

Erläuterung und Technik der pH-Messung

Die pH-Elektrode für die Messung des pH-Wertes arbeitet nach dem potentiometrischen Messverfahren. Das Prinzip ist von einem galvanischen Element, z. B. einem Akkumulator her bekannt. In einer elektrolytischen Lösung mit hohem Ionengehalt, befinden sich dabei zwei Elektroden. Durch die unterschiedlichen Elektrodenmaterialien entsteht ein Potentialunterschied zwischen Ihnen. Ein solches Element lässt sich auch mit zwei gleichen Elektroden in verschiedenen Elektrolyten aufbauen. Damit die Elektrolytlösungen getrennt bleiben, aber trotzdem ein Ionenaustausch zwischen den Elektroden stattfinden kann, befindet sich zwischen Ihnen eine Trennwand, ein sogenanntes **Diaphragma**. Je nach Ionenkonzentration in der Elektrolytlösung stellt sich ein bestimmtes Spannungspotential an den Elektroden ein. Der pH-Wert einer Flüssigkeit wird durch die Konzentration von Wasserstoffionen bestimmt, und somit ist die Elektrodenspannung ein Maß für den pH-Wert der Lösung. Realisiert wird die Messsonde für die pH-Wert-Messung in Form einer Glaselektrode. In einem Glaszylinder befindet sich ein **Elektrolyt** (Kaliumchlorid meist eine 3-molare Lösung) mit einer Elektrode aus Silber. Dieses ist die Bezugs- oder Referenzelektrode genannt und liefert eine feste Spannung, die vom pH-Wert unabhängig ist. Am unteren Ende des Glaszylinders ist eine zweite Kammer mit einer Pufferlösung und einer Messelektrode. Über eine spezielle Glasmembran besteht eine Verbindung nach außen. Dieses Element gibt ebenfalls eine Spannung ab, die abhängig vom Ionengehalt der Messlösung ist. Wegen des hohen Isolationswiderstandes der pH-Elektrode muss das an die pH-Elektrode angeschlossene Messgerät einen sehr hochohmigen Eingang haben. ca. 10^{12} Ohm, damit das pH-Gleichspannungssignal unverfälscht hochverstärkt werden kann. Der typische Meßsondenwert beträgt 60 mV/pH. Bei neutraler Lösung (pH = 7) beträgt das Ausgangssignal einer pH-Sonde ca. 0 mV.

Elektrischer Membranglaswiderstand bei der pH-Messung

Für den Innenwiderstand einer Glas-pH-Elektrode gibt es verschiedene Begriffe, welche die gleiche Eigenschaft der pH-Messkette beschreiben. Gemeint ist der elektrische Widerstand einer Glaselektrode. Der Gesamtwiderstand einer Einstabmesskette wird hauptsächlich durch den Glas-Elektrodenanteil bestimmt. Die Messung erfolgt mit einem im Spannungsmodus betriebenen pH-Meter. Der Membranglaswiderstand einer bestimmten Glaselektrode ist keine statische Größe, sondern er ändert sich im Laufe der Zeit und in Abhängigkeit der Einsatz- und Lagerbedingungen. Der Membranglaswiderstand einer neuen Glaselektrode ändert sich auch, wenn Sie ungenutzt unter optimalen Bedingungen gelagert wird. Der Membranglaswiderstand wird im Laufe der Zeit durch Alterung des Membranglases immer höher.

Überführung

Die Überführung ist die Kontaktstelle zwischen zwei Lösungen. Die können bei einer pH-Elektrode die Referenzelektrolyt- und die Messlösung sein. Je nach Bauart können mehrere Diaphragmen, ein Spalt oder eine Kapillare diesen Kontakt zwischen den Lösungen herstellen. Die elektrische Verbindung zwischen den Lösungen muss einen möglichst geringen Widerstand haben. Bei einem zu hohen Widerstand, z. B. aufgrund von Verschmutzungen, ist das Signal derart instabil, dass eine Messung nicht mehr möglich ist.

Erläuterung und Technik der pH-Messung

Membrangläser

Der pH-sensitive Teil einer pH-Elektrode wird aus einem besonderen Glas hergestellt, dem sogenannten Membranglas. Das Membranglas wird im einfachsten Fall zu einer Glasgugel aufgeblasen. Andere Membranglasformen sind Kegel-, Kuppen-, Einstich- oder Flachmembran.

Keramikdiaphragma

Keramikdiaphragmen bestehen aus einem etwa 1 mm dicken, porösen Keramikstift, der in die Bezugs- oder Einstabmesskette eingeschmolzen wird. Die Elektroden haben nur einen sehr geringen Ausfluss an Elektrolyt. Ein Nachteil der Keramikdiaphragmen ist, dass sie anfällig für Verunreinigungen sind. Keramikdiaphragmen eignen sich daher nur für klare, wässrige Medien, wie z. Bsp. Schwimmbadwasser.

