfallsdatums durch eine neue Pufferlösung (Flasche).

Führen Sie die Kalibrierung auch nach jeder Reinigung der Elektrode durch, nach einer Elektrodenwartung, nach einer Regeneration oder einer Lagerung der Elektrode über einen längeren Zeitraum. Alle diese Faktoren beeinflussen das Potential der pH-Elektrode.

c) pH-Elektrode

pH-Elektroden haben eine sehr wichtige Funktion bei der korrekten Bestimmung von pH-Werten, da diese für die eigentliche pH-Messung zuständig sind. Die Elektrodenpflege ist daher sehr wichtig, um eine maximale Lebensdauer der Elektroden sicherzustellen und um optimale Ergebnisse zu erhalten.

Wenn Elektroden nach dem Gebrauch nicht gereinigt oder über einen längeren Zeitraum nicht gepflegt werden, verlieren sie ihre Genauigkeit und die Messgenauigkeit des gesamten Systems nimmt ab. Dies äußert sich durch eine stetige Abnahme der Steilheit der Elektrode.

Wenn der Wert der Steilheit unter 50 mV pro Dekade fällt (85% Steilheit, Leistungsfähigkeit) oder der Offset am Nullpunkt ± 30 mV übersteigt, kann die erwartete Leistungsstufe der Elektrode unter Umständen durch eine umfassende Überholung wieder erreicht werden. Doch die Elektrode muss möglicherweise dennoch ersetzt werden, um die erforderliche Genauigkeit der pH-Messungen sicherzustellen.

Allerdings können neben schlechter Pflege auch andere Faktoren eine niedrige Steilheit und eine schlechte Leistung bewirken. Hierzu gehören die Verstopfung des Diaphragmas der Referenzkomponente, Elektrolytverlust, Kontamination der Glaskugel und die Verwendung falscher Kalibrierpuffer.

Weitere Informationen zur Elektrodenpflege finden Sie im Kapitel 2.

Temperatur ist ein weiterer wichtiger Faktor für Elektroden. Das in einer Probe gemessene Elektrodenpotential ist zum Teil von der Temperatur der Probe abhängig. Da es sich um eine gut untersuchte lineare Abhängigkeit handelt, kann dieser Effekt kompensiert werden. Wenn allerdings zwischen Elektrode und Probe ein Temperaturgefälle besteht, kann es zu Problemen kommen. Dieses Gefälle verursacht ein Driften der pH-Messung, das anhält bis die Temperaturen der Elektrode und der Probe identisch sind. Erst danach ist die Ablesung stabil. Wenn man die Temperaturdifferenz nicht bemerkt, hält man möglicherweise die Messung für instabil. Oder wenn man die Instabilität nicht bemerkt, wird eine pH-Bestimmung durchgeführt, bei der das Gleichgewicht nicht erreicht wurde.

d) Erwartete Messgenauigkeit

Die Genauigkeit Ihrer Messung wird durch verschiedene Faktoren beeinflusst: die Genauigkeit der für die Kalibrierung verwendeten Pufferlösung; ob eine Temperaturkompensation erfolgt; ob für die jeweilige Probe die richtige Elektrode verwendet wird; ob die Elektrode genügend Zeit hatte, das Gleichgewicht zu erlangen; und ob vom Messgerät der korrekte Endpunkt/Messpunkt verwendet wird. Dies sind nur einige der möglichen Faktoren. Wenn die Messungen sehr sorgfältig durchgeführt werden, kann eine Genauigkeit von $\pm 0,05$ pH-Einheiten erreicht werden.

Schrittweise Anleitung zur Durchführung von pH-Messungen

Bei dieser stufenweisen Anleitung wird angenommen, dass eine kombinierte pH-Elektrode verwendet wird. Bei Verwendung separater pH- und Referenzelektroden ist darauf zu achten, dass die beiden Elektroden bei der Messung immer in dieselbe Lösung getaucht werden. Vergewissern Sie sich ausserdem, dass beide Elektroden an das pH-Messgerät angeschlossen sind.

Vorbereitung

- 1) Wählen Sie die für Ihre Probe geeignete pH-Elektrode (siehe Kapitel 2).
- 2) Schliessen Sie die Elektrode und den Temperatursensor an das pH-Messgerät an.

Kalibrierung

- 3) Schalten Sie das pH-Messgerät ein und wählen Sie für die Kalibrierung die passende Puffergruppe bzw. die korrekten Pufferwerte.
- 4) Stellen Sie das Messgerät auf manuelle Temperaturkorrektur ein (wenn kein Temperaturfühler angeschlossen ist).
- 5) Wählen Sie die korrekte Temperatur der Puffer (wenn keine automatische Temperaturkorrektur erfolgt).
- 6) Bereiten Sie die für die Kalibrierung vorgesehenen Puffer vor, indem Sie eine ausreichende Menge der Lösungen in saubere Becher geben.
- 7) Achten Sie auf die korrekte Kalibrierreihenfolge der Pufferlösungen, falls das pH-Messgerät keine automatische Puffererkennungsfunktion hat (alle pH-Messgeräte von METTLER TOLEDO verfügen über eine Funktion zur automatischen Puffererkennung).
- 8) Nehmen Sie die Elektrode aus ihrem Halter und prüfen Sie diese visuell auf offensichtliche Schäden oder Probleme. Vergewissern Sie sich, dass die Elektrolyteinfüllöffnung geöffnet wurde. Dadurch wird sichergestellt, dass in der Elektrode kein Über- oder Unterdruck entsteht und der Elektrolyt langsam in die Probe fließen kann.
- 9) Spülen Sie die Elektrode mit destilliertem oder deionisiertem Wasser ab.
- 10) Nehmen Sie die erste Pufferlösung, rühren Sie behutsam um und tauchen Sie die Elektrode ein.
- 11) Drücken Sie die Kalibrierungstaste (oder eine entsprechende Taste) des pH-Messgeräts.

- 12) Warten Sie, bis die Messung stabil ist. Instrumente von METTLER TOLEDO verfügen über automatische Endpunkt-Algorithmen, welche die Messung automatisch beenden, wenn der Wert stabil ist.
- 13) Nehmen Sie die Elektrode aus der Pufferlösung und spülen Sie sie ab.
- 14) Nehmen Sie die zweite Pufferlösung, rühren Sie behutsam um und tauchen Sie die Elektrode ein.
- 15) Drücken Sie die Kalibrierungstaste (oder eine entsprechende Taste) des pH-Messgeräts.
- 16) Warten Sie, bis die Messung einen Endpunkt erreicht hat.
- 17) Nehmen Sie die Elektrode aus der Pufferlösung und spülen Sie sie ab.
- 18) Wird ein dritter Kalibrierpunkt verwendet, die Schritte 8 – 11 wiederholen. Nach Abschluss der Kalibrierung den Kalibrierprozess durch Drücken der entsprechenden Taste am pH-Messgerät beenden.
- 19) Die Elektrode aus der Pufferlösung nehmen, abspülen und in ihren Halter einsetzen.
- 20) Überprüfen Sie die Kalibrierungsergebnisse am Messgerät.
- 21) Speichern Sie die Ergebnisse (wenn sie brauchbar sind).

Messung

- 22) Geben Sie eine ausreichende Menge Probelösungen in einen Messbecher, d.h. der Pegel der Probenflüssigkeit muss über dem Diaphragma der Elektrode sein.
- 23) Stellen Sie sicher, dass entweder die Temperatur der Probe bekannt ist oder dass sie bei der pH-Bestimmung mit einem integrierten oder externen Temperatursensor gemessen wird.
- 24) Rühren Sie die Probe behutsam um und tauchen Sie die pH-Elektrode in die Lösung ein.
- 25) Wenn die Temperaturen der Probe und des Puffers bzw. der Elektrode unterschiedlich sind, warten bis das durch das Temperaturgefälle bedingte Driften der Messung beendet ist. Erst danach den pH-Wert ablesen.
- 26) Drücken Sie die Messtaste des pH-Messgeräts und warten Sie, bis ein stabiler Endpunkt erreicht ist.
- 27) Die Elektrode aus der Lösung nehmen und mit destilliertem oder deionisiertem Wasser abspülen.
- 28) Wenn weitere Proben gemessen werden sollen, die Schritte 1 – 6 erneut durchführen, bis alle Proben gemessen sind.

- 29) Nach Abschluss der Messung die Elektrode mit destilliertem oder deionisiertem Wasser abspülen und in einer Feuchtigkeitskappe aufbewahren, die mit Referenzelektrolyt gefüllt ist.

2. Auswahl und Behandlung der Elektrode

Um optimale pH-Messungen zu erhalten, muss zunächst eine geeignete Elektrode ausgewählt werden. Die folgenden Probeneigenschaften sind die wichtigsten Kriterien, die bei der Auswahl berücksichtigt werden müssen: chemische Zusammensetzung, Homogenität, Temperatur, pH-Bereich und Behältergrösse (Beschränkung bezüglich der Länge und des Durchmessers). Die Auswahl ist besonders wichtig bei nichtwässrigen, proteinreichen, viskosen Proben und bei Proben mit geringer Leitfähigkeit, da die Allzweck-Glaselektroden hierbei verschiedenen Fehlerquellen ausgesetzt sind.

Die Ansprechzeit und die Genauigkeit einer Elektrode hängt von einer Reihe von Faktoren ab. Messungen von Proben mit extremen pH-Werten und Temperaturen oder mit geringer Leitfähigkeit können länger dauern als Messungen von wässrigen Lösungen, die Raumtemperatur und einem neutralen pH-Wert haben.

Die Wichtigkeit der Probenunterschiede wird im nächsten Abschnitt anhand der Merkmale der verschiedenen Elektroden erläutert. In diesem Kapitel werden wiederum hauptsächlich kombinierte pH-Elektroden behandelt.

2.1. Verschiedene Arten von Verbindungen

a) Keramikdiaphragma

Die Öffnung an der Referenzkomponente einer pH-Elektrode, über welche der Referenzteil Kontakt mit der Probe hat, wurde auf unterschiedliche Weise realisiert. Diese verschiedenen Varianten sind das Ergebnis der unterschiedlichen Anforderungen, die im Laufe der Zeit auf Grund der Verschiedenartigkeit der Proben an die Elektroden gestellt wurden. Das Keramikdiaphragma ist die «Standardverbindung» und gleichzeitig auch die einfachste Verbindung. Es besteht aus einem porösen Keramikteil, welches in den Glasschaft der Elektrode eingesetzt ist. Dieses poröse Keramikmaterial ermöglicht es, dass der Elektrolyt langsam aus der Elektrode herausfliessen kann ohne dabei jedoch völlig ungehindert ausströmen zu können.

Diese Art von Verbindung eignet sich sehr gut für Standardmessungen in wässrigen Lösungen. Ein gutes Beispiel hierfür ist die Elektrode **InLab®Routine Pro** von METTLER TOLEDO. In Bild 14 ist das Prinzip dieser Verbindung schematisch dargestellt.

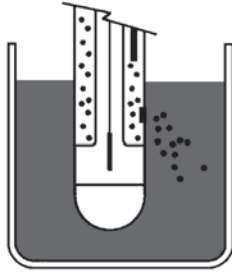


Bild 14. Elektrode mit Keramikdiaphragma

Diese wegen ihrer leichten Handhabung bei der Messung wässriger Lösungen wahrscheinlich meistverwendete Verbindung hat einen grossen Nachteil. Auf Grund der porösen Struktur des Diaphragmas kommt es leicht zur Verstopfung dieser Verbindung durch das Probenmaterial, insbesondere wenn die Probe sehr viskos ist oder als Suspension vorliegt. Ausserdem muss man bei einigen wässrigen Proben auf Eigenschaften wie den Proteingehalt achten. Bei Proben mit hoher Proteinkonzentration können die Proteine in der porösen Übergangsschicht ausfallen, wenn sie Kontakt mit dem Referenzelektrolyten (häufig KCl) bekommen. Durch diese Reaktion werden die Hohlräume der Struktur mit Proteinteilchen gefüllt, welche das Diaphragma blockieren und die Elektrode unbrauchbar machen. Wenn der Elektrolyt nicht ungehindert fließen kann, sind keine Messungen mehr möglich, da das Referenzpotential nicht mehr stabil ist. Das gleiche Problem kann auftreten, wenn die innere Elektrolytlösung im Diaphragma auf die Probenlösung trifft und beide miteinander reagieren. Diese Reaktion kann einen Niederschlag bilden, der das Diaphragma blockiert. Wenn z.B. ein AgCl-gesättigter KCl-Elektrolyt bei Proben verwendet wird, die Sulfide enthalten, kann das Silber mit den Sulfiden reagieren und Ag_2S bilden, welches dann das Keramikdiaphragma verstopft.

b) Schliffdiaphragma / Mattglasverbindung

Da ein Keramikdiaphragma nicht universell einsetzbar und für problematische Proben nicht geeignet ist, wurden noch einige andere Verbindungen entwickelt, mit denen solche Proben gemessen werden können. Die Probleme des Keramikdiaphragmas bei der Messung von viskosen Proben und Suspensionen können durch Verwendung eines grösseren Diaphragmas gelöst werden, das nicht so schnell blockiert wird und einfach zu reinigen ist.

