

## pH-Wert

### Grundlagen

Für den pH-Wert gibt es zwei Definitionen. Einerseits die theoretische Definition, die den pH-Wert als negativen dekadischen Logarithmus der Wasserstoffionenaktivität bezeichnet

$$pH = -\log a_{H^+}$$

Dabei entspricht die Aktivität einer wirksamen Konzentration.

Andererseits die praktische Definition, die von der Messung mit pH-Elektroden ausgeht: Zwei Elektroden, die in eine Lösung getaucht werden, entwickeln eine meßbare Potentialdifferenz. Voraussetzung ist, daß eine Elektrode (Bezugselektrode) stets ein konstantes Potential entwickelt  $E_{Bez}$ , und das Potential der zweiten Elektrode  $E_{Mess}$  (Meßelektrode) eine Funktion des pH-Wertes ist. Die meßbare Spannung, die Potentialdifferenz, läßt sich durch das Nernstsche Gesetz berechnen

$$U = E_{Mess} - E_{Bez} = U_0 + 2,303 \cdot \frac{RT}{F} \cdot \log a_{H^+}$$

Mit:

$R$ = Allgemeine Gaskonstante (8,3145 J/(K\*mol))

$F$ = Faradaykonstante (96485 C/mol)

$U_0$ = Normalspannung (mV)

$T$ = Temperatur (K)

Verwendet man die obigen Definitionen des pH-Werts, gilt

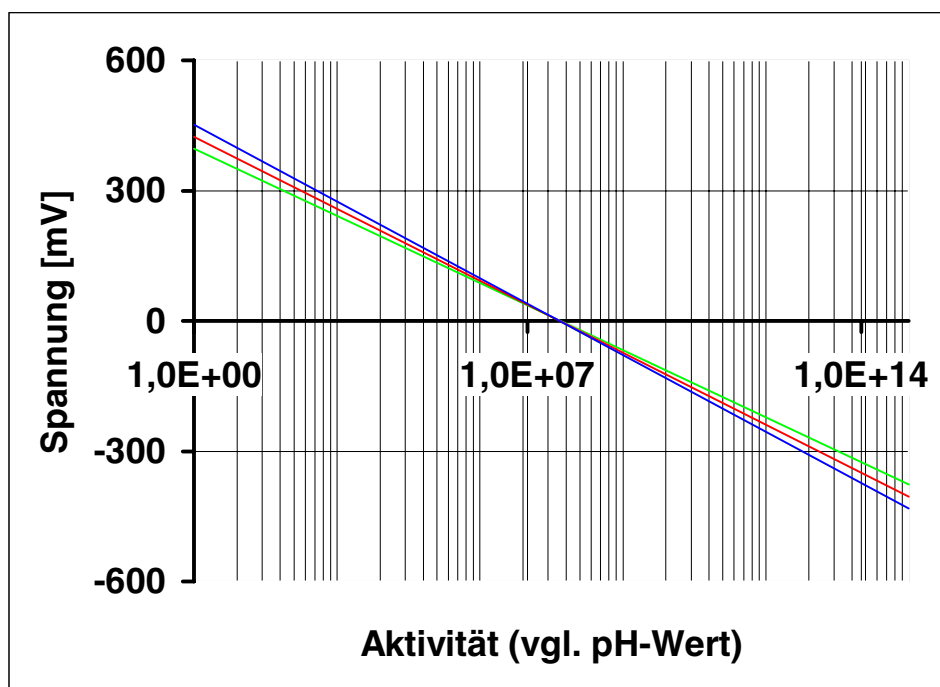
$$U = U_0 - S(T) \cdot pH \quad \text{mit} \quad S(T) = 2,303 \cdot \frac{RT}{F}$$

In dieser Form dargestellt wird deutlich, daß die gemessene Spannung eine lineare Abhängigkeit vom pH-Wert besitzt. Die Steigung der entsprechenden Geraden ist temperaturabhängig. Für die praktische Messung wird die Spannungsdifferenz  $U$  in den pH-Wert mittels der Kalibrierdaten umgerechnet.

Bei einwertigen Ionen wie dem Wasserstoffion gelten folgende Temperaturabhängigkeiten der Nernstspannung.

$\vartheta$ [°C]	S [mV]	$\vartheta$ [°C]	S [mV]	$\vartheta$ [°C]	S [mV]
0	54,20	35	61,14	70	68,08
5	55,19	40	62,13	75	69,08
10	56,18	45	63,12	80	70,07
15	57,17	50	64,12	85	71,06
20	58,16	55	65,11	90	72,05
25	59,16	60	66,10	95	73,04
30	60,15	65	67,09	100	74,04

Im pH-Bereich von 0-14 stellen sich die Temperaturabhängigkeiten der Nernstspannungen am Beispiel 5 °C, 25 °C und 45 °C folgendermaßen dar.



Eine Änderung des pH-Wertes um eine pH-Einheit zieht eine Spannungsänderung um 55,19 mV (5°C), 59,16 mV (25°C) oder 63,12 mV (45°C) nach sich. Alle Nernstgeraden gehen durch den sogenannten Isothermenschnittpunkt.

Die Temperaturabhängigkeit macht für die pH-Messung eine Messung der Temperatur zwingend erforderlich. Das Meßgerät führt diese idealerweise automatisch durch. Es spielt keine Rolle, ob ein separater Temperaturfühler verwendet wird, oder ob die verwendete Meßkette einen integrierten Temperaturfühler besitzt. Zu beachten ist jedoch, daß Meßkette und Meßlösung gleiche Temperatur haben. Man muß nach dem Eintauchen der Meßkette die „Aklimatisierung“ abwarten!

## pH-Meßketten

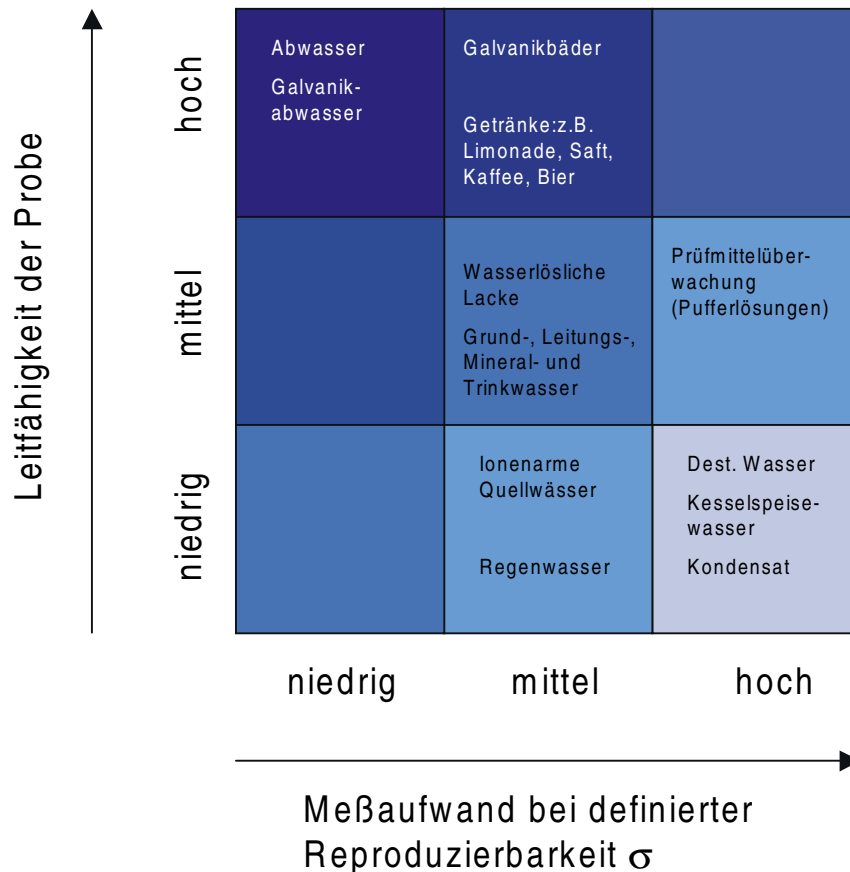
Die eigentliche pH-Messung ist eine Spannungsmessung zwischen zwei Elektroden. Bei modernen Einstab-Meßketten sind beide Elektroden ineinander geschachtelt. Damit können die Anforderungen der Praxis besser erfüllt werden als mit separaten Meß- und Bezugselektroden. Wodurch entsteht diese Spannung?



Jede pH-Meßkette ist eine ionensensitive Elektrode. Durch den Austausch von Ionen in der Glasmembran durch  $H^+$ -Ionen ändert sich die Spannung zwischen Meß- und Referenzelektrode. Die Spannung stellt die Differenz der Potentiale der beiden Elektroden dar. Meßbar ist nur die Potentialdifferenz, einzelne Potentiale können nicht bestimmt werden. Die Aktivität der  $H^+$ -Ionen bestimmt das Potential an der Meßelektrode und damit die Spannung. Der sensitive Bereich der Membran wird als Quellschicht oder Auslaugschicht bezeichnet. Im Idealfall ist die Quellschicht vollkommen homogen. Im Realfall sind Inhomogenitäten vorhanden. Diese führen zu einer zusätzlichen Potentialdifferenz und sind

Bestandteil der sogenannten Asymmetrie oder Offsetspannung. Die Größe der Asymmetrie ist ein Maß für die Güte der Meßkette, worauf im folgenden noch detaillierter eingegangen wird. Eine wesentliche Rolle bei der Bewertung der Qualität einer pH-Meßkette spielt auch die Einstellzeit des Potentials. Es hängt unter anderem von der Dicke der Quellschicht ab. Mit zunehmendem Alter dehnt sich die Quellschicht aus, wodurch die Meßkette träger wird.

Die Theorie ist nur so gut wie die Praxis es zuläßt. pH-Messungen werden in vielerlei Anwendungen benötigt und stellen dementsprechend unterschiedliche Anforderungen. Generell gilt jedoch, daß die Anforderungen um so höher sind, je reiner bzw. sauberer das Meßmedium ist. Stellt man die „Reinheit“ mittels der Leitfähigkeit dar, kann die folgende Matrix aufgestellt werden. In diese Matrix sind lediglich die wichtigsten Applikationen der Wasseranalytik aufgenommen. Eine Ausweitung auf andere Gebiete (z.B. nichtwässrige Flüssigkeiten) oder spezielle Anwendungen würde den Rahmen dieser Fibel sprengen.



Aus dieser Darstellung wird ersichtlich, daß unterschiedliche Meßanwendungen unterschiedliche Reproduzierbarkeiten verlangen und damit unterschiedliche Meßanforderungen stellen. Die Anforderungen schließen dabei nicht nur die Geräte ein, sondern die Art der Kalibrierung, verwendete Pufferlösungen usw.