Kunststoffdiaphragma

Dieses Diaphragma wird in stark verschmutzten Medien eingesetzt. Am meisten wird hierbei ein Ringdiaphragma aus Teflon verwendet. Aufgrund der glatten Oberfläche können hier keine Schmutzpartikel haften bleiben. Als Bezugselektrolyt eignet sich besonders KCL-Gel. Elektroden mit Teflon-Diaphragma eignen sich daher besonders für Anwendungen in stark verschmutzten Medien (Abwasserbehandlung) sulfidhaltigen Medien oder in lackhaltigen Abwässern.

Teflon-Ringdiaphragma

kommt in Elektroden zum Einsatz, die in sehr stark verschmutzten Medien eingesetzt werden. Durch die selbstreinigende Wirkung des Teflonmaterials und die große ringförmige Fläche eignet sich diese pH-Elektrode insbesondere auch bei fett- und ölhaltigen Medien.

Spaltdiaphragma

Die Messung von pH-Werten in elektrolytarmen, schwach gepufferten Wässern (Leitfähigkeit bis ca. 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$) stellt an die pH-Elektrode höchste Anforderungen. Das Problem hierbei ist, dass ein Bereich mit hoher Ionenstärke (Elektrolytfüllung der Elektrode) von einem Bereich geringer Ionenstärke (Messlösung) durch ein Diaphragma getrennt wird und dass zwischen Diaphragma und Glasmembran ein sehr hoher Widerstand herrscht. Zur Erzielung exakter Ergebnisse werden deshalb Schliffdiaphragmen eingesetzt. Das Schliffdiaphragma ist das bekannteste Spaltdiaphragma. Der Elektrolyt tritt hier durch eine Bohrung in den Schliffkern zwischen Schlifffläche. Im Allgemeinen werden diese Elektroden mit flüssig-KCL als Bezugselektrolyt betrieben. Die Rauigkeit der Flächen sorgt für den Kontakt zwischen Bezugselektrolyt und der Messlösung.

Offenes Diaphragma

Das offene Diaphragma bietet einen direkten Kontakt zwischen Elektrolyt und der Messprobe. Es wird verwendet bei Elektroden mit Gel- oder Festelektrolyt oder bei Elektroden mit geringem bzw. ohne Austritt von Elektrolyt. Elektroden mit offenem Diaphragma eignen sich insbesondere für Messungen in Milchprodukten und Lebensmitteln.

Erläuterung und Technik der pH-Messung

PTFE-Diaphragma

Es mindert das Verstopfungsrisiko, pH-Elektroden mit PTFE-Diaphragma eignen sich bestens bei Proben mit gelösten Feststoffen, Titrationsen sowie Messungen in Wein und Most.

Lochdiaphragma

Das offene Diaphragma bietet einen direkten Kontakt zwischen Elektrolyt und der Messprobe. Es wird verwendet bei Elektroden mit Gel- oder Festelektrolyt oder bei Elektroden mit geringem bzw. ohne Austritt von Elektrolyt. Elektroden mit offenem Diaphragma eignen sich insbesondere für Messungen in Milchprodukten und Lebensmitteln. Bei diesen pH-Elektroden mit ist die Viskosität so hoch, dass ein Diaphragma nicht notwendig ist, es genügt ein kleines Loch im Schaft der Referenzelektrode, um Kontakt zwischen Mess- und Referenzlösung herzustellen. Der Vorteil gegenüber anderen Arten der Überführung ist eine relativ große Kontaktfläche und eine entsprechende geringe Empfindlichkeit gegenüber Verschmutzungen. Dadurch kann die pH-Elektrode CPS91 in Emulsionen, Suspensionen und Fällungsreaktionen eingesetzt werden, in denen das Diaphragma normalerweise in kurzer Zeit blockiert wäre.

Hochohmigkeit

Glas ist ein schlechter elektrischer Leiter, d. h. der Widerstand ist sehr hoch. Die elektrische Ladung auf dem Membranglas ist sehr gering. Für die Messung bedeutet das, das pH-Meter und alle elektrischen Verbindungen müssen einen sehr hohen Widerstand 10^{12} Ohm aufweisen. Jeder Kurzschluss (z. B. Feuchtigkeit, falsche Kabel) verursacht Messfehler und kann die Messkette schädigen. Der Abstand zwischen der Messkette und dem Messumformer sollte so gering wie möglich sein. Im einfachsten Fall genügt ein einfacher Zweidraht-Messumformer nahe der Messstelle.