Eine solche Verbindung ist das Schliffdiaphragma. Diese Verbindung besteht aus einem geschliffenen Bereich des Elektrodenschafts, über den eine Hülse aus geschliffenem Glas oder Kunststoff geschoben werden kann. Der Elektrolyt tritt aus der Elektrode durch eine Öffnung aus, die von der Schliffglas- bzw. Kunststoffhülse bedeckt ist. Durch mehr oder weniger festes Anbringen der Hülse über dem Schliffbereich des Schafts kann der Elektrolytfluss aus dem Referenzelement reguliert werden. In Bild 15 ist das Schliffdiaphragma schematisch dargestellt. Ein Beispiel für eine Schliffdiaphragmaelektrode ist die von METTLER TOLEDO angebotene Elektrode **InLab®Science**.

Der Vorteil dieser Verbindung ist die gegenüber dem Keramikdiaphragma grössere Fließgeschwindigkeit des Elektrolyts, was bei einigen Proben (z.B. ionenarme Medien) vorteilhaft ist. Ausserdem lässt sich dieses Diaphragma leicht reinigen, da die Hülse vollständig hochgeschoben und die Verunreinigungen mit deionisiertem Wasser oder einem Tuch aus dem Diaphragma entfernt werden können (die pH-Membran darf jedoch nicht berührt werden!). Durch den stärkeren Elektrolytfluss ist das Diaphragma bis zu einem gewissen Grad selbstreinigend.

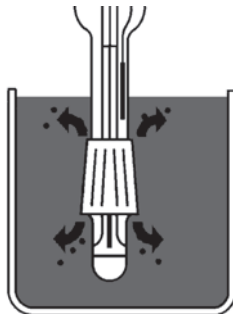


Bild 15. Schema einer Elektrode mit Schliffdiaphragma

Dieser Diaphragmatyp wird vor allem dort eingesetzt, wo die Vorteile eines schnellen Elektrolytflusses und einer verstopfungsunempfindlichen Verbindung für die Durchführung exakter pH-Messungen erforderlich sind. Der schnelle Ionenfluss ist besonders nützlich bei Probenmedien mit einer niedrigen Ionenkonzentration (wenige mmol oder geringer). Diese Medien, die als ionenarm bezeichnet werden, besitzen eine sehr niedrige Leitfähigkeit. Dies hat wiederum einen erhöhten Widerstand am Dia-

phragma zur Folge und verursacht Probleme beim Kontakt zwischen dem Referenzelektrolyt und der Messlösung. Das erzeugte Signal wird dadurch sehr instabil. Dieses Problem wird jedoch durch Verwendung eines ringförmigen Schliffdiaphragmas gelöst, das einen optimalen Kontakt zwischen Referenzelektrolyt und Messlösung herstellt. Die Messung von ionenarmen Medien ist ebenfalls schwierig, doch hierauf wird an späterer Stelle in diesem Kapitel eingegangen.

Die Tatsache, dass dieses Diaphragma weniger anfällig für Verstopfung ist und problemlos gereinigt werden kann, ist besonders nützlich bei sehr viskosen Proben wie Öl, Suspensionen und Emulsionen (z.B. Milch). Die Elektrode muss weniger häufig gereinigt werden und die Reinigung ist einfacher. Die grössere Kontaktfläche des Diaphragmas ist bei ölhaltigen Proben ebenfalls vorteilhaft, da hierdurch das generelle Problem der geringen Ionenkonzentration von Ölproben gelöst wird.

c) Offene Verbindung / Lochdiaphragma

Der dritte Diaphragmatyp ist die offene Verbindung oder das Lochdiaphragma. Hierbei ist die Referenzelektrode völlig offen gegen die Umgebung und bietet einen ungehinderten Kontakt zwischen Referenzelektrolyt und Probenlösung. Dies ist nur möglich, wenn der Referenzelektrolyt ein Feststoffpolymerelektrolyt ist. Die folgende Abbildung zeigt das Schema dieser Verbindung.

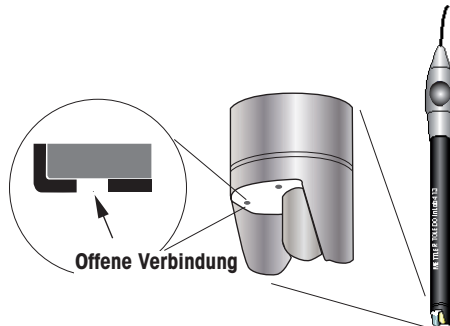


Bild 16. Beispiel einer Elektrode mit offener Verbindung.

Der eindeutige Vorteil dieses Diaphragmas ist, dass es völlig offen ist und daher selten verstopft. Für offene Verbindungen sind selbst sehr schmutzige Proben kein Problem. Sie können auch bei diesen Proben kontinuier-

lich gute Messungen liefern. Die Nachteile der Feststoffpolymerelektrolyte, die bei diesen Lochdiaphragmen verwendet werden, sind langsamere Reaktionszeiten und ein geringer Elektrolytfluss. Dies bedeutet, dass die gemessenen Proben eine genügend hohe Ionenkonzentration haben müssen, um stabile Messungen zu ermöglichen. Dennoch eignen sich diese Elektroden für die meisten Proben und sie sind sehr robust.

2.2. Referenzsysteme und -elektrolyte

Für Referenzelemente wurden mehrere Referenzsysteme entwickelt, von denen jedoch nur wenige von praktischer Bedeutung sind. Dies sind die Systeme Silber/Silberchlorid, Jod/Jodid und Quecksilber/Kalomel, sowie einige ihrer Modifikationen. Wegen des Umweltschutzaspekts wird die Kalomelreferenzelektrode jedoch nur noch selten verwendet. An dieser Stelle wird nur das wichtigste Referenzsystem, das Silber/Silberchlorid-System, erläutert. Das Potential des Referenzelektrodensystems ist definiert durch den Referenzelektrolyt und das Referenzelement (Silber/Silberchlorid). Die übliche Konstruktion dieses Referenzsystems besteht aus einem Silberdraht mit einer AgCl-Ummantelung. Bei dieser Ausführung des Ag/AgCl-Referenzsystems ist es wichtig, dass die AgCl-Konzentration des Referenzelektrolyts sehr hoch ist (gesättigt). Dadurch wird verhindert, dass das AgCl von dem Draht des Referenzelements abgelöst wird. Wenn dies geschähe, wäre das Referenzelement nicht mehr funktionsfähig. Eine weitere Verbesserung dieses Referenzelementtyps brachte die Entwicklung des Referenzelements ARGENTHAL™. Das ARGENTHAL™-Referenzelement besteht aus einer kleinen, mit AgCl-Partikeln gefüllten Patrone, welche die Silberionen für die chemische Reaktion am Ableitungsdraht liefert. Die AgCl-Menge in dieser Patrone ist ausreichend für die gesamte Lebensdauer der Elektrode.

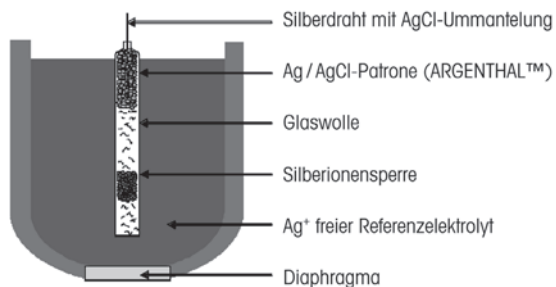


Bild 17. Schematische Darstellung des ARGENTHAL™-Referenzsystems.

Die Wahl des Referenzelektrolyts einer Elektrode hängt vor allem von dem verwendeten Referenzsystem und der Art der Probe ab. Während das Referenzsystem entweder ein System mit herkömmlichem Silberdraht oder ein ARGENTHAL™-System ist, können Proben in zwei Klassen – wässrige und nichtwässrige Lösungen – unterteilt werden.

Sowohl bei wässrigen als auch nichtwässrigen Lösungen ist eine hohe Ionenkonzentration des Referenzelektrolyts eine Voraussetzung für eine optimale Funktion des Referenzsystems. Im Idealfall sind die Salze, welche die Ionen im Referenzelektrolyt liefern, sehr gut in dem Lösungsmittel löslich, pH-neutral (damit sie die Messungen nicht beeinflussen, wenn sie aus der Elektrode fließen) und sie fallen nicht durch Reaktion mit anderen in der Probe oder dem Puffer enthaltenen Ionen aus. Für wässrige Lösungen erfüllt KCl diese Anforderungen am besten und bei nichtwässrigen Lösungen eignet sich LiCl am besten.

Das herkömmliche Ag/AgCl-Referenzsystem benötigt einen Elektrolyt mit AgCl-Sättigung, damit das Ablösen des AgCl vom Ableitdraht vermieden wird. Der bevorzugte Referenzelektrolyt ist daher eine AgCl-gesättigte 3 mol/l KCl-Lösung. Der Nachteil dieses Elektrolyts besteht darin, dass die Silberionen mit der Probe reagieren und einen unlöslichen Niederschlag bilden können und dadurch das Diaphragma verstopfen.

Das ARGENTHAL™-Referenzsystem verfügt über eine Patrone mit AgCl-Granulat, die sicherstellt, dass jederzeit ein ausreichendes Angebot an AgCl vorhanden ist. Die AgCl-Menge in dieser Patrone ist ausreichend für die gesamte Lebensdauer der Elektrode. Normalerweise wird dieses ARGENTHAL™-System mit einer Silberionensperre geliefert, die das Austreten der Silberionen in die Elektrolytlösung verhindert. Der Vorteil dieser Eigenschaften des ARGENTHAL™-Referenzsystems ist, dass als Referenzelektrolyt eine 3 mol/l KCl-Standardlösung anstatt einer AgCl-gesättigten 3 mol/l KCl-Lösung verwendet werden kann. Dadurch sind bei Verwendung der Silberionensperre keine freien Ag⁺-Ionen im Elektrolyt vorhanden, die bei einer Reaktion mit der Probelösung eine Ausfällung verursachen könnten.

Eine Phasentrennung am Diaphragma im Kontaktbereich zwischen Elektrolyt und Probelösung kann instabile Signale zur Folge haben. Um dies zu vermeiden, wird bei wässrigen Proben als Lösungsmittel für den Referenzelektrolyt deionisiertes Wasser verwendet und bei nichtwässrigen Systemen wird Ethanol oder Essigsäure als Lösungsmittel verwendet.

Nachfolgend finden Sie eine kurze Übersicht über die verschiedenen möglichen Kombinationen von Referenzsystem und Elektrolyt:

Elektrolyt für wässrige Proben		Elektrolyt für nichtwässrige Proben
ARGENTHAL™	Konventionell	ARGENTHAL™
3 mol/L KCl + H ₂ O	3 mol/L KCl + AgCl + H ₂ O	LiCl + Ethanol/ LiCl + Acetic acid

Bild 18. Überblick über die zu verwendenden Referenzelektrolyte.

Zusätzlich zu den oben aufgeführten flüssigen Elektrolyten gibt es Gel- und Feststoffpolymerelektrolyte. Elektroden mit diesen Elektrolyttypen können nicht befüllt werden.

Die Ansprechzeit von Elektroden ist sehr stark von der Art des verwendeten Elektrolyts abhängig. Flüssigelektrolytelektroden haben eine sehr kurze Reaktionszeit und liefern die genauesten Ergebnisse. Sowohl Elektroden mit Gelelektrolyten als auch solche mit Feststoffpolymerelektrolyten haben längere Ansprechzeiten, doch ist bei beiden praktisch keine Wartung erforderlich.

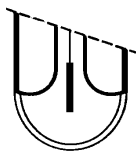
2.3. Membranglastypen und Membranformen

Je nach Verwendungszweck einer Elektrode kann deren pH-Glasmembran unterschiedliche Formen und Eigenschaften haben. Auswahlkriterien hierbei sind Konsistenz, Volumen und Temperatur der Proben, der erforderliche Messbereich und die Ionenkonzentration der Probelösungen. Die auffälligste Eigenschaft ist die Form der Membran und in Bild 19 sind verschiedene Membranformen mit ihren Eigenschaften und empfohlenen Anwendungsbereichen aufgeführt.



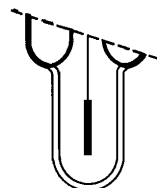
Kugelförmig

Für Proben mit niedriger Temperatur:
kontraktionsbeständig



Halbkugelförmig

Kleines Probenvolumen:
pH-Membran nur auf der Unterseite



Zylindrisch

Hoch empfindliche Membran:
grosse Oberfläche,
geringerer Widerstand

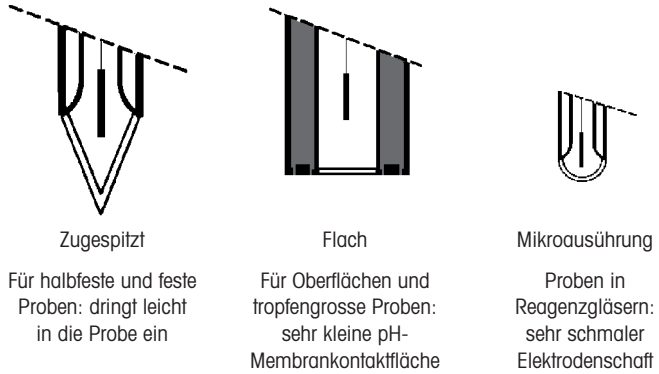


Bild 19. Verschiedene Formen der pH-Membrane.

Das Glas der Membrane ist für die Messeigenschaften einer Elektrode ebenfalls wichtig. Die folgende Tabelle gibt einen Überblick über die verschiedenen Arten der von METTLER TOLEDO verwendeten pH-Membrangläser.