## Kalibrierung und Analytische Qualitätssicherung

### Kalibrierung

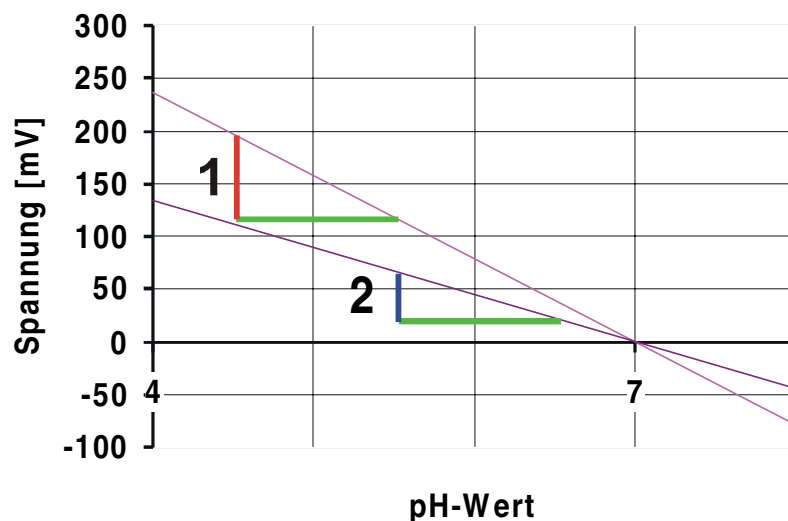
Messungen des pH-Werts sind nur möglich, wenn das Meßsystem kalibriert wurde. Die Daten der Kalibrierung lassen zudem eine Bewertung der erreichbaren Güte der Messung zu. Sie besitzt dadurch wesentliche Aussagekraft für die Analytische Qualitätssicherung. Art und Weise der Kalibrierung sind ausschlaggebend für die Reproduzierbarkeit der pH-Messung.

Sinn einer Kalibrierung sollte die Prüfung der Meßkette sein, nicht ein bedingungsloses Justieren.

Mit der Kalibrierung werden Asymmetrie und Steilheit bestimmt und damit Steigung und Achsenabschnitt einer Kalibrierfunktion.

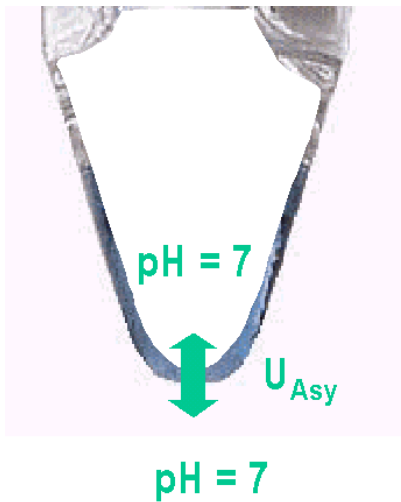
Warum diese Werte für die Güte der Messung relevant sein müssen, wird an zwei Beispielen deutlich.

Die im folgenden Bild mit 1 bezeichnete Kalibriergerade hat ideale

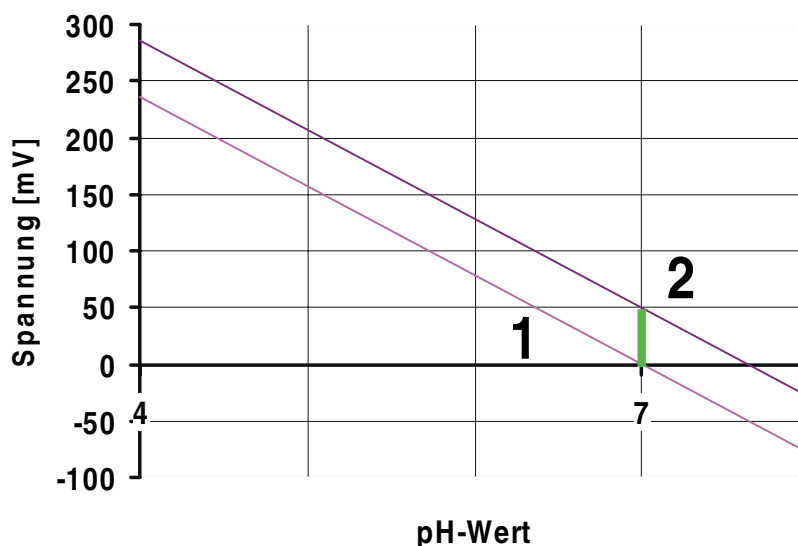


Steilheitswerte (vgl. Nernstgleichung). Wenn sich der pH-Wert um eine Einheit (grüne Markierung) ändert, so ändert sich die an der Meßkette 1 anliegende Spannung um ca. 59 mV (rote Markierung). Bei der mit 2 bezeichneten Kurve ändert sich mit einer pH-Änderung um eine Einheit die meßbare Spannung nur um ca. 25mV (blaue Markierung). Eine Messung mit dieser Meßkette ist damit deutlich unempfindlicher.

Neben der Steilheit einer Meßkette hat vor allem die Asymmetrie besondere Aussagekraft zur Qualität der Meßkette und damit zur Güte der Messung. Sie beurteilt im wesentlichen



den Zustand der Quellschicht und das Vorhandensein von unerwünschten Diffusionsspannungen am Diaphragma. Sinnvoll ist die Betrachtung der Änderung der Asymmetrie im Laufe der Belastung gegenüber des zu Beginn erreichten Werts. Wenn bei der ersten Kalibrierung die Asymmetrie z.B 0 mV beträgt (Kurve 1 bei pH 7 im folgenden Bild) und sich bis zu einem Wert von 50 mV (Kurve 2 grüne Markierung) verändert hat, ist die Quellschicht ungleichmäßiger und sind die Diffusionsspannungen größer geworden. Die Meßkette ist dementsprechend schlechter geworden.



Die Asymmetrie kann direkt gemessen werden, wenn die Meßkette in eine Pufferlösung mit exakt dem gleichen pH-Wert taucht, den auch der Innenelektrolyt besitzt. Bei idealer Meßkette würde dann ein Wert von 0 mV gemessen. Die Quellschicht altert abhängig von äußeren Einflüssen wie Lagerung, Meßmedium etc., deshalb ist in der Praxis die Änderung gegenüber der ersten Bestimmung relevant. Die Asymmetrie wird alternativ als Offsetspannung bezeichnet. Beide Begriffe werden meist synonym verwendet.

Mit der Justierung, also dem Abgleich des angezeigten Meßwerts auf den Sollwert der Standardlösung, sollten nicht eventuelle Störungen der Meßkette ausgeglichen werden. Das Resultat wären sehr schlechte Meßergebnisse wie die Beispiele zu Asymmetrie und Steilheit hoffentlich verdeutlicht haben. Eine Kalibrierung ist notwendig bei Verwendung einer neuen Meßkette, bei Temperaturänderungen, zum Ausgleich des Elektrolytverbrauchs bei Gelen oder Polymerisaten, bei einem geänderten Meßbereich oder bei erhöhten Anforderungen an die Reproduzierbarkeit.

## Meßanforderungen und Kalibrierung

Wie bereits in der Einleitung zu diesem Kapitel angesprochen, gibt es für die unterschiedlichen Anwendungen unterschiedliche Anforderungen. Der meßtechnische Aufwand ist für die Messung von Abwasser deutlich niedriger als für die Messung von Trinkwasser. Das hat im wesentlichen zwei Gründe. Zum einen ist die in Abwasser geforderte Reproduzierbarkeit deutlich niedriger als in Trinkwasser, und zum anderen ist der pH-Wert in stark gepufferten Lösungen einfacher zu bestimmen als in wenig gepufferten, ionenärmeren Medien. Welche Applikationen brauchen nun welche Reproduzierbarkeiten und wie können diese erreicht werden? Im folgenden werden die Hauptbereiche der Wasseranalytik betrachtet. Einige allgemeine Gesichtspunkte sollten vorausgeschickt werden:

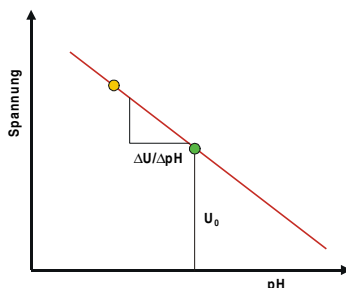
Die verwendete Meßkette muß für die jeweilige Anwendung geeignet sein. Eine Übersicht und die Begründung hierfür wird an späterer Stelle gegeben. Soweit nicht anders angeführt, sollten die Probengefäße und Kalibriergefäße vorher mit der jeweiligen Pufferlösung bzw. Probe gespült werden. Auf einen Probentransport sollte verzichtet und vor Ort gemessen werden. Ist dies nicht zu vermeiden, müssen die Probengefäße luftfrei bis zum Rand befüllt werden. Eine Messung ist schnellstmöglich, insbesondere bei biologischen Proben, durchzuführen.

### Messungen in Abwasser und Galvanikabwasser

Abwasser Galvanikabwasser	Galvanikbäder Galvanik B Lithographie, Sahn, Folien, Bier	
	Wasserlösliche Lacke	Pfalmittelber- wahrung (Pufferlösungen)
	Ionenarme Quellewasser Regenwasser	Dest. Wasser Kesselspese- wasser Kondensat

Diese Proben sind in der Regel stark belastet und haben ein hohes Puffervermögen. Der pH der Meßlösung ist somit sehr stabil gegen Einflüsse von außen, z.B. durch Kohlendioxid aus der Luft. Der notwendige Meßaufwand kann niedrig gehalten werden, und die Reproduzierbarkeit  $\sigma$ , die für diesen Anwendungsbereich erreicht werden soll, ist mit  $\sigma \leq 0,2$  in der Regel vollkommen ausreichend.

Eine derartige Messung wird durch eine Zweipunktkalibrierung mit technischen Pufferlösungen realisiert. Die verwendeten Pufferlösungen haben Werte von 7 und 4. Durch Vermeiden basischer Pufferlösungen wird zudem ein häufig unterschätztes Problem umgangen; Kohlendioxid aus der Luft kann basische Puffer in ihrem Wert verändern! Der Meßbereich, der zur Verfügung steht, liegt zwischen pH 2 und pH 10. Die Temperaturen von Kalibrierung und Messung sollten weniger als 5 °C differieren. Auf diesen Punkt wird später detailliert eingegangen.