Die elektrische Verbindung zur Messlösung kann z. B. ein für den Elektrolyten durchlässiges Diaphragma herstellen. Elektrolytionen gelangen über das Diaphragma in die Messlösung und sorgen damit für den Ladungstransport. Je durchlässiger ein Diaphragma ist, desto zuverlässiger funktioniert der Ladungstransport und um so stabiler ist das Potenzial der Bezugelektrode. Der erhöhte Elektrolytverbrauch vermindert allerdings auch die Standzeit des Elektrolyten.

Kalibrierung der pH-Elektrode

Mit einer 2-Punkt-Kalibrierung wird das PH-Messgerät sowohl auf den Nullpunkt wie auch auf die Steilheit der Elektrode geeicht. Um jede Abweichung von den Idealwerten zu kompensieren, muss man eine Kalibrierung auf den Nullpunkt und Steilheit durchführen. Eine Pufferlösung mit dem pH-Wert 7,0 stimmt mit dem Nullpunkt der meisten Glaselektroden überein und ist speziell für die Nullpunkt-Kalibrierung geeignet. Bei Pufferlösungen von pH 4 und 10 ist es in den meisten Fällen empfehlenswert, die Steilheit zu justieren.

Einpunktkalibrierung

Die Einpunktkalibrierung ist das optimale Verfahren für Anwendungen, bei denen eine Vergleichsmessung mit einem Handgerät einfach möglich ist. Für dieses Verfahren wird der pH-Wert des Messmediums möglichst nahe der Messstelle des Messumformers mit einer kalibrierten Handmesseinrichtung gemessen. Der vom Messumformer angezeigte Wert wird einfach durch Justieren des Kettennullpunktes auf den Wert der Handmesseinrichtung eingestellt.

Erläuterung und Technik der pH-Messung

Zweipunktkalibrierung

Die Zweipunktkalibrierung ist das gängige Kalibrierverfahren für die pH-Messung. Zum Kalibrieren dienen zwei Pufferlösungen, z. B. mit den pH-Werten $\text{pH} = 7$ und $\text{pH} = 4$. Obwohl Mikroprozessorgeräte eine beliebige Reihenfolge der Pufferlösungen zulassen, ist es sinnvoll, mit der neutralen Lösung $\text{pH} = 7$ zu beginnen.

Lagerung

Für die Aufbewahrung der Elektrode während eines längeren Zeitraums (d.h. mehrere Wochen oder Monate) stellt sich die Frage, ob sie trocken oder feucht gelagert werden soll. Der Vorteil der Feuchtlagerung besteht darin, dass die Elektrode sofort wieder verwendet werden kann, wohin gegen eine trocken gelagerte Elektrode vor Verwendung mehrere Stunden gewässert werden muss. Zur Aufbewahrung der Elektrode wird die Schutzkappe mit 3-molarer KCl-Lösung gefüllt und vorsichtig auf die Elektrodenspitze gesteckt.

Alterung

pH-Elektroden befinden sich nie im absolutem chemischen Gleichgewicht mit dem Messmedium. Der Glassensor einer pH-Elektrode wird permanent und langsam "angegriffen". Die Alterung der pH-Elektrode äußert sich in einer immer länger werdenden Ansprechzeit, einer Veränderung der Steilheit und einer Verschiebung des Nullpunktes. Die Verschiebung des Nullpunktes kann durch eine regelmäßige Kalibrierung leicht kompensiert werden. Da die Elektrodenalterung von vielen Faktoren abhängt, kann eine genaue Lebensdauer nicht bestimmt werden.

Reinigung

Durch regelmäßige Reinigung der Elektrode kann deren Lebensdauer erhöht werden. Die pH-Elektrode sollte gereinigt werden bei niedriger Steilheit (Diaphragma verstopft), bei langer Ansprechzeit und bei Verschiebung des Nullpunktes. Um gute Messergebnisse zu garantieren, ist darauf zu achten, dass der Teil der pH-Elektrode in dem sich das Diaphragma befindet möglichst sauber bleibt.

Ansprechzeit

Die ist die Zeit, die benötigt wird, um ein stabiles Elektrodenpotential zu erhalten, wenn die Lösung in eine andere mit unterschiedlicher Konzentration oder Temperatur gebracht wird. Die Ansprechzeit hängt vom Elektrodentyp, der Messlösung, davon in welchem Ausmaß und in welche Richtung sich die Konzentration bzw. Temperatur verändert.

Automatische Temperaturkompensation (ATC)

Automatischer Ausgleich der pH-Anzeige bezüglich der Abweichung der Elektrodensteilheit, wenn sich die Temperatur ändert.

Interferenz

Alles, abgesehen von Ionen, die gemessen werden, was das Potential der Messelektrode verändert.

Alle Rechte vorbehalten. Copyright 2000-2013 Peter Bock