Membranglastyp	Eigenschaften/Proben
HA – Hoch alkalisches Glas	Für hohe Temperaturen und hohe pH-Werte: extrem geringer Fehler im alkalischen Bereich
LoT – Niedrigtemperaturglas	Für niedrige Temperaturen und geringe Ionenkonzentrationen: Glas mit geringem Widerstand
A41	Für hohe Temperaturen; chemikalien-resistent
U – Universalglas	Für Standardanwendungen
HF – Flusssäureresistentes Glas	Für Proben, die Flusssäure enthalten (bis 1 g/L)
Na – Natriumsensitives Glas	Wird nur für natriumselektive Elektroden verwendet: natriumspezifisches Glas

Die HF-Membranglaselektrode ist bezüglich flusssäurehaltiger Lösungen strapazierfähiger als Standard-pH-Elektroden. Wenn die Konzentration von Flusssäure in einer Lösung bestimmte Werte überschreitet (> 1g/l und unter pH 5), wird bei der Standard-pH-Glasmembran Glas angegriffen und die Bildung einer Gelschicht verhindert. Dies führt zu instabilen Messwerten und reduziert die Lebensdauer der Elektrode.

Bei höheren Flusssäurekonzentrationen muss eine Antimonelektrode wie z.B. die Sb850-SC¹ und eine spezielle Referenzelektrode (z.B. DX202-SC²) verwendet werden.

2.4. pH-Elektroden für spezielle Anwendungen

Nachdem die verschiedenen Diaphragmen, Elektrolyte und Membrane der pH-Elektroden beschrieben wurden, wird nun deren Bedeutung für die Messung von pH-Werten in verschiedenen Systemen erläutert.

Einfache Proben

Einfache pH-Elektroden sind völlig ausreichend für Routinemessungen in chemischen Labors, wenn eine grosse Anzahl wässriger chemischer Lösungen untersucht werden soll. Die Vorteile der einfachen pH-Elektrode sind der unkomplizierte Gebrauch und die grosse Robustheit. Die Elektroden bestehen gewöhnlich aus Glas und verfügen über ein Keramikdiaphragma. Die Möglichkeit, Elektrolyt nachzufüllen, hat zwei Vorteile: die Elektrode wird gereinigt und deren Lebensdauer wird verlängert. Für diese einfachen Labormessungen ist die Elektrode **InLab®Routine** mit oder ohne Temperatursensor besonders geeignet. Die Ausführung **InLab®Routine Pro** verfügt über einen integrierten Temperatursensor für eine automatische Temperaturmessung und -kompensation während des Messvorgangs.

Unreine Proben

Die pH-Messung von unreinen Proben kann manchmal etwas heikel sein, da die Verunreinigungen der Probe das korrekte Messen behindern können. Beispiele für derartige Anwendungen sind die Messung des Säuregehalts von Böden, Qualitätskontrollen von Nahrungsmitteln wie z.B. Suppen und die Messung kolloidaler chemischer Systeme. Bei solchen Proben wäre das Risiko einer Verstopfung des Diaphragmas sehr hoch, wenn hierfür pH-Elektroden mit Keramikdiaphragmen verwendet würden. In solchen Fällen ist eine pH-Elektrode mit einem Lochdiaphragma wie z.B. die **InLab®Expert** zu empfehlen, die über einen Feststoffpolymer-Referenzelektrolyt verfügt. Bei dieser Elektrode hat der Schaft eine Öffnung, die einen direkten Kontakt zwischen Elektrolyt und Probe erlaubt.

¹ Die Elektrode Sb850-SC ist eine Antimon-Halbzellenelektrode von METTLER TOLEDO, 59904435

² Die Elektrode DX202-SC ist eine Kunststoff-Referenzelektrode von METTLER TOLEDO, 511 09295

Wenn während der Messung eine Temperaturkompensation erfolgen soll, kann eine Elektrode mit einem integrierten Temperatursensor wie z.B. die InLab®Expert Pro verwendet werden.

Emulsionen

Eine weitere Gruppe von Proben, bei denen die Messung des pH besondere Sorgfalt erfordert, sind Emulsionen. Hierzu gehören z.B. Farben, Öl/Wasser-Dispersionen, Milch und andere Molkereiprodukte. Derartige Proben können das Diaphragma von pH-Elektroden ebenfalls verstopfen, wenn die dispergierte Phase der Emulsion (der «hineingemischte» Bestandteil) das Diaphragma blockiert. Da die Emulsionspartikel, welche die Verstopfung hervorrufen, sehr klein sind, muss keine offene Verbindung verwendet werden. Da Elektroden mit Feststoffpolymeren im Vergleich zu Elektroden mit flüssigen Elektrolyten relativ lange Ansprechzeiten haben, sind für die Messung von Emulsionen Elektroden mit Schliffdiaphragma am besten geeignet. Ein Schliffdiaphragma ist wenig verstopfungsanfällig und bietet der Probe einen grossen Kontaktbereich. Wenn die Verbindung dennoch verstopft, kann sie problemlos gereinigt werden. Hierfür muss lediglich die Schliffhülse von der Verbindung heruntergeschoben und die Öffnung gesäubert werden.

Beispiele für diesen Elektrodentyp sind die **InLab®Science** und die **InLab®Science Pro**, die über einen integrierten Temperatursensor verfügt. Da Elektroden mit Schliffdiaphragma über einen grossen Kontaktbereich zwischen dem Referenzelektrolyt und der Probelösung verfügen, eignen sie sich auch für Proben, die instabile Signale erzeugen.

Halbfeste oder feste Proben

Normale pH-Elektroden können generell nicht in feste Proben eingeführt werden, da sie für den dabei entstehenden Druck nicht ausgelegt sind. Hierfür sind spezielle Elektroden erforderlich, welche in die Proben eindringen und deren pH-Wert messen können. Die Form der Membran ist ebenfalls wichtig: diese muss eine grosse Kontaktfläche zur Probe bieten und gleichzeitig muss es möglich sein, die Elektrode mit grosser Kraft in die Probe zu drücken.

Für derartige Anwendungen sind die Elektroden **InLab®Solids** und **InLab®Solids Pro** von METTLER TOLEDO besonders geeignet. Auf Grund ihrer zugespitzten Form können sie in feste Proben eindringen, während die Form der Membran genaue Messungen erlaubt. Die Elektrode

InLab®Solids verfügt ausserdem über ein Lochdiaphragma, das eine Verstopfung der Verbindung durch (halb)feste Proben verhindert. Der typische Einsatzbereich dieser Elektrode ist die Qualitäts- und Produktionskontrolle von Käse und Fleisch.

Flache Proben und sehr kleine Proben

Manchmal müssen sehr kleine Probenvolumina gemessen werden, die nicht einmal den untersten Bereich einer pH-Elektrode umschliessen. Diese Art von Messungen können nur mit einer flachen pH-Elektrode durchgeführt werden. Derartige Elektroden benötigen zur Messung des pH-Werts nur eine Oberfläche.

Zu den Anwendungsbereichen dieses Elektrodentyps gehören die Bestimmung des pH-Werts der Haut bei medizinischen Untersuchungen und die Messung des pH-Werts bei der Produktion von Archivpapier, das für wichtige Dokumente verwendet wird.

Es gibt noch viele andere Applikationen, bei denen für die pH-Bestimmung nur sehr kleine Probenmengen zur Verfügung stehen, z.B. die pH-Messung eines Blutstropfens. Hierbei wird die flache pH-Elektrode direkt auf den Tropfen gestellt, so dass die Probenflüssigkeit über die Oberfläche der ebenen Membran verteilt wird. Bei anderen Anwendungen werden sehr teure biochemische Proben gemessen, von denen nur kleinste Mengen zur Verfügung stehen.

Unter den METTLER TOLEDO Produkten eignet sich die Elektrode

InLab®Surface für diesen Zweck am besten.

Kleine Proben und schwierige Probenbehälter

Für einige pH-Messungen werden Elektroden benötigt, die nur kleine Probenvolumina erfordern oder in ungewöhnlich geformte Probenbehälter eingeführt werden können. Hierzu gehören Messungen in Reagenzgläsern, Eppendorf-Reaktionsbehältern und NMR-Probengläsern. Solche Behälter mit kleinen Probenvolumina erfordern grundsätzlich eine kleine und schmale pH-Elektrode, die zur pH-Messung in diese Art von Proben eingeführt werden kann. Ein gutes Beispiel für eine Elektrode mit diesen Eigenschaften ist die **InLab®Micro (Pro)**.

InLab®Power (Pro)

Eine relativ neuer, vielseitig einsetzbarer Elektrodentyp ist die

InLab®Power (Pro). Bei dieser Elektrodenart verhindert ein konstruktions-

bedingter höherer Elektrolytdruck, dass Probelösung in die Elektrode gelangen kann – und zwar unabhängig von Probenart oder Anwendung. Dies bedeutet, dass immer ein für stabile Messungen ausreichender Elektrolytfluss vorhanden ist und die Messungen infolgedessen sowohl zuverlässig als auch schnell sind. Diese Elektrode eignet sich für viskose Nahrungsmittel wie z.B. Konfitüren oder Kosmetika wie z.B. Haarfärbemittel.

2.5. Pflege der Elektroden

Bei allen pH-Elektroden ist eine regelmässige Pflege sehr wichtig, um eine möglichst lange Lebensdauer der Elektrode sicherzustellen. Elektroden mit flüssigem Elektrolyt müssen nachgefüllt werden, wenn der Elektrolytpegel unter den Pegel der Probe zu sinken beginnt. Dadurch wird vermieden, dass Probelösung in die Elektrode hineinfließt. Ausserdem sollte der Referenzelektrolyt regelmässig komplett ausgetauscht werden, z.B. einmal pro Monat. Dadurch wird sichergestellt, dass der Elektrolyt frisch ist und nicht auskristallisiert. Diese Gefahr besteht wegen der Verdunstung während der Messungen (wenn die Einfüllöffnung geöffnet ist). Achten Sie darauf, dass sich im Innern der Elektrode keine Luftbläschen bilden, insbesondere nicht in der Nähe des Diaphragmas. Wenn dies der Fall ist, werden die Messungen instabil. Entfernen Sie Bläschen durch behutsames Schütteln der Elektrode (in vertikaler Richtung, wie bei einem Fieberthermometer).

2.6. Lagerung und Aufbewahrung der Elektroden

Elektroden müssen immer in wässrigen und ionenreichen Lösungen aufbewahrt werden. Dadurch wird sichergestellt, dass die pH-sensitive Gelschicht auf der pH-Glasmembran feucht bleibt und eine hohe Ionenkonzentration hat. Dies ist eine Voraussetzung für ein zuverlässiges Reaktionsverhalten der pH-Membran bei der Messung des pH-Werts von Proben.

Kurzzeitige Lagerung

Zwischen Messungen oder wenn die Elektrode während relativ kurzer Zeiträume nicht benutzt wird, sollte die Elektrode möglichst in eine Haltevorrichtung gestellt werden, welche die Lösung des inneren Elektrolyts (z.B. 3 mol/l KCl) oder eine Pufferlösung mit pH 4 oder pH 7 enthält. Stellen Sie sicher, dass der Lösungspegel im Becher unter dem Pegel der Fülllösung in der Elektrode liegt.

Langzeitlagerung

Bei einer längeren Lagerung muss die Feuchtigkeitsskappe der Elektrode mit der Lösung des inneren Elektrolyts, mit einer Pufferlösung pH 4 oder mit 0,1 mol/l HCl gefüllt sein. Darauf achten, dass die Einfüllöffnungen von Referenz- und Kombinationselektroden verschlossen sind. Dies soll Verdunstung und damit den Verlust von Elektrolytlösung vermeiden, der die Bildung von Kristallen in der Elektrode und am Diaphragma zur Folge haben kann.

Bewahren Sie die Elektrode niemals trocken oder in destilliertem Wasser auf, da hierdurch die pH-sensitive Glasmembran in Mitleidenschaft gezogen und die Lebensdauer der Elektrode verkürzt wird.

Eine falsch gelagerte Elektrode kann zwar durch Regeneration wiederhergestellt werden, doch es ist besser, diese Anweisungen zu befolgen und jederzeit eine einsatzbereite und funktionsfähige Elektrode zu haben.

Temperatursensoren

Spülen Sie die Temperatursensoren nach deren Gebrauch ab und bewahren Sie sie in der Verpackungsschachtel trocken auf, um sie vor Beschädigungen zu schützen.

2.7. Reinigung der Elektroden

Die Elektrode nach jeder Messung mit deionisiertem Wasser abspülen. Die Elektrode jedoch nie mit einem Tuch (oder Papiertuch) säubern. Die raue Oberfläche des Papiers zerkratzt und beschädigt die pH-sensitive Glasmembran, entfernt die Gelschicht und bewirkt eine elektrostatische Aufladung der Elektrode. Durch diese elektrostatische Aufladung wird das Messsignal sehr instabil.

Nach einer Kontamination durch eine bestimmte Art von Proben müssen möglicherweise spezielle Reinigungsverfahren angewandt werden. Diese werden nachfolgend genauer beschrieben.

Verstopfung durch Silbersulfid (Ag₂S)

Wenn der Referenzelektrolyt Silberionen und die gemessene Probe Sulfide enthält, kann das Diaphragma durch einen Silbersulfid-Niederschlag kontaminiert werden. Um das Diaphragma von dieser Kontamination zu befreien, dieses mit einer Lösung von 8% Thioharnstoff in 0,1 mol/l HCl reinigen³.