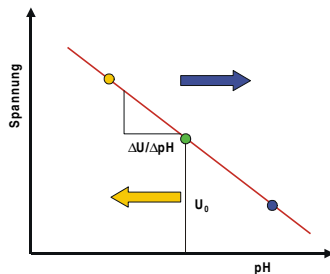
<b>Ideale Werte:</b>	
Steilheit:	-57 bis -60,5 mV/pH bei 25°C
Offsetspannung:	±15 mV
<b>Akzeptable Werte:</b>	
Steilheit:	-56 bis -61 mV/pH bei 25°C
Offsetspannung:	±20 mV

### Messungen in Galvanikbädern

Abwasser	<b>Galvanikbäder</b>	
Getränk Abwasser	Getränk z.B. Limonade, Saft, Kaffee, Bier	
	Wasserleitliche Lücke Grund-, Leihungs-, Mineral- und Trinkwasser	Pflichtüber- wachung (Pufferlösungen)
	Ionenaarme Quelleasser Regenwasser	Dest. Wasser Kesselpfeise- wasser Kondensat

Aufgrund der hohen Leitfähigkeit ist der analytische Aufwand für die pH-Messung in Galvanikbädern relativ gering. Gelmeßketten sind meist ausreichend. Bei hohen Säurekonzentrationen kann dennoch die Wahl einer anderen Meßkette notwendig werden. Die Kalibrierprozedur wird so durchgeführt, daß Reproduzierbarkeiten von  $\sigma \leq 0,05$  erreicht werden.

Hierfür wird ebenfalls mit Technischen Pufferlösungen gearbeitet. Man unterscheidet, ob die Messung im Sauren oder Basischen stattfindet. Als erste Pufferlösung wird pH 7 gewählt. Wird im Sauren gemessen, verwendet man eine Pufferlösung mit einem pH-Wert kleiner 7. Liegt der Meßbereich im Basischen, sollte die zweite Standardpufferlösung einen pH-Wert größer 7 haben. Basische Meßproben, wie natürlich auch Pufferlösungen, müssen in einem geschlossenen Kalibriergefäß gehandhabt werden. Die Temperaturen bei Kalibrierung und Probenmessung dürfen sich maximal um 0,5 °C unterscheiden. Der Meßbereich, der zugänglich wird, liegt zwischen 0 und 14 pH-Einheiten.



<b>Ideale Werte:</b>	
Steilheit:	-57 bis -60,5 mV/pH bei 25°C
Offsetspannung:	±15 mV
<b>Akzeptable Werte:</b>	
Steilheit:	-56 bis -61 mV/pH bei 25°C
Offsetspannung:	±20 mV

### Messungen in Getränken

Abwasser	<b>Galvanikbäder</b>	
Getränk Abwasser	Getränk z.B. Limonade, Saft, Kaffee, Bier	
	Wasserleitliche Lücke Grund-, Leihungs-, Mineral- und Trinkwasser	Pflichtüber- wachung (Pufferlösungen)
	Ionenaarme Quelleasser Regenwasser	Dest. Wasser Kesselpfeise- wasser Kondensat

Bei kohlendensäurehaltige Getränken (z.B. Limonade, Bier) muß zunächst das Kohlendioxid ausgetrieben werden. Hierzu schüttelt man die Getränke in einem geschlossenen Gefäß, belüftet zwischendurch und fährt fort bis kein Überdruck mehr entsteht. Anschließend wird über ein Faltenfilter filtriert. Die Kalibrierung wird wie im obigen Fall durchgeführt; die zweite Standardpufferlösung ist in der Regel mit pH 4 zu wählen.



### Messungen in wasserlöslichen Lacken

Abwasser Galvanik- abwasser	Galvanikbäder Getränke z.B. Limone, Saft, Kaffee, Bier	
	Wasserlösliche Lacke Grund-, Leitungs- und Trinkwasser	Prüfmittelüber- wachung (Pufferlösungen)
	Ionenarme Quellwasser Regenwasser	Dest. Wasser Kesselpfeile- wasser Kondensat

Kalibriert wird entsprechend der pH-Bestimmung von Galvanikbädern. Die erforderliche Reproduzierbarkeit liegt bei  $\sigma \leq 0,05$ .

Gelmeßketten sind für wasserlösliche Lacke nicht geeignet, da sie sich schlecht reinigen lassen. Ideal sind Meßketten mit hohem Elektrolytausfluß und leicht zu reinigendem Diaphragma. Dementsprechend sollten Meßketten mit Schliffdiaphragma verwendet werden.

Abhängig von der Art der Probe kann eventuell eine Probenverdünnung mit dest. Wasser von Vorteil sein. Zudem ist die Eintauchtiefe der Meßkette konstant zu halten. Die Bezugselektrolytlösung sollte stets maximal aufgefüllt sein, um durch den hydrostatischen Druck ein Eindringen von Lack in die Meßkette zu vermeiden.

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

Abwasser Galvanik- abwasser	Galvanikbäder Getränke z.B. Limone, Saft, Kaffee, Bier	
	Wasserlösliche Grund-, Leitungs-, Mineral- und Trinkwasser	Prüfmittelüber- wachung (Pufferlösungen)
	Ionenarme Quellwasser Regenwasser	Dest. Wasser Kesselpfeile- wasser Kondensat

Abhängig von der Leitfähigkeit kann es von Vorteil sein, die Messung unter Abschluß von Luft durchzuführen. Je nach Herkunft und regionalen Bodenverhältnissen kann das Puffervermögen der zu untersuchenden Proben sehr gering sein. Die Kalibrierung wird mit Pufferlösungen pH 7 und entsprechend pH 4 oder pH 10 durchgeführt. Eventuell empfiehlt sich die Verwendung einer Meßkette mit Schliffdiaphragma.

Von Vorteil ist die 1+1 Verdünnung der Pufferlösungen, wenn die Leitfähigkeit der Probe kleiner als  $100\mu\text{S}/\text{cm}$  ist. Dadurch können Verschleppungsfehler am und im Diaphragma durch nicht abgespülte Pufferlösungen minimiert werden.

### Messungen in ionenarmen Quell- und Regenwasser

Abwasser Galvanik- abwasser	Galvanikbäder Getränke z.B. Limone, Saft, Kaffee, Bier	
	Wasserlösliche Lacke Grund-, Leitungs-, Mineral- und Trinkwasser	Prüfmittelüber- wachung (Pufferlösungen)
	Ionenarme Quellwasser Regenwasser	Dest. Wasser Kesselpfeile- wasser Kondensat

Kalibriert wird entsprechend der vorigen Beispiele. Die Probenahme flasche muß gut gespült werden. Idealerweise wird im Durchfluß gemessen. Falls das nicht möglich ist, was für Regenwasser meist zutrifft, muß in einem geschlossenen Gefäß gemessen werden. Die Verwendung spezieller Meßketten (SenTix HW) ist in der Regel notwendig. Ebenso bewährt sich die 1+1 Verdünnung der Standardpufferlösungen.

## Messungen zur Prüfmittelüberwachung

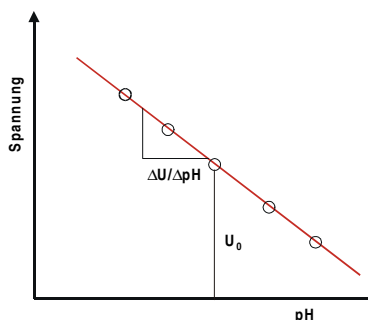
Abwasser Getränkewasser	Gallenbläse Getränk z.B. Limnade, Saft, Kaffee, Bier	
Wasserföhrliche L6se Grub-, Leitung, Mineral- und Trinkwasser	Prüfmittelüber- wachung (Pufferl6sungen)	
Ionenarme Qualwasser Regenwasser	Reinwasser Kesselentwässer- wasser Kondensat	

Die Reproduzierbarkeit muß für die Prüfung der pH-Werte z.B. von technischen Pufferlösungen zwangsläufig hoch sein. Messungen dieser Art werden von den Herstellern der Pufferlösungen durchgeführt. Sie sollen als Beispiel dienen mit welchem Aufwand Reproduzierbarkeiten  $\sigma \leq 0,02$  und  $\sigma \leq 0,01$  erreicht werden können.

Im Unterschied zu den bisher angeführten Anwendungen müssen zur Kalibrierung Standardpufferlösungen verwendet werden. Eine gewünschte Reproduzierbarkeit von  $\sigma \leq 0,02$  wird mittels eines Einklammerungsverfahrens erreicht. Dabei werden zwei Standardpufferlösungen verwendet, deren pH-Werte am dichtesten unter und über dem gewünschten Meßbereich liegen. Basische Proben müssen wieder unter Luftabschluß gemessen werden. Die Differenz zwischen Meßtemperatur und Kalibriertemperatur darf  $0,1^\circ\text{C}$  nicht überschreiten. Der zugängliche Meßbereich liegt entsprechend den pH-Werten der Standardpufferlösungen zwischen 1,68 und 12,63 pH-Einheiten.

<b>Ideale Werte:</b>	
Steilheit:	-57,5 bis -60 mV/pH bei 25°C
Offsetspannung:	$\pm 15$ mV
<b>Akzeptable Werte:</b>	
Steilheit:	-57 bis -60,5 mV/pH bei 25°C
Offsetspannung:	$\pm 20$ mV

Soll die Reproduzierbarkeit der Messungen noch weiter erhöht werden, müssen für eine Reproduzierbarkeit von  $\sigma \leq 0,01$  folgende Voraussetzungen geschaffen werden. Abhängig vom gewünschten Meßbereich verwendet man 3 bis 5 Standardpufferlösungen. Das Meßgerät berechnet Steilheit und Asymmetrie nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate. Die Temperatur von Meßlösung und Standardlösungen muß auf  $\vartheta \leq 0,1^\circ\text{C}$  angeglichen sein



<b>Ideale Werte:</b>	
Steilheit:	-58 bis -60 mV/pH bei 25°C
Offsetspannung:	$\pm 10$ mV
<b>Akzeptable Werte:</b>	
Steilheit:	-58 bis -60,5 mV/pH bei 25°C
Offsetspannung:	$\pm 15$ mV

Falls für die Mehrpunktkalibrierung nicht die Methode der kleinsten Fehlerquadrate verwendet wird, sondern ein Polygonzug durch die einzelnen Kalibrierpunkte gelegt wird, entspricht dies einer Kalibrierung nach dem Einklammerungsverfahren. Bei einem Polygonzug werden jeweils zwei benachbarte Kalibrierpunkte separat betrachtet. Der Gesamtmeßbereich entsteht durch Aneinanderfügen der Teilbereiche. Die maximal erreichbare Reproduzierbarkeit ist dann wieder bei  $\sigma \leq 0,02$ .