³ Diese Thioharnstoff-Lösung kann bei METTLER TOLEDO bestellt werden (51340070)

2.8. Regeneration und Lebensdauer der Elektroden

Verstopfung durch Silberchlorid (AgCl)

Die Silberionen des Referenzelektrolyts können auch mit Proben reagieren, die Chlorid-Ionen enthalten, und dabei AgCl ausfällen. Durch «Einweichen» der Elektrode in konzentrierter Ammoniaklösung kann dieser Niederschlag entfernt werden.

Verstopfung durch Proteine

Diaphragmen, die durch Proteine kontaminiert sind, können oft mit Hilfe einer Pepsin/HCl-Lösung (5% Pepsin in 0,1 mol/l HCl) gereinigt werden. Hierfür die Elektrode mehrere Stunden lang in die Lösung stellen⁴.

Andere Verstopfungen des Diaphragmas

Bei anderen Arten von Kontaminationen des Diaphragmas versuchen, die Elektrode in einem Ultraschallbad mit Wasser oder einer 0,1 mol/l HCl-Lösung zu reinigen.

Auch bei ordnungsgemässer Pflege und Lagerung kann die Leistung von Elektroden nach einiger Zeit abnehmen. In solchen Fällen kann die pH-sensitive Glasmembran möglicherweise mit Hilfe einer Ammoniumbifluorid-Regenerationslösung regeneriert und das frühere Leistungsvermögen der Elektrode wiederhergestellt werden. Diese Regenerationslösung⁵ besteht aus einer stark verdünnten Flusssäure-Lösung, die eine sehr dünne Schicht der Glasmembran wegätzt und eine neue Oberfläche freilegt. Bei Anwendung der Regenerationslösung darf die Elektrode der Lösung nicht länger als 1–2 Minuten ausgesetzt werden, da andernfalls die gesamte pH-sensitive Membran wegkorrodiert und die Elektrode unbrauchbar wird.

Die normale Lebensdauer einer sachgemäß benutzten und gepflegten pH-Elektrode beträgt etwa ein bis drei Jahre. Faktoren, die zu einer Verkürzung der Lebensdauer einer Elektrode beitragen, sind unter anderem hohe Temperaturen und Messungen in extremen pH-Wertbereichen.

⁴ Diese Pepsinlösung kann bei METTLER TOLEDO bestellt werden (51340068)

⁵ Diese Regenerationslösung kann bei METTLER TOLEDO unter der Teilenummer 51340073 bestellt werden.

**2.9. Weitere
Informationen**

Weitere Informationen über die aktuellsten Produktangebote finden Sie auf den folgenden Internet-Seiten von METTLER TOLEDO:

**Informationen über die Auswahl von Elektroden und Elektroden-
spezifikationen:**

www.mt.com/electrodes

www.mt.com/electrode-guide

pH-Messgeräte:

www.mt.com/pH

3. Anleitung zur Suche und Beseitigung von Fehlern bei pH-Messungen

Probleme bei pH-Messungen können auf unterschiedliche Fehlerquellen zurückzuführen sein: auf das Messgerät, das Kabel und die Elektrode bis hin zu den Pufferlösungen, der Messtemperatur und der Probe (Applikation). Dabei sollte besonders auf die Symptome des Problems geachtet werden, da über diese die Ursache des Fehlers festgestellt werden kann. Die folgende Tabelle gibt einen Überblick über die Symptome und Ursachen:

Abgelesene Werte zu hoch/zu niedrig oder Werte liegen ausserhalb des Anzeigebereichs "---	Messgerät, Kabel, Elektrode, Kalibrierverfahren und Proben temperatur überprüfen
Wert ändert sich nicht	Messgerät, Kabel und Elektrode überprüfen
Lange Ansprechzeit	Elektrode und Probe/Anwendung überprüfen
Grosser Offset (Verschiebung) nach Kalibrierung	Elektrode, Pufferlösungen und Kalibrierverfahren überprüfen
Geringe Steilheit nach Kalibrierung	Elektrode, Pufferlösungen und Kalibrierverfahren überprüfen
Kalibrierfehler	Messgerät, Kabel, Elektrode, Pufferlösungen und Kalibrierverfahren überprüfen
Messwerte driften	Elektrode und Probe/Anwendung überprüfen

3.1. Messgerät und Kabel überprüfen

Probleme, die auf das pH-Messgerät oder das Kabel zurückzuführen sind, äussern sich gewöhnlich in Symptomen wie ausserhalb des Anzeigebereichs liegende Werte, gleich bleibende Ablesewerte oder überhaupt keine Ablesewerte.

Führen Sie folgende Schritte durch um festzustellen, ob das Problem auf das Gerät oder das Kabel zurückzuführen ist:

Schritt 1: Prüfen Sie, ob das pH-Messgerät eingeschaltet werden kann. Ist dies nicht der Fall, die Batterie ersetzen oder die Stromversorgung überprüfen.

Schritt 2: Schalten Sie das Instrument in den Modus mV. Prüfen Sie das Potential mit einer Kurzschlussklemme: Der abgelesene Wert sollte 0 mV sein (\pm Genauigkeit des Messgeräts). Wenn dies nicht der Fall ist, sicherstellen, dass das Gerät korrekt geerdet oder an die Steckdose angeschlossen ist.

Schritt 3: Verwenden Sie einen pH-Simulator und überprüfen Sie die mV-Ablesungen bei pH 4,01, 7,00 und 10,00. Dies sollte die Werte (ungefähr) 0 mV und ± 180 mV liefern. Wenn diese Werte nicht angezeigt werden, muss das Gerät möglicherweise werkseitig neu eingestellt oder repariert werden.

Schritt 4: Prüfen Sie alle Verbindungen. Wenn die Elektrode über ein abnehmbares Kabel verfügt, prüfen Sie dieses, indem sie es durch ein identisches Kabel ersetzen. Bei Verwendung einer Elektrode mit einem fest verbundenen Kabel prüfen, ob sich das Signal beim Biegen des Kabels ändert.

Wenn die obigen Prüfungen ergeben, dass das Problem auf das Messgerät oder Kabel zurückzuführen ist, den Lieferanten vor Ort kontaktieren

3.2. Proben- temperatur und An- wendung überprüfen

Anwendungsbezogene Probleme äussern sich gewöhnlich in Symptomen wie driftende Messwerte, lange Ansprechzeit der Elektrode und ungewöhnlich viele Elektrodenausfälle. Anhand der folgenden Tests kann festgestellt werden, ob das Problem auf die Probe zurückzuführen ist:

Schritt 1: Messen Sie bei konstanter Zimmertemperatur das mV-Signal einer frischen Pufferlösung mit pH 4,01 oder pH 7,00 und überprüfen Sie die Ansprechzeit der Elektrode. Tauchen Sie danach die Elektrode in eine andere Pufferlösung mit einem unterschiedlichen pH und warten Sie 30 Sekunden. Notieren Sie das Elektrodenpotential und beobachten Sie den Messvorgang weitere 30 Sekunden. Das Potential darf sich nicht um mehr als ± 2 mV verändern und es darf auch nicht in eine Richtung driften.

Schritt 2: Prüfen sie, ob die Proben temperatur während der Messung konstant bleibt. Da der pH einer Probe von der Temperatur abhängt (siehe auch Abschnitt 4.6) driften die Werte so lange, bis die Temperatur der Probe konstant ist.

Schritt 3: Überprüfen Sie, ob Sie für Ihre Anwendung die optimale Elektrode verwenden (siehe Abschnitt 2.4 oder lesen Sie die Anleitung zur Auswahl von Elektroden unter www.electrodes.net). Das folgende Beispiel ist ein typisches anwendungsbezogenes Problem, das einfach durch die Verwendung einer anderen Elektrode gelöst werden kann:

- Elektroden in ionenarmen Lösungen wie z.B. destilliertem Wasser reagieren langsamer und die Messwerte driften häufig. Bei solchen Lösungen dauert es möglicherweise drei oder vier Minuten, bis die Werte stabil sind.
- ⇒ Verwenden Sie eine Elektrode mit einem höheren Elektrolytfluss wie z.B. die **InLab®Science**.

3.3. Puffer und Kalibrierverfahren überprüfen

Pufferbezogene Probleme führen häufig zu ungenauen Messwerten (Ergebnisse sind höher oder niedriger als erwartet) oder sie verhindern eine korrekte Durchführung von 2-Punkt-Kalibrierungen. Anhand der folgenden fünf Schritte kann festgestellt werden, ob das Problem auf die Pufferlösungen zurückzuführen ist:

Schritt 1: Verwenden Sie frische Puffer. Öffnen Sie eine neue Flasche der Pufferlösung um auszuschliessen, dass das Problem auf einen kontaminierten Puffer zurückzuführen ist.

Schritt 2: Überprüfen Sie das Verfallsdatum Ihrer Pufferlösung.

Schritt 3: Vergewissern Sie sich, dass Sie den richtigen Puffersatz verwenden. In den pH-Messgeräten von METTLER TOLEDO sind mehrere Puffergruppen gespeichert, unter denen Sie eine Gruppe auswählen können (siehe auch Abschnitt 5.1).

Schritt 4: Stellen Sie sicher, dass Sie bei der Kalibrierung die richtige Reihenfolge der Puffer einhalten. Alle Messgeräte von METTLER TOLEDO verfügen über eine automatische Puffererkennungsfunktion, welche eine Kalibrierung in beliebiger Reihenfolge erlaubt. Bei Messgeräten anderer Hersteller muss bei der Kalibrierung jedoch unter Umständen eine vorgegebene Reihenfolge eingehalten werden.

Schritt 5: Stellen Sie sicher, dass der pH-Wert Ihrer Probe innerhalb des Kalibrierbereichs liegt. Jede pH-Pufferlösung hat eine bestimmte Toleranz (z.B. $\pm 0,02$ pH). Wenn ausserhalb des Kalibrierbereichs gemessen wird, ergibt sich eine Messunsicherheit, die grösser als die von den Pufferlösungen vorgegebene Toleranz ist. Die folgende Abbildung liefert eine grafische Darstellung dieses Phänomens.

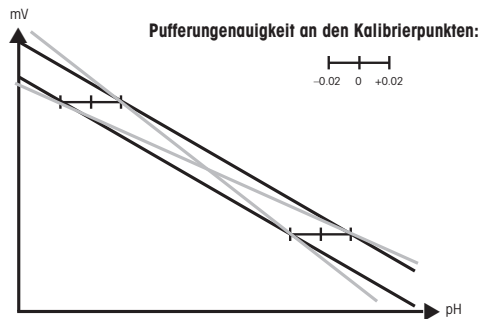


Bild 20. Messungenauigkeit innerhalb und ausserhalb des Kalibrierbereichs. Die Grafik zeigt, dass die potentielle Ungenauigkeit ausserhalb der Kalibrierungsgrenzen um so grösser wird, je weiter die Messung von dem Kalibrierbereich entfernt ist (hellgraue Geraden). Innerhalb des Kalibrierbereichs bleibt die Ungenauigkeit innerhalb der für die Puffer definierten Ungenauigkeit von 0,02 pH-Einheiten (dunkelgraue Geraden).

Tipps für die Verwendung von Puffern

- Halten Sie die Flaschen mit den Pufferlösungen immer dicht verschlossen. Verwenden Sie entnommene Pufferlösung sofort und benutzen Sie diese nur einmal.
- Stellen Sie sicher, dass keine Verunreinigungen in die Flasche mit der Pufferlösung gelangen.
- Bewahren Sie die Kalibrierpufferlösung bei normalen Zimmertemperaturen auf.
- Bewahren Sie die Pufferlösungsflaschen nie an Orten auf, wo sie direkter Sonneneinstrahlung ausgesetzt sind.
- Verwenden Sie niemals einen Kalibrierpuffer mit überschrittenem Verfallsdatum oder eine möglicherweise kontaminierte Kalibrierlösung.

3.4. Elektrode überprüfen

Es gibt eine Reihe von Symptomen, die gewöhnlich auf eine defekte Elektrode zurückzuführen sind: Messungenauigkeit oder lange Ansprechzeit, starke Hintergrundsignale und/oder instabile Ablesewerte, Werte außerhalb des Anzeigebereichs und gleich bleibende Signale. Wenn Mehrpunktkalibrierungen nicht korrekt durchgeführt werden können, kann dies ebenfalls auf eine defekte Elektrode hinweisen.

Schritt 1: Überprüfen Sie die mV-Signale. Für diesen Test immer frische Pufferlösungen verwenden.

- Überprüfen Sie das Potential für pH 0, indem Sie in den mV-Modus schalten und die pH-Elektrode in den pH 7,00-Puffer eintauchen. Bei einem Ag/AgCl (ARGENTHAL™)-Referenzsystem sollte der Wert 0 mV ± 30 mV angezeigt werden.
- Stellen Sie die Elektrode in eine Pufferlösung mit pH 4,01 oder pH 10,00. Der am Messgerät angezeigte Wert sollte um mindestens ± 150 mV grösser/kleiner als das Potential bei pH 0 sein.

Schritt 2: Prüfen Sie den Elektrolyten.

- Vergewissern Sie sich, dass sich in der Elektrode genügend Referenzelektrolytlösung befindet (dies gilt nicht für Elektroden mit Gelfüllung). Der Elektrolytepegel muss oberhalb der internen Komponenten und höher als der Pegel der Probe- oder Aufbewahrungslösung sein.
- Stellen Sie sicher, dass die Elektrolyteinfüllöffnung (seitliche Öffnung) von Elektroden mit Flüssigfüllung während des Messvorgangs geöffnet ist. Dadurch wird der Kontakt zwischen Probe und Referenzsystem ermöglicht.

- Überprüfen Sie das Innere der Elektrode visuell. Wenn Ausfällungen vorhanden sind, den Elektrolyt austauschen. Elektrolytkristalle im Innern und Salzabscheidungen aussen an der Elektrode können mit destilliertem Wasser entfernt werden.
- Prüfen Sie, ob die Elektrode mit der korrekten Referenzelektrolytlösung befüllt wurde und ersetzen Sie den Elektrolyt in regelmässigen Abständen. Hierfür die Kammer der Referenzelektrolytlösung entleeren, mit deionisiertem Wasser spülen und mit frischer Elektrolytlösung auffüllen.

Schritt 3: Überprüfen Sie das Diaphragma.

- Überprüfen Sie das Diaphragma auf Anzeichen von Verstopfung oder Verfärbungen. Wenn die Verbindung verstopft ist und die Elektrode über ein austauschbares Keramikdiaphragma verfügt, ersetzen Sie dieses gemäss der Anleitung im Bedienungshandbuch.
- Wenn ein festes Schlifffdiaphragma verstopft ist, die Elektrode einige Minuten lang in heisse (50 °C – 60 °C) Referenzelektrolytlösung stellen, bis die Referenzelektrolytlösung frei fließen kann.
- Bei einem beweglichen Schlifffdiaphragma sicherstellen, dass das Diaphragma auf der Innenseite der Hülse feucht und sauber ist. Hierzu die Hülse behutsam wegschieben (Einfüllöffnung geschlossen), die Schlifffflächen dahinter säubern und benetzen und die Hülse wieder fest aufschieben.
- Stellen Sie sicher, dass hinter dem Diaphragma keine Luftblasen vorhanden sind.
- Das Elektrodendiaphragma über Nacht in einer pH 4-Pufferlösung konditionieren.
- Manchmal sind auf Grund des Materials, welches das Diaphragma verstopft, spezielle Reinigungsmassnahmen erforderlich. In solchen Fällen ist es wichtig, die Ursache der Verstopfung zu kennen. Dadurch kann das Lösungsmittel oder Reagenz gewählt werden, das zum Entfernen des Materials am besten geeignet ist:
 - Verstopfung durch AgCl: eine konzentrierte Ammoniaklösung verwenden
 - Verstopfung durch Ag₂S: eine Lösung von 8% Thioharnstoff in 0,1 mol/l HCl verwenden
 - Verstopfung durch Proteine: eine Lösung von 5% Pepsin in 0,1 mol/l HCl verwenden
 - Bei anderen Kontaminationen die Elektrode mit dem Diaphragma in ein Ultraschallbad mit 0,1 mol/l HCl stellen

Nach jeder der oben beschriebenen Reinigungsmassnahmen muss eine neue Kalibrierung durchgeführt werden.

Schritt 4: Die pH-Membran überprüfen:

- Überprüfen Sie, ob die pH-Membran beschädigt, verschmutzt oder ausgetrocknet ist. Spülen Sie die pH-Membran mit Ethanol, Azeton oder einer Seifenlösung ab, um sie zu entfetten. Wässern Sie danach die Membran, indem Sie die Elektrode in eine Säurelösung stellen (z.B. in 0,1 mol/l HCl).
- Wenn proteinhaltige Proben gemessen wurden, die Proteinablagerungen durch Eintauchen der Membrankugel in einer Lösung von 5% Pepsin in 0,1 mol/l HCl⁵⁾ entfernen.
- Wenn die oben beschriebenen Massnahmen keinen Erfolg haben, versuchen, die pH-Membran in einer NH₄HF₂-haltigen Reaktivierungslösung 1 – 2 Minuten lang zu regenerieren⁶⁾. Diese Massnahme sollte nur als letztes Mittel eingesetzt und die Membran der Lösung nur sehr kurz ausgesetzt werden, da die Lösung die pH-Membran langsam abätzt.

Schritt 5: Überprüfen Sie das Alter der Elektrode.

- Bei Elektroden von METTLER TOLEDO kann das Alter einer Elektrode der Seriennummer entnommen werden. Die erste Zahl gibt das Jahr und die beiden folgenden Zahlen die Woche an, in der sie hergestellt wurde. Eine Elektrode, die zu alt oder abgenutzt ist, muss ersetzt werden.

Die meisten bei pH-Messungen auftretenden Probleme sind auf die Elektrode oder die Probe zurückzuführen. Um Pufferlösungen und die Temperatur als Fehlerquellen auszuschliessen, sollten alle Tests mit frischen Pufferlösungen bei Zimmertemperatur durchgeführt werden.

Wenn festgestellt wird, dass eine Elektrode defekt ist, muss man immer die Möglichkeit in Betracht ziehen, dass die Probe die Elektrode beschädigt hat und daher die eigentliche Ursache des Problems ist. In diesem Fall sollte in Zukunft vielleicht ein anderer Elektrodentyp verwendet werden, um eine längere Lebensdauer der Elektrode sicherzustellen (siehe Kapitel 2). Ungeachtet dessen hat jede Elektrode eine bestimmte Lebensdauer und diese kann in Abhängigkeit von der Anwendung, Proben temperatur und Behandlung der Elektrode zwischen wenigen Stunden und mehreren Jahren liegen.

Weitere Informationen über die Suche und Beseitigung von Fehlern bei pH-Messungen finden Sie unter www.electrodes.net

⁵⁾ Diese kann bei METTLER TOLEDO unter der Teilenummer 51340068 bestellt werden.

⁶⁾ Diese kann bei METTLER TOLEDO unter der Teilenummer 51340073 bestellt werden.

4. Theoretische Grundlagen der pH-Messung

In den vorausgegangenen Kapiteln wurden die praktischen Gesichtspunkte der pH-Messung behandelt. In diesem Kapitel werden vor allem die theoretischen Grundlagen der pH-Messung erläutert. Dies richtet sich an Leser, die ein gründlicheres Wissen über die Theorie der pH-Werte erwerben möchten. Im Folgenden wird zunächst die grundlegende Theorie des pH entwickelt, danach werden die theoretischen Grundlagen der Sensoren erläutert und schliesslich werden noch einige spezielle Themen behandelt.

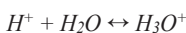
4.1. Definition des pH-Werts

Nach Sørensen ist der pH als negativer Logarithmus der H_3O^+ -Ionenkonzentration definiert:

$$pH = -\log [H_3O^+]$$

Die Gleichung zeigt: wenn sich die H_3O^+ -Ionenkonzentration um eine Zehnerpotenz ändert, ändert sich der pH-Wert um eine Einheit. Das macht besonders deutlich, wie wichtig es ist, auch kleine Änderungen des pH-Werts einer Probe zu messen.

In der pH-Theorie wird im Zusammenhang mit pH-Werten oft von H^+ -Ionen gesprochen, doch korrekterweise muss man diese als Hydroniumionen (oder nach der offiziellen Bezeichnung gemäss IUPAC als Oxoniumionen) bezeichnen (H_3O^+):



Nicht nur Säuren und Basen dissoziieren, um Hydroniumionen oder Hydroxidionen zu bilden. Auch reines Wasser spaltet sich auf und bildet Hydronium- und Hydroxidionen:



Die Dissoziationskonstante dieses Vorgangs wird K_w genannt. Sie wird auch als die Autoionisation oder Autodissoziation des Wassers bezeichnet:

$$K_w = \frac{[H_3O^+][OH^-]}{[H_2O]} = [H_3O^+][OH^-] = 10^{-14} \text{ mol/L (25 °C)}$$

Aus der K_w -Gleichung ist zu ersehen, dass eine Lösung neutral ist, wenn sie gleiche Mengen von H_3O^+ und OH^- enthält. Und dies ist der Fall, wenn sowohl $[H_3O^+]$ als auch $[OH^-]$ eine Konzentration von 10^{-7} mol/l (also bei pH 7) haben. Wenn die Konzentration der H_3O^+ -Ionen höher

ist, liegt der pH-Wert im sauren Bereich der pH-Skala, z.B. ergibt eine H_3O^+ -Konzentration von 10^{-3} mol/l (und somit $[\text{OH}^-] = 10^{-11}$ mol/l) einen pH-Wert von 3.

Um diesen Wert in einer Probelösung messen zu können, müssen wir wissen, wie pH-Sensoren auf die Säurekonzentration in der Lösung reagieren. Darauf werden wir an späterer Stelle in diesem Kapitel eingehen.

4.2. Korrelation von Konzentration und Aktivität

Bis jetzt haben wir nur die Konzentration von Säuren und Laugen als den bestimmenden Faktor für die pH-Wertmessung angeführt. Tatsächlich wird von einem pH-Sensor jedoch die Aktivität des Hydroniumions in Lösung gemessen. Die Konzentration wird – wie bei anderen chemischen Prozessen – als eine Vereinfachung anstelle der Aktivität einer Lösung verwendet. In vielen Fällen stellt die Verwendung der Konzentration anstatt der Aktivität eine sehr gute Annäherung dar.

Die Aktivität des Wasserstoffions (a_{H^+}) ist durch die Konzentration der Wasserstoffionen und den Aktivitätskoeffizient definiert (γ_{H^+}). Die Konzentration wird in diesem Fall als Molalität ($b = \text{mol/kg}$ Lösungsmittel) und nicht als Molarität ($c = \text{mol/l}$ Lösung) angegeben, da Molalität eine eindeutigere Definition darstellt. Die Aktivität ergibt sich dann aus:

$$a_{\text{H}^+} = \gamma_{\text{H}^+} \cdot b_{\text{H}^+}$$

In verdünnten Lösungen gilt die Annäherung $a_{\text{H}^+} = b_{\text{H}^+}$.

Die Aktivitätskonstante ist keine universelle Konstante, da der Wert dieser Zahl von verschiedenen Faktoren abhängig ist. Hierzu gehören die Temperatur (T), die Gesamtionenstärke (I), die dielektrische Konstante, die Ionenladung (z), die Ionengrösse (in Angstrom) sowie die Dichte (d) des Lösungsmediums.

Der Unterschied zwischen Ionenaktivität und Ionenkonzentration kann vor allem bei zwei Effekten beobachtet werden. Diese sind der so genannte Salzeffekt und der Lösungsmittelleffekt.

Der Einfluss der Salze, die in der Messlösung vorhanden sind, wird als Salzeffekt bezeichnet. Dieser Salzeffekt wird durch das Symbol $\gamma_{\text{H}^+}^x$

dargestellt und ist definiert als:

$$\log \gamma_{\text{H}^+}^x = \frac{-0.5 \cdot I^{1/2}}{1 + 3 \cdot I^{1/2}}$$

In dieser Gleichung ist «I» das Symbol für die Gesamtionenstärke $\frac{1}{2} \sum c_i z_i^2$

Wenn wir im Falle der pH-Messung annehmen, dass sowohl das Anion als auch das Wasserstoffion einwertig ist, ist z_i gleich 1 und die Gesamtionenstärke wird durch die Molalität bestimmt. Die folgende Tabelle zeigt den Einfluss des Salzeffekts auf den Aktivitätskoeffizienten ausgewählter Ionenkonzentrationen.

Molalität	0.001	0.005	0.01	0.05	0.1
Aktivitätskoeffizient	0.967294	0.935044	0.915247	0.857205	0.829586

Bild 21. Auswirkung des Salzeffekts auf die Beziehung zwischen Aktivität und Molalität.

Wenn wir nun pH-Messungen in einer Lösung von 0,01 mol/l HCl mit und ohne Anwesenheit von Salz vergleichen, erhalten wir folgendes Ergebnis:

0.01 mol/L HCl-Lösung:

$$\begin{aligned}
 pH &= -\log(b_{H^+} \cdot \gamma_{H^+}^x) \\
 &= -\log(0.01 \times 0.915) \\
 &= -\log(9.15 \times 10^{-3}) \\
 &= 2.04
 \end{aligned}$$

0.01 mol/L HCl-Lösung
mit 0.09 mol/L KCl:

$$\begin{aligned}
 pH &= -\log(b_{H^+} \cdot \gamma_{H^+}^x) \\
 &= -\log(0.01 \times 0.829) \\
 &= -\log(0.829 \times 10^{-3}) \\
 &= 2.08
 \end{aligned}$$

Bei diesem Beispiel kann man sehen, dass der pH-Wert in Lösungen mit höherer Ionenstärke um 0,04 pH-Einheiten (die H^+ -Aktivität nimmt ab) steigt. Dies erklärt, warum Lösungen mit identischem Säuregehalt verschiedene pH-Werte aufweisen können, wenn in der Lösung andere Salzionen vorhanden sind. Der zweite Effekt, der die Aktivität mit der Konzentration verknüpft, ist der so genannte Lösungsmittelleffekt. Der Lösungsmittelleffekt wird angegeben als:

$$\gamma_{H^+}^m$$

Dieser Effekt zeigt den Einfluss, den das Medium (Lösungsmittel usw.) auf die H^+ -Ionenaktivität hat. Bei diesem Effekt spielen elektrostatische und chemische Wechselwirkungen eine wichtige Rolle. So ist z.B. die H^+ -Aktivität in Ethanol 200-mal grösser als in Wasser.