### Messungen in dest. Wasser, Kesselspeisewasser und Kondensaten

Abwasser Galvanik Abwasser	Galvanikbäder Getränke z.B. Limone, Saft, Kaffe, Bier	
	Wasserfällische Lösungen Grün-, Lehm-, Mineral- und Trockwasser	Prüfmittelher- stellung (Pufferlösungen)
	Ionenarme Quellwässer Regenwasser	Dest. Wasser Kesselspeise- wasser Kondensat

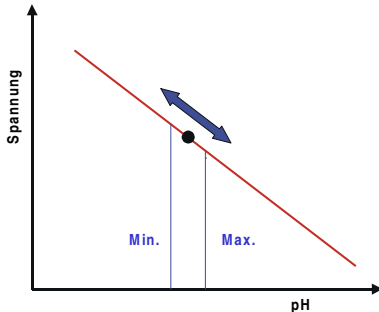
Die Kalibrierung wird analog der Beschreibung für Reproduzierbarkeiten von  $\sigma \leq 0,02$  durchzuführen. Die tatsächlichen Meßwerte erreichen allerdings bei realen Proben nicht die gewünschten Reproduzierbarkeiten. Dennoch muß nach diesen vorgegangen werden, um überhaupt vernünftige Werte zu erhalten. Der Meßaufwand ist im Fall der fast ionenfreien Meßproben sehr hoch.

Voraussetzung ist die Messung in einer entsprechend aufwendigen Durchflußapparatur. Durchfluß ist notwendig, da in einer stationären Meßprobe der Ausfluß des Bezugselektrolyten die Probe so stark verändert, daß kein stabiler Wert erreicht werden kann. Mit einer Durchflußmessung wird für den Abtransport gesorgt.

Meßproben mit niedriger Leitfähigkeit dürfen gleichfalls keinen Luftkontakt haben, um Einflüsse der sich sonst bildenden Kohlensäure zu vermeiden! Für die Messung sollte der Effekt der Eigendissoziation der verwendeten Glasgeräte berücksichtigt werden. Durch das ionenfreie Meßmedium gehen Bestandteile des Glases in Lösung und können den Meßwert verfälschen. Deshalb empfiehlt es sich, die verwendeten Glasgeräte vor der Benutzung ausreichend zu spülen oder auszukochen. Aus dem gleichen Grund ist die Verwendung von speziellen Meßketten (z.B. SenTix HW) zwingend erforderlich, da sie speziell für diesen Einsatz präpariert sind. Auch Meßketten sind aus Glas! Eventuell ist eine Erdung des Meßgefäßes durchzuführen, da statische Aufladungen die Messung stören können.

Ideal für die Kalibrierung ist die Verwendung von 1+1 verdünnten Standardpufferlösungen, wodurch die Gefahr des Verschleppens von Pufferlösungen vermieden werden kann.

## Messungen mit Einpunktkalibrierung


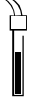
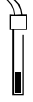




Für manche Messungen, insbesondere im Rahmen der Qualitätssicherung, interessiert nicht der absolute pH-Wert sondern lediglich der pH-Wert im Vergleich zu einer Referenzsubstanz. Hier empfiehlt sich die Einpunktkalibrierung.

Der zugängliche Meßbereich liegt  $\pm 0,5$  pH-Einheiten um die verwendete Referenzlösung. Die Steilheit kann auf den theoretischen Wert von  $-59$  mV/pH bei  $25$  °C eingestellt werden, da der Meßbereich stark eingeschränkt ist. Die Referenzlösung sollte in ihrer Zusammensetzung der Meßprobe weitestgehend entsprechen. Sie kann zum Beispiel eine frisch hergestellte Prozeßlösung sein, wenn eine bereits verwendete auf Abweichungen und weitere Verwendbarkeit geprüft werden soll. Die Hauptanwendungen der Einpunktkalibrierung sind dementsprechend im Bereich der Qualitätssicherung und Prozeßkontrolle zu finden. Das Ergebnis der pH-Messung ist eine Aussage, ob ein bestimmter Toleranzbereich um den Referenzwert eingehalten werden kann oder nicht, kein absoluter pH-Wert.

## Bewertung einer Kalibrierung durch WTW-pH-Meter

Um dem AQS-Gedanken bei der Messung mit WTW-Geräten Rechnung zu tragen, sind neben den Laborgeräten auch die WTW Taschengeräte mit einer Bewertung der Kalibrierung ausgestattet. Das Sensorsymbol gibt dem Experimentator einen schnellen Überblick zur Güte der Kalibrierung. Damit entfällt weitgehend der mühsame Vergleich von Steilheiten und Asymmetrien wie in den vorigen Tabellen angeführt. Für das Erreichen der jeweiligen Güte müssen bei der Kalibrierung mit Standardpuffern die Anforderungen der Asymmetrie und Steilheit erfüllt werden. Für die Kalibrierung mit technischen Puffern sollte als Bewertungskriterium nur die Asymmetrie herangezogen werden.

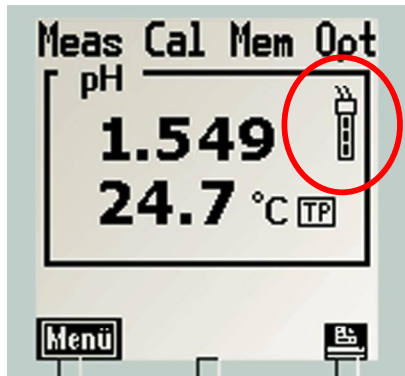
Anzeige	Qualität der Kalibrierung
	$S = -58 \dots -60.5 \text{ mV/pH}$ $U_{ASY} = -15 \dots +15 \text{ mV}$  sehr gut
	$S = -57 \dots -58 \text{ mV/pH}$ $U_{ASY} = -15 \dots +15 \text{ mV}$  gut
	$S = -56 \dots -57 \text{ mV/pH}$ oder $S = -60.5 \dots -61 \text{ mV/pH}$ $U_{ASY} = -20 \dots +20 \text{ mV}$ ausreichend
	$S = -56 \dots -50 \text{ mV/pH}$ oder $S = -61 \dots -62 \text{ mV/pH}$ $U_{ASY} = -30 \dots -20 \text{ mV}$ oder $U_{ASY} = +20 \dots +30 \text{ mV}$ schlecht
	Kalibrierfehler /

## Kalibrierintervalle

Die Kalibrierhäufigkeit hängt von der Meßanwendung und der geforderten Reproduzierbarkeit ab. Man kann z.B. mit einem **Kalibrierintervall von einem Tag** beginnen. **Liegen Steilheit und Asymmetrie der Meßkette innerhalb der Toleranzen, kann das Intervall verlängert werden, liegen sie außerhalb, muß es verkürzt werden.** Ein wesentlicher Punkt ist dabei das Verständnis der Kalibrierung.

**Die Kalibrierung sollte den Zustand des Meßsystems (Pufferlösung, Meßkette und Gerät) dokumentieren, nicht Störeinflüsse justieren.**

In diesem Sinne sollten z.B. der Elektrolytverbrauch oder dessen Verdünnung ausgeglichen werden. Bei größeren Abweichungen ist es besser die Ursache zu beseitigen. Oftmals genügt ein Reinigen der Meßkette oder die Verwendung einer anderen Meßkette bzw. einer frischen Pufferlösung.



Ein Punkt, der im täglichen Routinebetrieb leicht übersehen wird, ist das Einhalten des notwendigen Kalibrierintervalls. Bei modernen WTW pH-Metern kann das gewünschte Kalibrierintervall eingestellt werden. Nach Ablauf der gewünschten Zeitspanne erinnert das Gerät durch Blinken des Meßkettensymbols (im Bild links am Beispiel der inoLab-Geräte dargestellt) an die Notwendigkeit einer erneuten Kalibrierung. Ist diese erfolgreich durchgeführt, wird das Meßkettensymbol permanent angezeigt, bis das Kalibrierintervall wiederum abgelaufen ist. Dem Anwender bleibt somit ein lästiges Notieren der Kalibrierzeitpunkte im Kalender erspart. Die Daten der Kalibrierung können über die Schnittstelle und das Programm MultiAchat an einen Rechner übertragen oder ausgedruckt werden.

## Pufferlösungen

Zum Kalibrieren verwendet man Pufferlösungen mit bekanntem pH-Wert. Pufferlösungen halten ihren pH-Wert über längere Zeit stabil und sind relativ unempfindlich gegenüber Verdünnungen z.B. durch Wassertropfen, die an der Meßkette anhaften. Charakteristisch für die einzelnen Pufferlösungen sind dementsprechend der pH-Wert, die Genauigkeit, der Pufferwert und der Verdünnungseinfluß.

Der Temperatureinfluß des pH-Werts ist bei der Kalibrierung natürlich zu beachten. Moderne pH-Meter berücksichtigen den jeweiligen Temperaturverlauf automatisch, wenn die verwendete Pufferreihe richtig eingestellt ist. Nach der Erläuterung welche Pufferlösungen zur Verfügung stehen wird hierauf nochmals eingegangen.

Für die Genauigkeit der Pufferlösungen ist der Vergleich mit dem primären Referenzmaterial des NIST (National Institut of Standard and Technology) in Boulder/Colorado USA entscheidend.

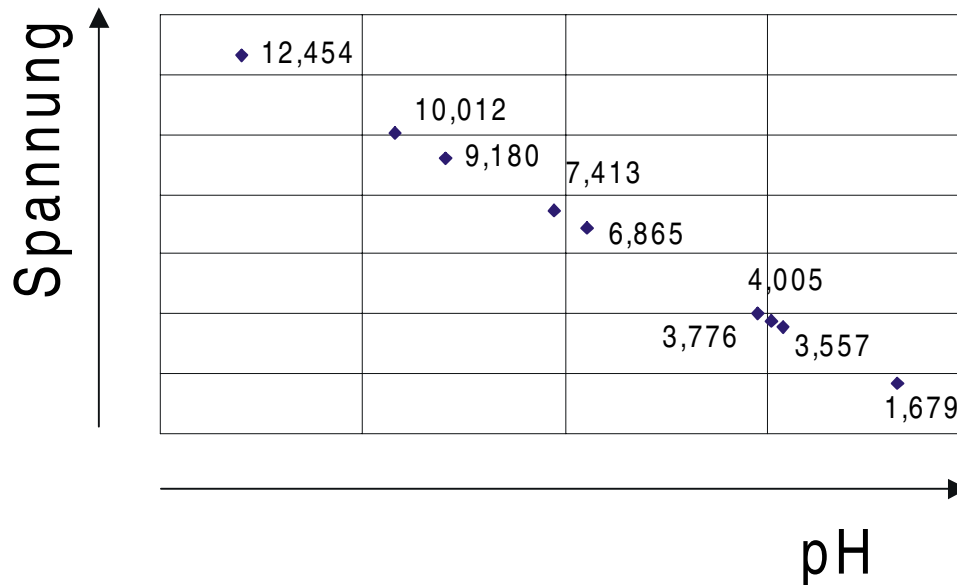
Der Pufferwert entspricht dem Vermögen der Lösung die Wirkung saurer oder basischer Verunreinigungen abzupuffern und damit den pH-Wert konstant zu halten. Ein hohes Puffervermögen entspricht einer großen Stabilität und ist damit von Vorteil.