Wenn sowohl der Salzeffekt als auch der Lösungsmittelleffekt einbezogen werden, ergibt sich folgender Zusammenhang zwischen Konzentration und Aktivität:

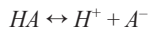
$$a_{H^+} = \gamma_{H^+}^x \cdot \gamma_{H^+}^m \cdot b_{H^+}$$

Aus diesen Beispielen lässt sich ersehen, dass detaillierte Informationen über die gemessene Probe sehr wichtig sind. Je genauer die Messbedingungen definiert sind, um so reproduzierbarer sind die erhaltenen pH-Werte.

4.3. Pufferlösungen

Pufferlösungen sind für die Genauigkeit von pH-Messungen sehr wichtig. Standardpufferlösungen werden zur Kalibrierung der pH-Sensoren und für die Überprüfung ihrer Leistung verwendet. Die wichtigste Eigenschaft eines pH-Puffers ist – wie der Name schon sagt – sein Pufferungsvermögen. Diese Eigenschaft ermöglicht es dem Puffer, auch dann einen konstanten pH-Wert beizubehalten, wenn Substanzen von aussen in die Pufferlösung hinzugegeben werden.

Das Pufferungsvermögen einer Pufferlösung beruht auf dem Phänomen, dass schwache Säuren nur teilweise dissoziieren und folgende Gleichgewichtsreaktion abläuft:



In diesem Gleichgewicht kann das Anion A^- als Base wirken, da es dem System Protonen entziehen kann. Auf der anderen Seite kann die undissoziierte Säure HA Protonen an das System abgeben.

Im Gleichgewichtszustand verfügt eine Pufferlösung daher über genügend Anionen (A^-), um alle dem System hinzugefügten Protonen aufnehmen zu können. Sie verfügt aber auch über genügend undissoziierte Säure, um alle dem System entzogenen Protonen ersetzen zu können. Da die undissoziierte Säure HA als H^+ -Donator und die dissoziierte Säure A^- als H^+ -Akzeptor fungiert, ist eine Pufferlösung am leistungsfähigsten, wenn die Konzentrationen von HA und A^- gleich hoch sind.

Wir betrachten zunächst die Theorie von Pufferlösungen genauer, um danach die Eignung bestimmter Lösungen als Puffer beurteilen zu können. Diese hängt von mehreren Eigenschaften der Pufferlösung ab, z.B. von der Pufferkapazität, von Temperatureinflüssen und von Änderungen des pH-Wertes auf Grund einer Verdünnung der Pufferlösung. Diese Eigenschaften sind für viele Standardpufferlösungen dokumentiert und können in der Literatur nachgeschlagen werden.

Entsprechend der obigen Formel können wir die Gleichgewichtskonstante für eine dissoziierte Säure wie folgt angeben:

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

Dies kann umgeformt werden zu

$$\frac{1}{[H^+]} = \frac{1}{K_a} \frac{[A^-]}{[HA]}$$

und dann kann auf beiden Seiten der Logarithmus angewendet werden:

$$\log\left(\frac{1}{[H^+]}\right) = \log\left(\frac{1}{K_a}\right) + \log\left(\frac{[A^-]}{[HA]}\right)$$

Da $\log(1/[H^+]) = -\log[H^+] = \text{pH}$ und $\log(1/K_a) = -\log K_a = \text{p}K_a$, erhalten wir:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log\left(\frac{[A^-]}{[HA]}\right) \quad (\text{Henderson-Hasselbalch})$$

Dies ist die so genannte HENDERSON-HASSELBALCH-Gleichung.

Diese letzte Gleichung zeigt: wenn die Pufferlösung am stärksten (und daher $[A^-] = [HA]$) ist, entspricht der pH-Wert dem negativen Logarithmus der Dissoziationskonstante,

$$\text{pH} = \text{p}K_a$$

Diese Gleichung ist sehr nützlich, wenn eine Pufferlösung mit einer schwachen Säure hergestellt werden soll, deren $\text{p}K_a$ -Wert bekannt ist.

Pufferkapazität (ss)

Die Pufferkapazität ist definiert als die Fähigkeit einer Pufferlösung, ihren pH-Wert auch nach dem Hinzufügen einer starken Säure oder Base beizubehalten.

Wie wir im vorherigen Abschnitt gesehen haben, ist die Pufferkapazität am grössten, wenn $\text{pH} = \text{p}K_a$ ist. Die gesamte Pufferkapazität einer schwachen Säure oder Base ist jedoch auf den Bereich $\text{pH} = \text{p}K_a \pm 1$ begrenzt.

Als Beispiel für die Pufferkapazität einer schwachen Säure betrachten wir die Titrationskurve von Essigsäure (CH_3COOH), bei der OH^- -Ionen in die Lösung titriert werden (Bild 22). Essigsäure hat einen $\text{p}K_a$ -Wert von 4,8, d.h. die Lösung beginnt mit einem niedrigen pH-Wert und der pH-Wert steigt, wenn weitere Hydroxidionen in die Lösung titriert werden. Zu Beginn ist die pH-Wertänderung bei jedem hinzugegebenen Tropfen Hydroxidlösung relativ gross, doch sobald sich die Konzentrationen von

undissozierter und dissozierter Säure stärker annähern, wird die Kurve flacher. Wenn $[A^-] = [HA]$ und somit $pH = pK_a$ ist, erwarten wir, dass die Kurve bei einem pH von 4,8 horizontal verläuft. Dies ist nämlich der pH-Wert, bei dem die Pufferkapazität am ausgeprägtesten sein sollte.

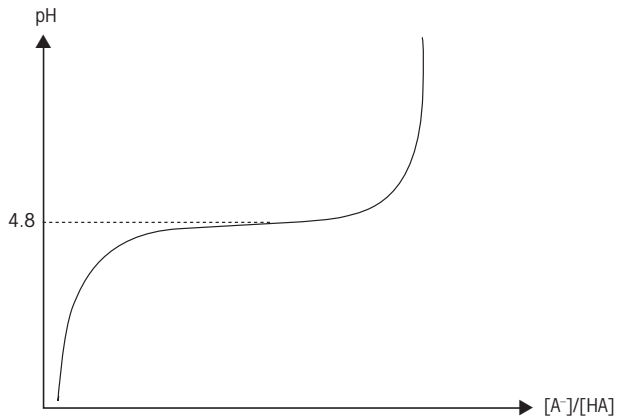


Bild 22. Pufferkapazität von Essigsäure

Bei der Herstellung von Pufferlösungen müssen auch äussere Einflüsse auf das Säure/Base-Gleichgewicht berücksichtigt werden. Ein Beispiel hierfür ist eine mögliche Aufnahme von CO_2 aus der Luft.

Verdünnungswert (ΔpH)

Der Verdünnungswert einer Pufferlösung gibt an, um welchen Wert sich der pH ändert, wenn die Pufferlösung mit einer gleich grossen Menge von destilliertem Wasser verdünnt wird.

Ein positiver Verdünnungswert bedeutet, dass der pH bei einer Verdünnung zunimmt, während der pH bei einem negativen Verdünnungswert abnimmt.

Temperatureffekt ($\Delta pH/\Delta T$)

Wir haben gesehen, dass der pH-Wert aus der Aktivität der H^+ -Ionen in der Lösung hergeleitet wird. Da die Aktivität temperaturabhängig ist, beeinflusst die Temperatur auch den pH-Wert.

Der Temperaturkoeffizient gibt die Änderung des pH-Werts pro $^{\circ}C$ an.

4.4. Die Messkette in der pH-Messanordnung

Wie wir im Kapitel 1.3 gesehen haben, wird bei einer pH-Messung tatsächlich ein Potential gemessen. Das sich ändernde Potential einer pH-sensitiven Elektrode wird gegen das stabile Potential einer Referenzelektrode gemessen. Bild 7 zeigt eine solche Messanordnung.

Das Prinzip dieser Anordnung basiert darauf, dass die metallischen Leiter zweier Elektroden über einen oder mehr Elektrolyte verbunden sind und eine galvanische Kette bilden. Dieser galvanischen Kette (pH- und Referenzelektrode) wird ein Messgerät mit hohem Eingangswiderstand hinzugefügt, welches die beiden Elektroden intern verbindet und das Kettenpotential E misst.

Dieses galvanische Potential E ist durch die Nernstsche Gleichung definiert:

$$E = E_0 + 2,3 \frac{RT}{nF} \cdot \log a_{H^+}$$

Diese kennen wir bereits aus Bild 6.

Um die galvanischen Potentiale verschiedener Elektroden mit unterschiedlichen Referenzsystemen vergleichen zu können, wurde die Standardwasserstoffelektrode (SHE) oder Normalwasserstoffelektrode (NHE) als universelle Referenzelektrode eingeführt. Das Potential der SHE ist bei allen Temperaturen definitionsgemäss gleich Null. Die SHE besteht aus platinisiertem Platinblech, das in eine Lösung mit einer $a_{H^+} = 1,0$ getaucht ist und von gasförmigem Wasserstoff mit einem Druck von 1 Bar umgeben ist.

In der Nernstschen Gleichung ist E_0 das Standardpotential bei $a_{H^+} = 1$. Der Faktor $2,3 \frac{RT}{nF}$ (E_N) ist die Steilheit der pH-Elektrode und gibt die Änderung des gemessenen Potentials bei einer Änderung der H^+ -Aktivität um das Zehnfache bzw. pro pH-Einheit an. Der Wert E_N ist abhängig von der Temperatur T (in Kelvin) und wird oft als Steilheitsfaktor bezeichnet. Einige Beispiele für die Steilheit bei bestimmten Temperaturen sind nachfolgend in Bild 23 aufgeführt.

Temperatur	E_N -Wert (mV)
0 °C	$E_N = 54.2$ mV
25 °C	$E_N = 59.2$ mV
50 °C	$E_N = 64.1$ mV

Bild 23. Temperaturabhängigkeit des Steilheitsfaktors von pH-Elektroden.

Wenn wir das messbare Kettenpotential E aus der Nernstschen Gleichung etwas genauer betrachten, stellen wir fest, dass dieses Kettenpotential aus mehreren Zwischenpotentialpunkten besteht. Diese sind in Bild 24 dargestellt.

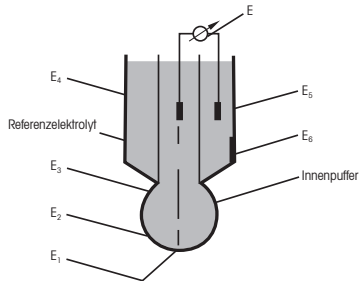


Bild 24. Die verschiedenen Potentialquellen einer Kombinationselektrode

pH-Elektrode

Das Kettenpotential beginnt in dem Kontaktbereich zwischen der Probelösung und der Glasmembran der pH-Elektrode, wo das Potential E_1 in Korrelation zum pH-Wert der Probelösung gemessen wird. Um E_1 messen und ihm einen bestimmten pH-Wert zuweisen zu können, müssen alle anderen Einzelpotentiale der Kette ($E_2 - E_6$) konstant sein. Das einzige variable Signal wird durch die Potentialdifferenz zwischen dem inneren Elektrolyt und der Probelösung über die pH-Membran erzeugt. Der letzte Punkt der Kette ist E_6 , der das Potential zwischen dem Elektrolyt der Referenzelektrode und der Probelösung liefert. Dieses Potential ist konstant, da die Referenzelektrode auf den pH-Wert der Probe nicht reagiert.

Die anderen Potentiale E_2 , E_3 , E_4 und E_5 sind die aufeinander folgenden Schritte der Kette von der Probe durch die pH-Elektrode bis zum Messgerät, und wieder zurück vom Messgerät über die Referenzelektrode zur Probelösung. Alle diese Einzelschritte sind in Bild 24 dargestellt.

Das Potential E_1 wird über die Gelschicht auf der Glasmembran und die pH-Glasmembran auf die Innenseite des pH-Membranglases übertragen (siehe Bild 8), wo eine andere Gelschicht als Kontaktfläche zwischen der Innenseite der pH-Elektrode und der inneren Pufferlösung fungiert. Der Potentialunterschied zwischen der Aussenseite der pH-Glasmembran und der Innenseite der pH-Glasmembran ist das Potential E_2 in Bild 24.

Physisch wird das Potential hierbei über ein Gleichgewicht der Wasserstoffionen übertragen, das an der Grenzfläche zwischen der Messlösung und der äusseren Gelschicht der pH-Membran entsteht. Wenn die Aktivität in den beiden Phasen unterschiedlich ist, findet ein Transport von Wasserstoffionen statt. Dies führt zu einer Ladung an der Phasenschicht, die einen weiteren H^+ -Transport verhindert. Das resultierende Potential ist für die unterschiedlichen Wasserstoffionenaktivitäten der Probelösung und der Gelschicht verantwortlich. Die Anzahl der in der Gelschicht vorhandenen Wasserstoffionen ist durch das Kieselsäuregerüst der Glasmembran vorgegeben. Sie kann als konstant angesehen und daher als unabhängig von der Messlösung betrachtet werden.

Das Potential der äusseren Gelschicht der pH-sensitiven Membran wird dann durch die in der Glasmembran enthaltenen Li^+ -Ionen zur Innenseite der Glasmembran übertragen, wo ein weiteres Phasengrenzpotential entsteht (E3 in Bild 24).

Das Potential E3 wird dann über die innere Pufferlösung der pH-Elektrode zum Ableitdraht der pH-Elektrode (E4) übertragen und von dort zum Messgerät.

Referenzelektrode

Wenn das Signal der pH-Elektrodenpotentialkette (E1 – E4) an das Messgerät übermittelt wird, muss in dem Messgerät ein Referenzsignal zur Verfügung stehen, gegen welches das Signal gemessen werden kann.

Dies wird von dem Referenzteil der Elektrode mit Hilfe einer anderen Potentialkette (E5 – E6) geliefert, die dieses stabile, von der Probelösung unabhängige Signal erzeugt.

Das Messgerät verfügt über eine Verbindung zu dem Referenzelement der Referenzelektrode und zwischen dem Referenzelement und der Referenzelektrolytlösung existiert eine Grenzfläche (Potential E5).

Von den verschiedenen verfügbaren Referenzelementen ist das Silber/Silberchlorid-Element am wichtigsten. Im Vergleich zur Kalomelektrode verfügt das Silber/Silberchlorid-Referenzelement über einige wesentliche Vorteile. Doch dass die Kalomelreferenzelektrode fast überhaupt nicht mehr eingesetzt wird, ist vor allem auf Umweltaspekte zurückzuführen.

Der nächste Schritt ist das Potential E6, das die Verbindung zwischen dem Referenzelektrolyt an der Innenseite der Referenzelektrode und der Probelösung an der Aussenseite der Elektrode darstellt. Hier ist wiederum wichtig, dass das Signal stabil ist, da es als Referenzsignal verwendet

wird. Das Diaphragma ist für diesen speziellen Kontakt natürlich sehr wichtig, da es die Diffusion der Ionen (durch das Diaphragma) ermöglicht. Das kritische Merkmal des Diaphragmas ist die Diffusion von Ionen, durch welche das Diffusionspotential (E_6/E_{diff}) erzeugt wird. Das Diffusionspotential ist nicht nur von der Art des Diaphragmas und dessen Eigenschaften, sondern auch von den diffundierenden Ionen abhängig. Da E_{diff} Teil des Potentials jeder Messkette ist, sind die pH-Werte verschiedener Messlösungen genau genommen nur dann vergleichbar, wenn das Diffusionspotential in allen Lösungen gleich ist. Dies ist in der Praxis nicht immer möglich und man versucht daher E_{diff} klein und konstant zu halten, um den Messfehler zu minimieren.

Die Wanderungsgeschwindigkeit von Ionen wird durch ihre Ladung und Grösse bestimmt. Dabei wird die Grösse eines Ions nicht durch seine «Netto»-Grösse, sondern durch die Grösse seiner Hydrathülle bestimmt. Alle Ionen sind in wässrigen Lösungen von polaren Wassermolekülen umgeben. Dies bedeutet, dass sich ein kleines, stark hydratisiertes Lithiumion beispielsweise langsamer bewegt als ein grösseres, gering hydratisiertes Kaliumion. Da die H^+ -Ionen und die OH^- -Ionen nach völlig anderen Prinzipien migrieren, haben sie im Vergleich zu allen anderen Ionen eine wesentlich höhere Ionenbeweglichkeit. In Bild 25 finden Sie Beispiele für die Wanderungsgeschwindigkeiten verschiedener Ionen.

Ionenbeweglichkeiten (in $10^{-4} \text{ cm}^2 / \text{s} \cdot \text{V}$) bei 25°C			
H^+	36.25	OH^-	20.64
Li^+	4.01	F^-	5.74
Na^+	5.19	Cl^-	7.91
K^+	7.62	NO_3^-	7.41
NH_4^+	7.62	CH_3COO^-	4.24

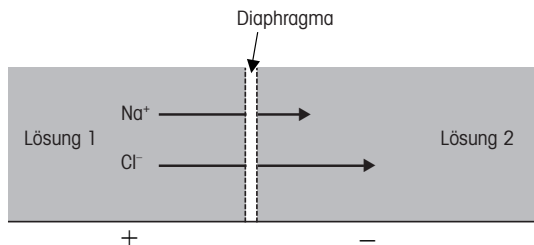


Bild 25. Ionenbeweglichkeit und Diffusion von Ionen durch ein Diaphragma

An dem Beispiel von Natrium- und Chloridionen in der obigen Tabelle und in der Abbildung sehen wir, dass die Natrium- und Chloridionen mit verschiedenen Geschwindigkeiten durch ein Diaphragma aus Lösung 1 in Lösung 2 diffundieren. Da die Cl^- -Ionen in der Lösung wesentlich schneller als die Na^+ -Ionen wandern, findet eine Ladungstrennung statt. Diese Ladungstrennung erzeugt ein Diffusionspotential, das der ursprünglichen Wanderung entgegenwirkt. Dies führt wiederum zu einem dynamischen Gleichgewicht, das sich nur langsam stabilisiert. Das bedeutet, dass die verschiedenen Diffusionsgeschwindigkeiten der Ionen des Referenzelektrolyts durch das Diaphragma zu einer langsameren Ansprechzeit der Elektrode führen. Deshalb ist eine hohe Porosität des Diaphragmas sehr wichtig, um einen starken Elektrolytfluss zu ermöglichen und damit eine möglichst kurze Ansprechzeit zu erreichen.

Die Ladungstrennung und (damit) das Diffusionspotential E_{diff} ist um so grösser, je unterschiedlicher die Beweglichkeit der Kationen und Anionen ist. Dieser Effekt ist besonders ausgeprägt bei stark sauren oder stark basischen Lösungen, d.h. bei einer Art von Lösungen, die oft Gegenstand von pH-Messungen sind.

Ein weiterer Faktor, der sich auf das E_{diff} auswirkt, ist ein sehr unterschiedlicher Verdünnungsgrad der beiden Lösungen. Ein typisches Beispiel hierfür ist die pH-Messung von ionenarmen Proben wie zum Beispiel reinem Wasser. In diesem Fall nimmt das Diffusionspotential ebenfalls zu, da die Ladungsdifferenz durch die ionenarme Probelösung ausserhalb des Diaphragmas verstärkt wird.

Um das Diffusionspotential möglichst klein zu halten, sollte als Referenzelektrolyt eine konzentrierte Lösung von Anionen und Kationen gleicher Beweglichkeit verwendet werden. Wie aus Bild 25 zu ersehen ist, erfüllen die am häufigsten verwendeten KCl - und KNO_3 -Referenzelektrolyte diese Anforderung.

Doch trotz solcher Vorkehrungen ist das Diffusionspotential bei extremen pH-Werten auch bei Verwendung idealer Referenzelektrolyte beträchtlich. Dies lässt sich aus folgendem Beispiel ersehen (bei 25 °C):

Innerer Elektrolyt	Probelösung	Diffusionspotential	ΔpH
KCl (ges.)	HCl (1 mol/L)	$E_{\text{diff}} = + 14.1 \text{ mV}$	0.238 pH-Einheiten
KCl (ges.)	NaOH (1 mol/L)	$E_{\text{diff}} = - 8.6 \text{ mV}$	0.145 pH-Einheiten

Diese Ausführungen über das Diffusionspotential zeigen, dass einige pH-Messungen schwieriger sind als andere. So sollte bei sehr verdünnten oder bei ionenarmen (beispielsweise nichtwässrigen) Lösungen mit besonderer Sorgfalt vorgegangen werden. In solchen Fällen entsteht ein relativ hohes Diffusionspotential, welches ein instabiles Referenzsignal zur Folge hat. Kontaminierte Diaphragmen haben denselben Effekt, da deren Verstopfung den freien Elektrolytfluss behindert.

4.5. Kalibrierung/ Einstellung der pH- Messanordnung

Es gibt zwei Einstellungen im Messgerät, welche die verwendete spezifische Elektrode betreffen und die bei der Einrichtung der pH-Elektrode und des Messgeräts eingegeben werden. Dies sind der Nullpunkt-Offset (Verschiebung [mV]) und die Steilheit (mV/pH) der Elektrode. Da hierbei zwei Einstellungen eingegeben werden müssen, sollte auch mindestens eine Zweipunkt-Kalibrierung durchgeführt werden.

Die Einstellung des Nullpunktes und der Steilheit ist erforderlich, um mögliche Abweichungen von den theoretischen Werten auszugleichen (zu kompensieren). Diese Abweichungen treten auf, weil sich Elektroden nicht ideal verhalten. Eine Pufferlösung mit dem pH-Wert 7,00 entspricht dem Nullpunkt der meisten Glas-pH-Elektroden und wird daher speziell für die Nullpunkt-Kalibrierung verwendet. In Abhängigkeit von dem erwarteten Messbereich werden für die Einstellung der Steilheit in den meisten Fällen Pufferlösungen mit einem pH von 4,01 oder 9,21 (oder 10,00) verwendet.

Die folgende Abbildung veranschaulicht die beiden Einstellungen. Das linke Diagramm zeigt die Einstellung des Offsets, d.h. es zeigt die Abweichung (in mV) von den theoretischen 0 mV bei pH 7,00. Das rechte Diagramm zeigt die Einstellung der Steilheit. Hier ist die Abweichung von dem theoretischen Wert 59,16 mV/pH bei 25 °C dargestellt.

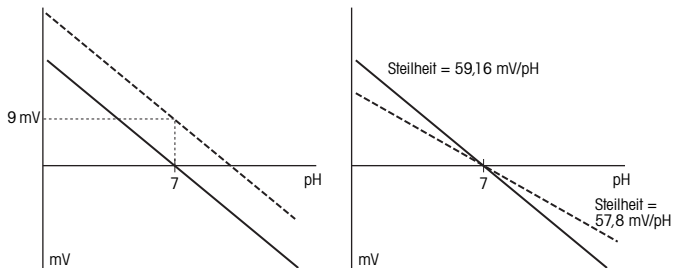


Bild 26. Links: Offset-Einstellung einer pH-Elektrode am pH-Messgerät, rechts: Einstellung der Steilheit einer pH-Elektrode. Die durchgezogenen Geraden stellen das ideale Verhalten dar, die gestrichelten Linien zeigen das tatsächliche Verhalten.

4.6. Der Einfluss der Temperatur auf pH-Messungen

Die Temperatur beeinflusst sowohl die Elektrode als auch die Probe. In den folgenden Abschnitten wird dieser Einfluss genauer untersucht.

Temperaturabhängigkeit der Elektrode

Die Temperatur beeinflusst eine pH-Elektrode auf verschiedene Weise:

Steilheit

Die Nernstsche Gleichung definiert für eine pH-Elektrode die Beziehung zwischen dem gemessenen mV-Wert und dem pH-Wert einer Probe.

Wir sehen, dass die Steilheit in der Gleichung die Temperatur in Kelvin enthält:

$$E = E_0 + 2.3 \frac{RT}{nF} \cdot \log a_{H^+}$$

Wenn wir alle Werte ausser der Temperatur in Kelvin (T) eintragen, erhalten wir:

$$E = E_0 - 0.198 \cdot T \cdot pH$$

Aus dieser Gleichung können wir nun eindeutig ersehen, dass die Steilheit einer Elektrode eine lineare Abhängigkeit von der Temperatur aufweist.

Auf Grund dieser linearen Abhängigkeit ist das Verhalten vollständig berechenbar und kann von einem pH-Messgerät und einer Elektrode mit integriertem Temperatursensor kompensiert werden.

Isothermenschnittpunkt

Der Isothermenschnittpunkt ist von dem Verhalten der Einzelpotentiale E1 bis E6 abhängig und ist ein charakteristisches Merkmal jeder einzelnen Elektrode. Bei einer idealen Elektrode schneiden sich die bei verschiedenen Temperaturen erstellten Kalibrierungsgeraden im Nullpunkt der Elektrode (pH 7,00/0 mV) und die Steilheit ist immer proportional zur absoluten Temperatur.

Da das Gesamtpotential der pH-Elektrode die Summe von E1 – E6 ist und diese Einzelpotentiale jeweils eine eigene Temperaturabhängigkeit haben, fällt der Schnittpunkt der Isothermen nicht immer mit dem Nullpunkt der Elektrode zusammen.

Es ist wichtig, dass der Isothermenschnittpunkt einer Elektrode möglichst nahe am Nullpunkt liegt. Denn je näher diese bei pH 7 liegen, um so kleiner ist der Fehler der Temperaturkompensation. Der Messfehler nimmt mit zunehmender Temperaturdifferenz zwischen Kalibrier- und Probe-lösungen zu. Diese Fehler können eine Grössenordnung von 0,1 pH-Ein-

heiten erreichen. Die genauesten pH-Werte erhält man, wenn die Temperaturen der Kalibrierlösungen und der Probelösungen gleich sind. Diese Messfehler sind in Bild 27 dargestellt.

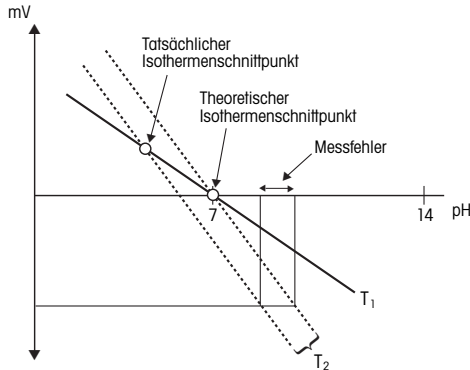


Bild 27. Theoretischer und realer Isothermenschnittpunkt

Wenn der tatsächliche Isothermenschnittpunkt nicht mit dem theoretischen Schnittpunkt zusammenfällt, kann dies zu einem relativ grossen Messfehler führen. Dieser ist abhängig von der Temperaturdifferenz zwischen den einzelnen Proben bzw. zwischen Probe und Kalibrierlösung. Der Fehler kann sogar signifikant werden, wenn der tatsächliche Isothermenschnittpunkt sehr weit von dem theoretischen Schnittpunkt entfernt liegt und die Mess- und Kalibriertemperaturen unterschiedlich sind.