Verdünnt man einen Puffer mit der gleichen Menge reinen Wassers (1+1) und mißt die pH-Änderung, erhält man eine Aussage über den Verdünnungseinfluß.

Das **primäre Referenzmaterial** (pulverförmig) wird vom NIST hergestellt. Die pH-Werte der Lösungen sollen den theoretischen pH-Werten sehr nahe kommen und auf diese rückführbar sein. Sie sind Grundlage jeglicher praktischen pH-Messung, weil sie das offizielle Bezugssystem darstellen. Die Zusammensetzung dieser Lösungen wurde vom

NBS (National Bureau of Standards) festlegt und ihre pH Werte elektrochemisch bestimmt. Vergleichbar ist eine derartige Festlegung mit dem Urmeter in Paris.

Es gibt insgesamt 9 NIST Pufferlösungen, deren pH-Werte bei 25 °C in der folgenden Darstellung eingezeichnet sind.



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

**Gebrauchsfertige Standardpufferlösungen**, wie die WTW DIN-Pufferlösungen, entsprechen in ihrer Zusammensetzung dem primären bzw. sekundären Referenzmaterial, sind aber in der Regel einem Konservierungsverfahren unterzogen. Die Genauigkeit dieser Lösungen liegt bei  $\pm 0,02$  pH-Einheiten.

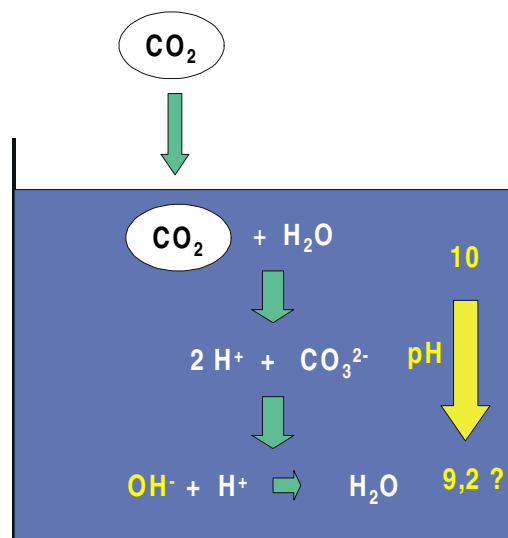


**Technische Pufferlösungen** unterscheiden sich in mehreren Punkten von den oben angeführten Pufferlösungen. Sie sind eingefärbt, um im täglichen Betrieb nicht verwechselt werden zu können, ganzzahlig, stabiler und länger haltbar. Die Zusammensetzung ist herstellerspezifisch. Die mit ihnen erreichbare Reproduzierbarkeit läßt Werte von maximal  $\sigma \leq 0,05$  zu (siehe S. 7ff) .

Bei pH-Meßgeräten sind verschiedene Puffertypen voreingestellt und ihre Temperaturverläufe gespeichert. Ein Beispiel: Die Einstellung ist DIN-Puffer. Dann dürfen zur Kalibrierung nur DIN Puffer und keine technischen Puffer verwendet werden, weil das Gerät von den entsprechenden pH-Werten der DIN-Pufferlösungen mit ihrem typischen Temperaturverlauf ausgeht. Mit der automatischen Kalibrierung ist es möglich, daß das Gerät den pH-Wert des verwendeten Puffers erkennt. Der Hintergrund ist einfach aber trickreich. Neutrale Puffer (pH 7) liefern an der Meßkette immer Spannungen um 0 mV (vgl. Asymmetrie), saure bei pH 4 liefern um +176 mV und alkalische bei pH 10 liefern um -176 mV. Durch eine Messung der auftretenden Spannungsdifferenzen bzw. absoluten Spannungen erkennt das Gerät, welcher Puffer verwendet wird, mißt die Temperatur und berechnet entsprechend des Temperaturgangs für diesen Puffer den tatsächlichen pH-Wert. Bei Verwendung von Standardpuffern können diese herstellerunabhängig verwendet werden, weil alle auf die identische Rezeptur zurückgreifen. Nicht so bei technischen Puffern, wo jeder Produzent seine eigene Rezeptur benutzt. Die im Gerät abgespeicherten Werte beziehen sich auf die technischen Puffer eines bestimmten Herstellers. Die Verwendung anderer Pufferlösungen führt in der Regel zu Fehlmessungen, eine Übereinstimmung wäre zufällig! Zu beachten ist generell, welcher Puffer im Gerät eingestellt ist und welcher tatsächlich verwendet wird. Auch sollte dies unter dem Hintergrund der Bezugstemperatur geschehen, da manchmal der pH-Wert bei 20°C und manchmal der bei 25°C als pH-Wert der Pufferlösung angegeben wird.

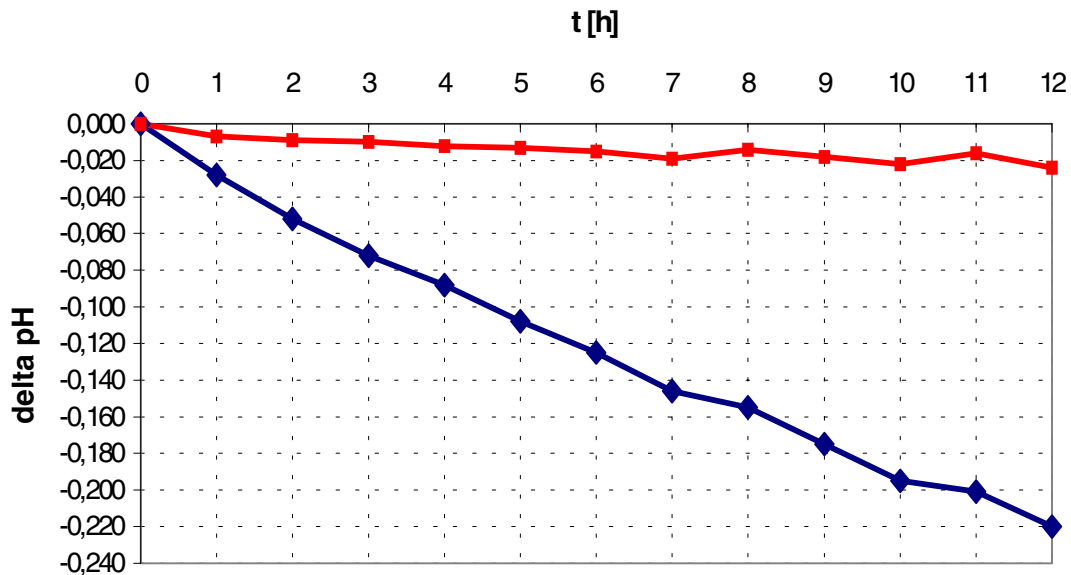
Zum Gebrauch der Pufferlösungen sind einige Punkte zu beachten:

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





Das folgende Diagramm zeigt reale pH-Werte einer geöffneten **technischen Pufferlösung** (pH 10) und einer **Standardpufferlösung** (pH 9). Im Laufe von 12 Stunden ändert sich der



pH-Wert des Puffer 10 um 0,22 pH Einheiten und der des Puffer 9 um 0,02 pH Einheiten. Der Kohlendioxideffekt ist dementsprechend auf keinen Fall zu vernachlässigen.

- Wenn trotzdem mit alkalischen Puffern kalibriert wird, sollte ein geschlossenes Gefäß verwendet und die Vorratsflasche nur kurz geöffnet werden. Kleine Gebindemengen sind ebenfalls empfehlenswert.
- Die Meßkette niemals in die Vorratsflaschen der Pufferlösungen tauchen, das benötigte Volumen immer entnehmen. Das ist die einfachste Möglichkeit Verschmutzungen auszuschließen!
- Die Vorratsflasche unmittelbar nach Gebrauch wieder verschließen (Kohlendioxid, Verschmutzung durch Staubteilchen!)
- Niemals bereits entnommene Mengen in die Vorratsflasche zurückgießen. Verschmutzungsgefahr!
- Angebrochene Pufferflaschen zügig verwenden (neutrale und saure Puffer innerhalb des nächsten Monats, basische innerhalb der nächsten Tage). Dementsprechende Gebindegrößen verwenden!

Der besondere Hinweis und zur Wiederholung:

Zeigt das Meßgerät bei einer Kalibrierung einen Kalibrierfehler (z.B. E3) an, hat dies häufig seine Ursache in einer zu alten Meßkette. Läßt sich dieser „Fehler“ auch nicht durch eine neue Meßkette beheben ist ganz selten das pH-Meter defekt. Meistens ist die verwendete Pufferlösung verschmutzt bzw. zu alt. Dies betrifft insbesondere Puffer mit basischen pH-Werten. Es kommt dabei zu einer Verschiebung des pH. Läßt man einen Puffer mit pH 10 über Nacht offen stehen, ist sein pH-Wert am nächsten Morgen deutlich kleiner als 10! Im ungünstigsten Fall ist die Verschiebung so gering, daß eine Kalibrierung möglich ist, die aber zu falschen Meßwerten führt. Im günstigen Fall läßt das Meßgerät ein Kalibrieren gar nicht mehr zu, weil die gemessenen Spannungswerte zu weit außerhalb der Toleranz liegen, und bringt eine Fehlermeldung.

Die Abhilfe ist sehr einfach. Man sollte auf basische Puffer verzichten. Dies ist z.B. möglich, wenn nur pH-Werte bis ca. 9 gemessen werden. Wenn dies nicht möglich ist, sollte man die obigen Hinweise zum Gebrauch von Pufferlösungen exakt beachten. Dies empfiehlt sich allerdings in jedem Fall.

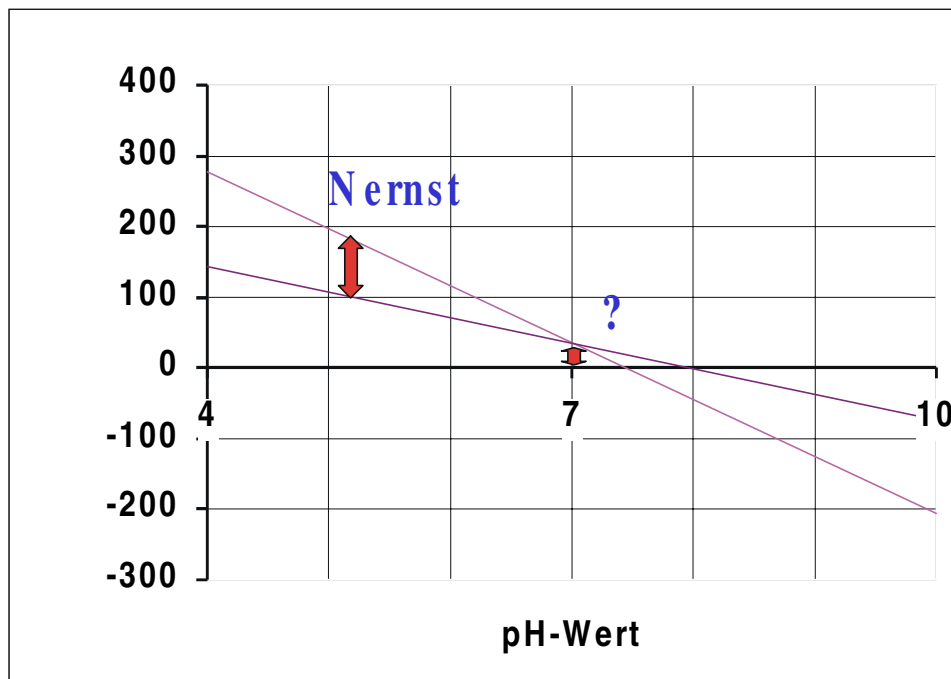
## Einfluß der Temperatur

Die Temperatur bewirkt für die pH-Messung Änderungen auf:

- Den pH-Wert der Meßlösung bzw. der Pufferlösung
- Die Steilheit
- Die Offsetspannung

Beim Kalibrierprozeß ist die Kenntnis der Temperatur für die Einstellung des korrekten pH-Werts notwendig. **Jede Pufferlösung hat ihre spezifische Abhängigkeit des pH-Werts von der Temperatur, die am Vorratsgefäß aufgedruckt bzw. im Speicher des WTW-pH-Meters hinterlegt ist.** Die Spezifität, die natürlich auch für Meßlösungen gilt, ist der Grund, warum eine Temperaturkompensation des pH-Wertes nicht stattfindet. Jede Probe hat Ihre charakteristische Temperaturabhängigkeit. **Die angezeigten pH-Werte entsprechen den tatsächlichen Werten bei dieser Temperatur.**

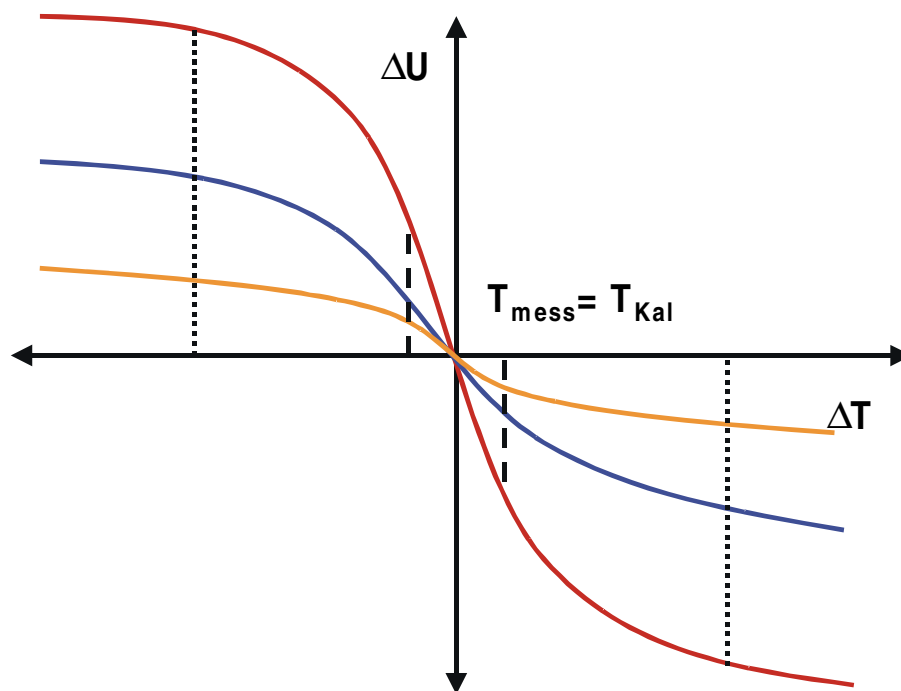
Dennoch findet bei der pH-Messung, aber nicht beim pH-Wert, eine Temperaturkompensation statt. Die gemessene Spannung ist, wie aus der bereits angeführten Nernst'schen Gleichung ersichtlich wird, abhängig von der Temperatur der entsprechenden Kalibrier- oder Meßlösung.



Kompensiert wird hierbei aber nicht der pH-Wert, kompensiert wird die Steilheit der Gleichung, welche der Berechnung des pH-Werts zugrunde liegt.

Neben der Steilheit ist auch die Offsetspannung temperaturabhängig, (vor allem der Anteil, der aus der Überführungsspannung resultiert). Diese Einflüsse sind aber derartig komplex, daß eine Kompensation nicht möglich ist. Um dennoch reproduzierbare Meßwerte zu erhalten, grenzt man die Temperaturdifferenz zwischen Kalibrierung und Messung ein. Die zulässigen Temperaturdifferenzen sind entsprechend der gewünschten Reproduzierbarkeit festgelegt und können dem bereits angeführten Punkt **Meßanforderungen und Kalibrierung** entnommen werden.

Die folgende Darstellung verdeutlicht den Effekt der Temperatur für die Offsetspannung. Wenn kein Temperaturunterschied zwischen Kalibrierung und Messung vorhanden ist ( $T_{\text{Mess}}=T_{\text{Kal}}$ ), tritt keine Änderung der Offsetspannung ( $\Delta U=0$ ) an der Meßkette auf.



Je größer jedoch der Temperaturunterschied zwischen Messung und Kalibrierung ist ( $\Delta T$ ), desto stärker ändert sich die Offsetspannung ( $\Delta U \neq 0$ ; siehe gestrichelte Linien). Die Verhältnisse der Messung entsprechen dann nicht mehr denen der Kalibrierung. Deshalb ist der zulässige Temperaturunterschied für Messungen mit gewünschten Reproduzierbarkeiten von z.B.  $\sigma \leq 0,02$  nur  $0,1 \text{ } ^\circ\text{C}$ .

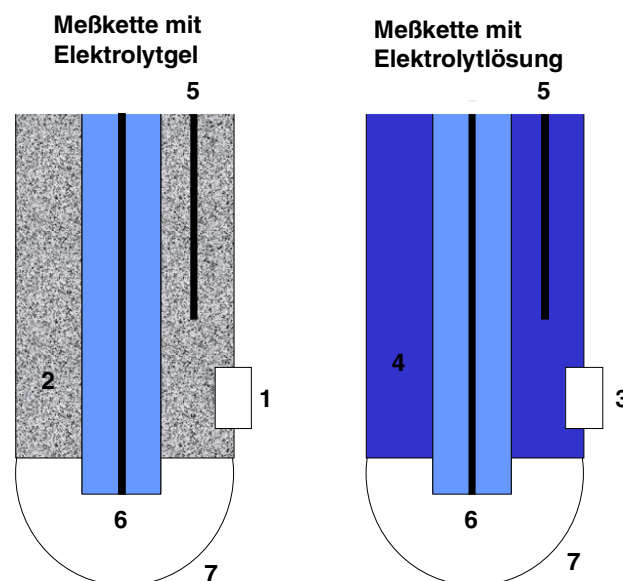
## Messung und Analytische Qualitätssicherung

Neben einer sorgfältig durchgeführten Kalibrierung ist für eine zuverlässige pH-Messung auch die verwendete Meßkette von entscheidender Bedeutung. Damit ist sowohl die Verwendung der passenden Meßkette als auch die Überprüfung ihrer Funktionsfähigkeit gemeint.

### Welche Meßkette für welche Anwendung?

Die Hauptunterschiede bei pH-Meßketten sind in der Art des Diaphragmas und der Art des Bezugselektrolyten zu finden.

Man unterscheidet im wesentlichen Meßketten mit Elektrolytgel und Meßketten mit Elektrolytlösung. Im folgenden Bild kennzeichnen die Ziffern (5) und (6) die Ableitsysteme der Bezugselektroden und der Meßelektroden. Dabei handelt es sich meist um Silber/Silberchloridstifte. Die Glasmembran ist mit (7) versehen.



Bei Meßketten mit Elektrolytgel ist Kaliumchlorid als Bezugselektrolyt (2) in einer Konzentration von 3 mol/L in festes Gel eingebaut. Bei Meßketten mit Elektrolytlösung handelt es sich um eine 3 molare Lösung von Kaliumchlorid in Wasser (4). Das Diaphragma besteht bei Gelmeßketten häufig aus einem Nylonfasernetz (1), bei Meßketten mit Elektrolytlösung aus seilartig verflochtenen Platindrähten (3), einem Keramikdiaphragma oder ist ein Schliftdiaphragma (veränderbarer Spalt). Diaphragmen stellen generell eine Öffnung zwischen Bezugselektrolyt und Meßprobe dar. Durch sie kann Elektrolyt (Kaliumchlorid) bei der Messung austreten, wodurch die Potentialdifferenz meßbar wird. Bei der pH-Messung tritt nun eine auf den ersten Blick paradoxe Situation

ein. **Je sauberer, weniger elektrolitbeladen die Probe ist, desto höher sind die Anforderungen an die Meßkette!** Weshalb? Je reiner die Wasserprobe ist, um so geringer ist das Puffervermögen und um so größer ist die Empfindlichkeit auf pH-Änderungen durch „äußere Einflüsse“ bei der Messung, wie etwa Kohlendioxid aus der Luft, das in Wasser Kohlensäure bildet. Sind in der Probe viele gelöste Stoffe vorhanden, wirken sich Störeffekte bei der Messung praktisch nicht aus. Ist das Wasser hochrein, wie etwa Kesselspeisewasser, müssen für die Messung zusätzliche Vorkehrungen getroffen werden (Luftabschluß, Durchflußmessung, Schliffdiaphragma etc.).

Worauf beruht nun die Eignung unterschiedlicher Meßketten für unterschiedliche Proben? Für hochreine Medien muß der Ausfluß des Bezugselektrolyten möglichst gleichmäßig und hoch sein, um Potentialschwankungen (Diffusionspotentiale) aufgrund ungleichmäßiger Diffusion des Elektrolyten in die Meßprobe minimieren zu können. Für Abwasser zum Beispiel ist dies bedeutungslos, weil das Puffervermögen in diesem Fall sehr hoch ist und das Diffusionspotential eine untergeordnete Rolle spielt.

Eine grobe Einteilung der Meßketten sieht folgendermaßen aus:

Art der Meßkette	Diffusion des Bezugselektrolyten	WTW-Meßkette
Meßkette mit Elektrolytgel und Faserdiaphragma	gering und ungleichmäßig, weil KCl in Gel eingebaut	SenTix 21, SenTix 41
Meßkette mit Elektrolytlösung und Platindiaphragma	hoch und gleichmäßig, weil Bezugselektrolyt in Wasser gelöst ist und Diaphragma aus gleichmäßig verwickelten Platindrähten besteht	SenTix 61, SenTix 81
Meßkette mit Elektrolytlösung und Schliffdiaphragma	hoch und sehr gleichmäßig, weil das Diaphragma eine Öffnung darstellt, deren Größe davon abhängt, wie fest die Hülse über den Schliff geschoben ist	SenTix H, SenTix HW

Daneben gibt es Spezialmeßketten für unterschiedlichste Anwendungen wie etwa Mikromeßketten (SenTix Mic) für Messungen in kleinen Reagenzgläsern, Oberflächenmeßketten (SenTix Sur) für Messungen auf (angefeuchteten) Oberflächen, z.B. Papier, oder Einstichmeßketten (SenTix Sp) zur Messung in Fleisch oder Käse.