Weitere Temperaturphänomene

Wenn sich die Temperatur während der Messungen oder zwischen diesen ändert, kann dies Auswirkungen auf die Ansprechzeit der Elektrode haben.

Wenn die Änderung der Temperatur des Messmediums sehr schnell erfolgt, beginnt eine herkömmliche Elektrode zu driften und wird wieder stabil, sobald die Temperatur der Elektrode und des Mediums wieder gleich ist. Damit eine Kombinationselektrode schnell auf Temperaturänderungen der Probe reagieren kann, muss die Temperatur der inneren pH-Elektrode und der äusseren Referenzelektrode immer gleich sein. Dies ist nur bei einer symmetrischen Anordnung der pH- und der Referenzelemente möglich.

Temperaturabhängigkeit der gemessenen Probe

Jede Probelösung hat ein charakteristisches Temperatur- und pH-Verhalten, das durch den so genannten Temperaturkoeffizienten ausgedrückt werden kann. Dieser gibt an, wie sich der pH-Wert bei einer Änderung der Temperatur ändert. Da diese pH-Änderung für jede Probe verschieden ist, ist es kaum möglich, diese auszugleichen.

Zunächst muss berücksichtigt werden, dass die Dissoziationskonstante des Wassers selbst temperaturabhängig ist. Wenn bei reinem Wasser die Temperatur von 0 auf 100 °C steigt, verschiebt sich der Neutralpunkt auf Grund der Temperaturabhängigkeit des Ionenprodukts um 1,34 pH-Einheiten nach unten. Anders ausgedrückt: der K_w des Wasser nimmt mit steigender Temperatur ab. Ein ähnliches Verhalten ist auch bei schwachen Säuren und Basen zu beobachten, da ihre Dissoziationskonstanten ebenfalls temperaturabhängig sind.

Der Temperaturkoeffizient wird durch zwei Parameter bestimmt:

- Aktivitätskoeffizient (γ)
- Säurekonstante

Die Temperaturabhängigkeit des Aktivitätskoeffizienten γ wird grösser, wenn γ weit von 1 entfernt ist, d.h. wenn der Unterschied zwischen der Konzentration und der Aktivität einer Lösung gross ist. Dies ist insbesondere bei konzentrierten Lösungen und bei Anwesenheit von Ionen mit höherer Ladung der Fall.

Die Säurekonstante pK_a ist ebenfalls temperaturabhängig, doch diese Beziehung ist nicht linear. Das heisst, dass sich das Dissoziationsverhalten einer Säure ändert, wenn sich die Temperatur ändert. Auf Grund dieses Dissoziationsverhaltens ändert sich bei einer Änderung der Temperatur die H^+ -Konzentration und damit erfolgt eine tatsächliche Änderung des pH-Werts.

Allgemein weisen organische Säure/Base-Systeme einen höheren Temperaturkoeffizienten als anorganische Systeme auf, und alkalische Lösungen sind temperaturabhängiger als saure Lösungen.

Dies wird durch folgende Beispiele verdeutlicht:

pH-Wert bei:	20 °C	30 °C
0.001 mol/L HCl	3.00	3.00
0.001 mol/L NaOH	11.17	10.83
Phosphat-Puffer	7.43	7.40
Tris-Puffer	7.84	7.56

Diese Beispiele machen deutlich, dass hohe Temperaturkoeffizienten auch in nahezu neutralen Lösungen auftreten können und dass die Temperatur daher beim Vergleich von pH-Messungen, die bei unterschiedlichen Temperaturen erfolgten, berücksichtigt werden muss. Im Idealfall sollten Proben bei der gleichen Temperatur gemessen werden, um sie vergleichen zu können.

Im Allgemeinen ist es nicht möglich, einen Temperatureausgleich (Kompensation) für die tatsächlich auftretenden pH-Änderungen in chemischen Lösungen durchzuführen. Für Standardpufferlösungen wurden jedoch Temperaturkompensationstabellen erstellt. Die Tabellen der Standardpufferlösungen von METTLER TOLEDO finden Sie im Anhang 5.1. Diese Tabellen sind auch in allen pH-Messgeräten von METTLER TOLEDO gespeichert. Sie werden automatisch verwendet, wenn ein Temperatursensor an das pH-Messgerät angeschlossen wird. Dadurch wird sichergestellt, dass der korrekte Puffer-pH-Wert benutzt wird, welcher der jeweiligen Kalibrierungstemperatur entspricht.

4.7. Phänomene bei speziellen Messlösungen

Wenn Proben nicht aus klaren, wässrigen Lösungen bestehen und schwieriger zu messen sind, können verschiedene Probleme auftreten. Diese Probleme, die auf elektrische oder chemische Ursachen zurückgeführt werden können, werden in diesem Abschnitt kurz erläutert.

Alkalifehler

Der Alkalieffekt tritt auf, wenn H^+ -Ionen in der Gelschicht der pH-sensitiven Membran teilweise oder vollständig durch Alkaliionen ersetzt werden. Dies führt zu einem pH-Messergebnis, das im Vergleich zur Anzahl der H^+ -Ionen in der Probe zu niedrig ist. Unter extremen Bedingungen – wenn die H^+ -Ionenaktivität vernachlässigt werden kann – reagiert die Glasmembran nur auf Natrium-Ionen.

Dieser Effekt wird zwar Alkalifehler genannt, doch sind ausschliesslich Natrium- oder Lithium-Ionen für diese Störungen verantwortlich. Dieser Effekt nimmt mit steigender Temperatur und steigendem pH-Wert ($pH > 9$) zu. Er kann durch Verwendung eines speziellen pH-Membranglases minimiert werden. In Bild 28 ist ein Beispiel für das Elektrodenverhalten unter diesen Bedingungen aufgeführt.

Säurefehler

Bei stark säurehaltigen Probenmedien werden Säuremoleküle von der

Gelschicht absorbiert, was zu einer Abnahme der H^+ -Ionenaktivität in der Gelschicht führt. Dies hat einen überhöhten pH-Wert zur Folge. Der Säurefehler ist weniger gravierend als der Alkalifehler und nur bei sehr niedrigen pH-Werten relevant. Eine grafische Darstellung hierzu finden Sie in Bild 28.

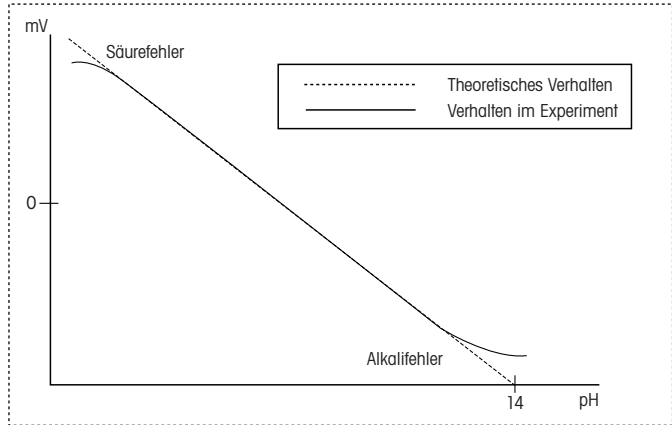
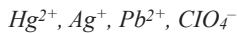


Bild 28. Elektrodenverhalten bei Alkali- und Säurefehlern.

Reaktionen mit dem Referenzelektrolyt

Eine weitere mögliche Fehlerquelle sind chemische Reaktionen zwischen Elektrolyten und Probelösungen. Diese können zu Ausfällungen führen, welche die Poren des Diaphragmas verstopfen und dadurch den elektrischen Widerstand beträchtlich erhöhen.

Wenn KCl als Referenzelektrolyt verwendet wird, kann es durch folgende Ionen zu Ausfällungen und zur Bildung schwer löslicher Verbindungen kommen:



Silberchlorid kann ausserdem mit Bromid, Jodid, Cyanid und insbesondere mit Sulfiden und Sulfidverbindungen wie Cystin und Cystein reagieren. Eine Kontamination durch Silbersulfide ruff am Diaphragma schwarze Verfärbungen hervor. Wie bereits im Kapitel 2.1 beschrieben kann eine Kontamination des Diaphragmas zu schlechten Messungen führen wegen:

- einer Zunahme der Ansprechzeit der Elektrode, oder
- der Entstehung eines Diffusionspotentials (E_{diff}), das als direkter Fehler in die pH-Messung eingeht

Um solche Reaktionen zwischen Elektrolyt und Probelösung zu verhindern, kann entweder ein Elektrolyt verwendet werden, der nicht mit den oben aufgeführten Ionen reagiert. Oder es kann eine Elektrode mit einem doppelten Diaphragma und einem Brückenelektrolyt benutzt werden, der nicht mit der Probe reagiert.

Organische Probenmedien

Die Messung des pH in organischen Lösungsmitteln oder nichtwässrigen Lösungen (weniger als 5 % Wasser) stellt eine besondere Herausforderung dar, da die klassische Definition des pH für derartige Proben nicht zutrifft.

Wenn man den pH von nichtwässrigen Lösungen bestimmen möchte, muss man sich bewusst sein, dass der konventionelle pH-Bereich von pH 0 bis pH 14 auf der Dissoziation von Wasser basiert und daher nicht gilt. In diesem Fall ist das Dissoziationsgleichgewicht, d.h. das Ionenprodukt des verwendeten Lösungsmittels und nicht das Ionenprodukt des Wassers relevant. Dies kann zu völlig anderen Konzentrationsbereichen der H^+ -Ionen in dem Lösungsmittel und damit zu einer völlig anderen pH-Skala führen. Dies wird deutlicher, wenn man die tatsächlichen pH-Bereiche einiger häufig verwendeter Lösungsmittel betrachtet, die in Abbildung 29 dargestellt sind.

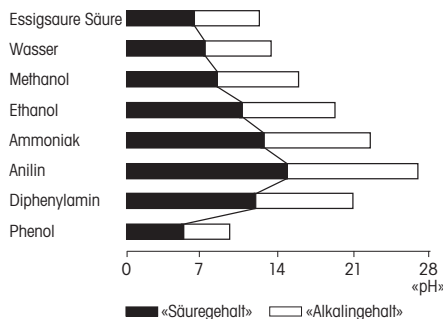


Bild 29. pH-Skala verschiedener Lösungsmittel

Bei Anwendungen mit nichtwässrigen Lösungsmitteln ist es üblich, anstatt des absoluten den relativen pH zu messen, z.B. bei Titrationen in Öl. In diesem Fall ist der Potentialsprung, der gegen Abschluss der Reaktion erfolgt, von Interesse – nicht die pH-Skala. Bei pH-Messungen in nichtwässrigen Lösungen muss man sich immer bewusst sein, dass die

Messung keinen absoluten pH-Wert liefert. Ausserdem muss berücksichtigt werden, dass die Elektrode bei der Messung die hydratisierte Gelschicht der pH-sensitiven Membran verliert. Damit weitere Messungen durchgeführt werden können, muss die Gelschicht zwischen den Bestimmungen in einer ionenreichen wässrigen Lösung rehydratisiert werden. Um in nichtwässrigen Lösungsmitteln quantitative Messungen durchführen zu können, muss für die pH-Glaselektrode eine Kalibrierkurve erstellt werden. Hierfür werden verschiedene Proben verwendet, die eine bekannte, den Bedingungen der zu messenden Proben entsprechende Zusammensetzung haben. Dadurch ist es möglich, die verschiedenen Probenzusammensetzungen bei der Messung zu unterscheiden ohne dabei einen absoluten Wert bestimmen zu müssen.

Hinweis: da nichtwässrige Lösungen im Allgemeinen sehr ionenarm sind, können bei den Messungen Schwankungen auftreten.

5. Anhänge

5.1. Temperaturtabellen für Pufferlösungen von METTLER TOLEDO

Temperatur	Standard-pH-Pufferlösungen von METTLER TOLEDO								NIST/DIN 19266		
5.0	1.67	2.02	4.01	7.09	9.45	10.65	10.25	11.72	4.004	6.950	9.392
10.0	1.67	2.01	4.00	7.06	9.38	10.39	10.18	11.54	4.001	6.922	9.331
15.0	1.67	2.00	4.00	7.04	9.32	10.26	10.12	11.36	4.001	6.900	9.277
20.0	1.68	2.00	4.00	7.02	9.26	10.13	10.06	11.18	4.003	6.880	9.228
25.0	1.68	2.00	4.01	7.00	9.21	10.00	10.01	11.00	4.008	6.865	9.183
30.0	1.68	1.99	4.01	6.99	9.16	9.87	9.97	10.82	4.015	6.853	9.144
35.0	1.69	1.99	4.02	6.98	9.11	9.74	9.93	10.64	4.026	6.845	9.110
40.0	1.69	1.98	4.03	6.97	9.06	9.61	9.89	10.46	4.036	6.837	9.076
45.0	1.70	1.98	4.04	6.97	9.03	9.48	9.86	10.28	4.049	6.834	9.046
50.0	1.71	1.98	4.06	6.97	8.99	9.35	9.83	10.10	4.064	6.833	9.018

Mettler-Toledo AG, Analytical

CH-8603 Schwerzenbach, Schweiz

Telefon +41-44-806 77 11

Fax +41-44-806 73 50

www.mt.com/education-line

For weitere Informationen

Technische Änderungen vorbehalten

© 10/2007 Mettler-Toledo AG

Printed in Switzerland 51300058

MCG MarCom Greifensee