Im folgenden ist eine detaillierte Übersicht zu finden, welche Messung mit welcher WTW-Meßkette durchgeführt werden sollte:

Meßketten für pH-Meter

Anwendungen

	SenTix 20, 21-..., 22	SenTix 41, 41-3, 42	SenTix 60, 61, 62	SenTix 81, 82	SenTix H	SenTix HW	SenTix Sp	SenTix Sur	SenTix Mic	SenTix ORP*
Abwasser	●	●	○	○						
Ammoniak			○	○	●					
Aquariumwasser	●	●	○	○						○
Bier			●	●	○					
Bleichlauge			○	○	●					
Boden-Extrakt	●	●	○	○	○					
Brot							●			
Destilliertes Wasser						●				
Dispersionsfarbstoff					○	●				
Extrakte			○	○	○	●				
Feststoffe (Einstich)							●			
Feststoffe (Oberfläche)								●		
Fett					○	●				
Fixierbäder			○	○	●	●				○
Fleisch							●			
Fotoentwickler			○	○	●	○				○
Fruchtsaft			●	●	○	○				
Galvanikabwasser	●	●	○	○	○	○				○
Galvanikbäder			●	●	○	○				
Gemüse							●			
Gemüsesaft	○	○	●	●	○	○				
Getränke			●	●	○	○				
Grundwasser			○	○	○	●	○			
Haushaltsreiniger	○	○	○	○	●	○				
Haut								●		
Joghurt	○	○	●	●						
Käse							●			
Kaffee-Extrakt			●	●	○		○			
Kesselspeisewasser			○	○		●				
Kondensat						●				
Kosmetika					○	●				
Lacke, wasserlöslich					○	●				
Laugen					●					
Leder								●		
Leitungswasser	○	○	●	●	○	○				
Limonade			●	●	○	○				
Margarine							●			
Meerwasser			○	○	●					
Milch					○	●				
Mineralwasser	○	○	●	●	○	○				
Nichtwässrige Flüssigkeiten			○	○						
Oberflächenwasser	○	○	●	●	○	○				
Obst							●			
Obstsft			●	●	○	○				
Öl/Wasser-Emulsionen					○	●				
Papier								●		
Papier-Extrakt			●	●						
Proteinhaltige Flüssigkeiten			●	●	○	●				
Regenwasser			○	○		●				
Salzlösungen	○	○	●	●	○	○				
Schwimmbeckenwasser	●	●	○	○						
Shampoo						●				
Säuren			●	●	○	○				
Speichel									●	
Sulfidhaltige Flüssigkeiten					○	●				
Suspensionen					●	●				
Trinkwasser	○	○	●	●	○	○				
Trispufferlösungen						●				
Vollentsalztes Wasser						●				
Wein			●	●						
Wurst							●			

● von WTW empfohlen ○ für diese Anwendung einsetzbar \* für Redox-Messungen, siehe Seite 45

## Anströmeempfindlichkeit der Meßketten

Verwendet man Meßketten mit Elektrolytlösung, ist für eine normgerechte Messung ein Rühren der Probe vorgeschrieben, falls die Ausflußgeschwindigkeit größer als 1ml/h ist. Hierdurch wird die Reproduzierbarkeit der Messung erhöht. Die Anströmeempfindlichkeit nimmt mit Verschmutzungen oder dem Alter der Meßkette zu und ist somit ein Indikator für die erreichbare Qualität der pH-Messung. Die empfohlenen Zeitintervalle der einzelnen Prüfungen betragen zwei Wochen. Die Prüfung wird in einer 1+1 mit Wasser verdünnten pH = 4.01 Pufferlösung durchgeführt. Liegt die Differenz der pH-Werte zwischen gerührter und ungerührter Lösung unter 0,005 ist die Meßkette in gutem, bei Werten unter 0,02 in ausreichendem Zustand. Verbesserungen lassen sich wiederum durch Reinigen bzw. Erneuern der Meßkette erzielen.

## Druckausgleich bei Meßketten mit Elektrolytlösung

Sämtliche Meßketten mit Elektrolytlösung haben eine Nachfüllöffnung für den Bezugselektrolyten. Sie sind in der Regel mit Gummikäppchen oder etwas komfortabler mit kleinen Schiebern verschlossen. Beim Eintauchen in Meß- bzw. Kalibrierlösungen ist darauf zu achten, daß diese geöffnet sind, und der Flüssigkeitsspiegel der Bezugselektrolytlösung in der Meßkette über dem Spiegel der Meß- bzw. Pufferlösung liegt. Der hydrostatische Druck, oder einfacher ausgedrückt der Druck der Flüssigkeitssäule in der Meßkette, sorgt dafür, daß Bezugslösung austritt und kein Meßgut in die Meßkette eindringt.

Bei geschlossener Nachfüllöffnung kann sogar Meßgut regelrecht angesaugt werden, wenn die Meßkette bei hoher Temperatur gelagert wurde und bei niedriger Temperatur gemessen wird. Durch den Temperaturangleich bildet sich im Inneren der Meßkette ein Unterdruck, der zu diesem unerwünschten Effekt führt.

**Eine geöffnete Nachfüllöffnung sorgt für gleichen Luftdruck auf beiden Seiten des Diaphragmas!**

## Alkali- und Säurefehler

Der Alkalifehler hat für die pH-Messung eine größere Bedeutung als der Säurefehler. Er hat seine Ursache in einer Querempfindlichkeit gegenüber Anionen im Bereich größer pH 11. Herrscht ein Überschuß an Natriumionen und sind gleichzeitig nur wenige Wasserstoffionen vorhanden, dringen beide Ionentypen in die Quellschicht ein und täuschen dadurch einen niedrigeren pH-Wert vor.

Der Säurefehler besitzt wesentlich kleinere Bedeutung und resultiert aus zwei Ursachen. Säuremoleküle können in die Quellschicht eindringen und durch Dissoziation zusätzliche Wasserstoffionen bilden. Hochkonzentrierte Säuren entwässern durch osmotischen Druck die Quellschicht und konzentrieren die Hydroxylgruppen auf. Beides führt zu scheinbar höheren pH-Werten.

In der Praxis wirken sich sowohl Alkalifehler als auch Säurefehler nahezu nicht mehr aus, wenn eine passende Meßkette mit einem der Applikation entsprechenden Membranglas verwendet wird.



## Reinigen und Lagern der Meßketten

Für eine ordnungsgemäße Messung ist verständlicherweise eine unverschmutzte und gut gepflegte Meßkette zwingend erforderlich. Auch an diesem Punkt ist wiederum eine Unterscheidung zwischen Meßketten mit Elektrolytgel bzw. Lösung notwendig.

Bei Meßketten mit Elektrolytlösung kann die 3 molare Kaliumchloridlösung nachgefüllt bzw. ausgetauscht werden. Außerdem können hier stärkere Reinigungsmittel angewandt werden, welche die organischen Bestandteile des Gels angreifen würden:

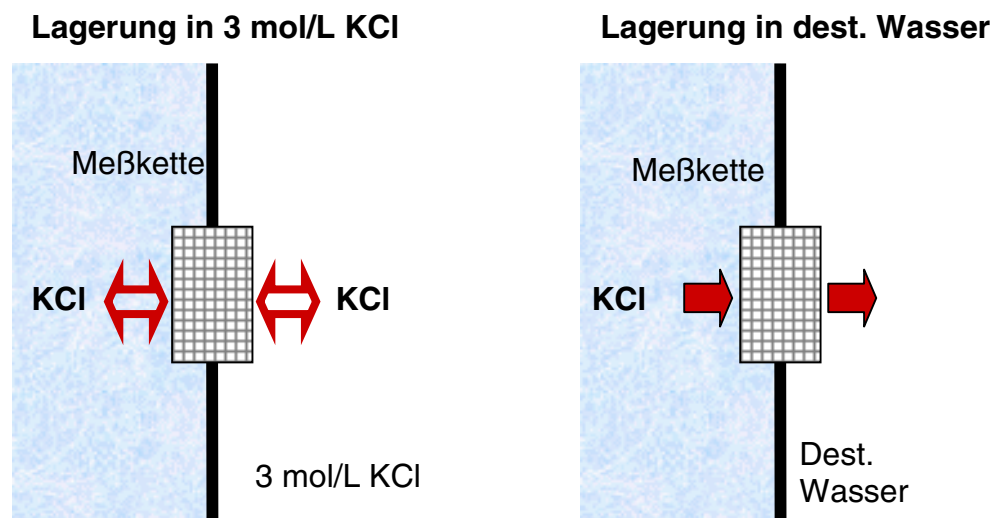
Folgende Verschmutzungen können bei Meßketten mit Elektrolytlösung mit den entsprechenden Reinigungsmitteln entfernt werden:

- Kalk- und Metallhydroxidbeläge mit 10%iger Zitronen- oder Salzsäure
- Proteine durch kurzes Spülen mit der WTW Pepsinreinigungslösung PEP/pH
- Sulfide durch kurzes Spülen mit einer 0,1 mol/l Salzsäure in der 5,5% Thioharnstoff gelöst sind

Grundsätzlich ist für alle Typen eine Reinigung mit warmer Seifenlösung möglich. Dadurch können ölige und fettige Rückstände entfernt werden.

Die Meßketten sollten in einer 3 molaren Kaliumchloridlösung aufbewahrt werden.

In keinem Fall darf dest. Wasser verwendet werden. Eine Flüssigkeit ist notwendig, damit die Meßkette nicht austrocknet. Verwendet man 3 molare Kaliumchloridlösung ist kein Konzentrationsgefälle zwischen Bezugselektrolyt und Aufbewahrungslösung vorhanden, es entsteht kein Diffusionsdruck und der Bezugselektrolyt bleibt unverändert bzw. kann sich eventuell noch etwas regenerieren. Stellt man die Meßkette in dest. Wasser diffundiert Kaliumchlorid durch das Diaphragma nach außen, die Bezugselektrolytkonzentration sinkt, die Meßkette wird geschädigt. Im Falle der Gelelektroden ist dies dauerhaft und irreversibel.

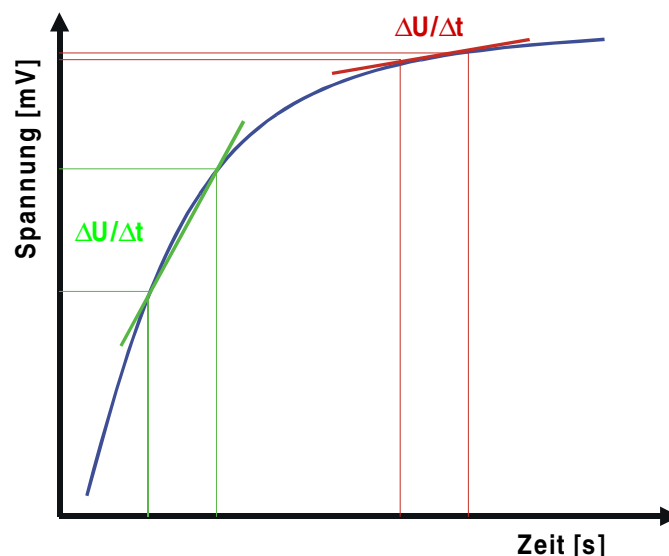


Auch beim Ableitsystem gibt es bedeutende Fortschritte. Die Ableitsysteme sind Silber/Silberchloridstifte, die in die Bezugs elektrolytlösung bzw. das Bezugs elektrolytgel tauchen. Um ein Auflösen der Silberchloridschicht zu verhindern, wurde die Kaliumchloridlösung mit Silberchlorid gesättigt. Dies ist bei modernen SenTix Elektroden nicht mehr notwendig. Wieso ist dieser Effekt bedeutsam? Silberionen bilden mit vielen Anionen, wie etwa Sulfidionen, schwerlösliche Verbindungen. Da nun Bezugs elektrolytlösung und Meßlösung am und im Diaphragma aufeinander treffen, bewirkt das eventuelle Ausfallen der schwerlöslichen Silberverbindung eine Verstopfung des Diaphragmas. Bei silberchloridfreien Elektrolytgele bzw. Lösungen ist das nicht mehr möglich.

Jedoch sollte beachtet werden, daß für die jeweilige Meßkette die passende Elektrolytlösung (mit und ohne Silberchlorid für alte bzw. neue Meßketten) verwendet wird. Dies betrifft insbesondere Meßketten mit Elektrolytlösung, bei denen ein Nachfüllen der Bezugs elektrolytlösung stattfindet.

## Driftkontrolle

Jeder Meßwert benötigt eine gewisse Zeit bis er stabil ist. Für gewöhnlich bleibt es dem Anwender überlassen nach seiner subjektiven Empfindung zu beurteilen, ob der Meßwert seinen stationären Zustand und damit Endpunkt erreicht hat. Besser ist es Geräte mit Driftkontrolle zu verwenden, wie moderne WTW Mikroprozessorgeräte, die bei zugeschalteter AUTO READ Funktion die Stabilität des Meßwerts automatisch beurteilen. Unterschreitet die Spannungsänderung (Meßwertänderung) in einer definierten Zeitspanne einen festgelegten Wert, ist der Meßwert stabil und dementsprechend der Endwert.



Hintergrund ist eine normgerechte (DIN 19268) Berechnung des Steigungswerts von  $dU/dt$  mittels einer linearen Regression. Für die gewünschten Reproduzierbarkeiten sind definierte Werte festgelegt

$\sigma \leq 0,05$  : **0,1mV / 30sec**

$\sigma \leq 0,02$  : **0,1mV / 5 min**

$\sigma \leq 0,01$  : **0,1mV / 10 min**

An den WTW-Hochleistungsmeßgeräten sind diese Steigungswerte explizit einstellbar.

## Prüfen des pH-Meters

Stellt man bei der Kalibrierung Differenzen fest, die nicht in der verwendeten Pufferlösung oder der pH-Meßkette ihre Ursache haben können, empfiehlt es sich das Meßgerät zu überprüfen bzw. überprüfen zu lassen.



Mit einem Simulator kann das pH-Meter separat geprüft werden. Der Simulator ist ein Spannungsgeber, der definierte Werte liefert. Er entspricht sozusagen der Kombination von Pufferlösung und Meßkette. Damit ist ein exakter Vergleich zwischen Soll und Ist-Zustand möglich und somit eine Überprüfung des Meßgeräts. Die Simulatoren besitzen auch Funktionen zur Prüfung der Temperaturkompensation und des Widerstandswerts des Gerätes.

## Praktische Übungen

### Vorbereitung

Alle praktischen Versuche sollten in einem geeigneten Labor durchgeführt werden, da nur hier die Arbeitssicherheit gewährleistet werden kann. Dieser Hinweis gilt generell. Für Versuche zur pH-Messung sind die „Gefahren“, die auftreten allerdings bedeutend geringer als zum Beispiel bei einer CSB-Bestimmung, dennoch sollte der Umgang mit Chemikalien stets unter Beachtung allgemeiner Sicherheitshinweise geschehen.

### Sicherheitshinweise

#### Allgemeine Verhaltensregeln für den Umgang mit chemischen Substanzen

An einem Arbeitsplatz, an dem mit Chemikalien gearbeitet wird, ist man angehalten:

- die Hinweise auf den Chemikalienflaschen zu beachten
- Schutzausrüstung zu tragen (Brille, Handschuhe...)
- offene Behältnisse nie auf andere Personen zu richten
- nicht zu essen, zu trinken, zu rauchen
- eine einwandfreie Entsorgung zu ermöglichen
- verkleckerte Chemikalien ordnungsgemäß zu beseitigen
- bei auftretenden Schwierigkeiten Fachpersonal hinzuzuziehen



Mit diesen kurzen Hinweisen hoffen wir, ein erfolgreiches und unbelastetes Praktikum zu ermöglichen.

### Sicherheitsdatenblätter

Auch für Pufferlösungen existieren Sicherheitsdatenblätter. Der Anwender muß im Besitz eines solchen sein. Da die Sicherheitsdatenblätter ziemlich umfangreich sind, können sie nicht bei jeder Lieferung beigelegt werden. Sie sind allerdings beim Hersteller anzufordern.

### Folgende Geräte und Einrichtungen müssen vorhanden sein:

	Abwaschbare Tische
	Unempfindlicher Fußboden
	Abzug (zum Kochen von Aufschlüssen)
	Fließendes Wasser
	Augendusche

### Checkliste Meßplatz

	1 pH-Meter	z.B. pH 330/340, inoLab pH
	1 SenTix 41	Gelmesskette
	1 SenTix 81	Flüssigelektrolytmesskette
	TPL 4 7 10	Technische Puffer mit pH 4 7 10
	TPL 10	am Tag vorher öffnen und über Nacht stehen lassen!
	STP 2 4 7 10	DIN Puffer
	Frisches Leitungswasser	
	MG/pH	
	Magnetrührer mit Rührfisch	
	Bechergläser (3x50ml u. 1x150ml)	
	Stativ	Zum Befestigen der Meßkette
	Bechergläser	Zahl entsprechend der Teilnehmer
	Schutzbrille, Handschuhe und Kittel	
	Kugelschreiber und Block, Taschenrechner, fusselfreie Tücher	

**Pufferlösungen müssen über jeden Zweifel erhaben sein!**

Also: keine Pufferlösungen unbekannter Herkunft oder Geschichte verwenden! Im Zweifelsfall neue Packung anbrechen! (Gilt im übrigen für jeden Referenzwert: CombiCheck, Leitfähigkeit usw. Nur die Luft für die Sauerstoffmessung gibt es gratis und immer neu!)

## Praktische Übungen

### 1. Einfluß der Pufferlösung auf die Kalibrierung:

Um den Effekt des Kohlendioxids auf alkalische Pufferlösungen zu demonstrieren, sollte eine Kalibrierung mit Technischen Pufferlösungen pH 7 und pH 10, welcher mehrere Stunden geöffnet war, durchgeführt werden.

Anschließend die gleiche Kalibrierung mit einem frischen Puffer pH 10 wiederholen. Falls beim ersten Versuch eine Kalibrierung möglich war, die relevanten Werte für Offsetspannung und Steilheit vergleichen.

Schließlich sollte der pH-Wert der geöffneten pH 10 Pufferlösung bestimmt werden (anhand der zweiten Kalibrierung!)

### 2. Einfluß des Kohlendioxids auf die Messung in frischem Leitungswasser

Kohlendioxid in der Luft wirkt sich nicht nur auf Pufferlösungen sondern auch auf die Meßprobe aus; um so stärker, je sauberer die Probe ist. Für diesen Versuch wird Trinkwasser verwendet. Die Leitung sollte eine Minute aufgedreht werden, bevor die Entnahme der Meßprobe erfolgt. Die Meßkette mit Flüssigelektrolyt wird mit DIN Puffern kalibriert.

Die Probe wird in das MG/pH abgefüllt und mit dem Schraubdeckel luftdicht abgeschlossen. Während der nächsten 10 Minuten die pH-Werte im Minutenabstand aufzeichnen. Nach 10 Minuten den Schraubdeckel entfernen, einen Rührfisch hinzugeben, die Probe rühren und wieder im Minutenabstand die Werte aufzeichnen.

### 3. Meßwertstreuungen

Zur Verdeutlichung dieses Effekts sind zwei unterschiedliche Vorgehensweisen denkbar. Entweder können drei 2-Punktkalibrierung mit pH 2, 4, 7, 10 durchgeführt werden und die entsprechenden Steilheiten verglichen werden, oder es wird eine 2-Punktkalibrierung mit pH 4 und pH 7 Puffer durchgeführt und anschließend Pufferlösungen pH 2 und pH 7 gemessen. Der Effekt ist auf unterschiedliche Diffusionsspannungen bei der pH-Meßkette zurückzuführen.

### 4. Anströmempfindlichkeit

Pufferlösung pH 4 mit dest. Wasser verdünnen (1+1). Anschließend eine pH Messung im AUTOREAD-Modus in der ungerührten Probe starten und eine pH-Messung in der gerührten Probe starten. Beide Werte miteinander vergleichen.

## Literaturverzeichnis:

- [1] R. Degner, S. Leibl, pH messen: So wird's gemacht, VCH, 1995
- [2] H. Galster, pH-Messung, VCH, 1990
- [3] DIN 19260, pH-Messung; Allgemeine Begriffe, 3/71
- [4] DIN 19261, Begriffe für Meßverfahren mit Verwendung galvanischer Zellen, 3/71
- [5] DIN 19263, pH-Messung, Glaselektroden, 1/89
- [6] DIN 19264, Bezugselektroden, 12/85
- [7] DIN 19265, pH-Messung, pH-Meßzusatz, Anforderungen, 2/67
- [8] DIN 19266, pH-Messung, Referenzpufferlösungen zur Kalibrierung von pH-Meßeinrichtungen, 1/00
- [9] DIN 19268, pH-Messung von klaren, wässrigen Lösungen, 2/85