

Ionenselektive Elektroden (ISE)



Handbuch

8.109.8042DE / v5 / 2023-10-09



Metrohm AG
CH-9100 Herisau
Schweiz
+41 71 353 85 85
info@metrohm.com
www.metrohm.com

Ionenselektive Elektroden (ISE)

Handbuch

Technical Communication
Metrohm AG
CH-9100 Herisau

Diese Dokumentation ist urheberrechtlich geschützt. Alle Rechte vorbehalten.

Diese Dokumentation wurde mit grösster Sorgfalt erstellt. Dennoch sind Fehler nicht vollständig auszuschliessen. Bitte richten Sie diesbezügliche Hinweise an die obenstehende Adresse.

Haftungsausschluss

Von der Gewährleistung ausdrücklich ausgeschlossen sind Mängel, die auf Umstände zurückgehen, die nicht von Metrohm zu verantworten sind, wie unsachgemässe Lagerung, unsachgemässer Gebrauch etc. Eigenmächtige Veränderungen am Produkt (z. B. Umbauten oder Anbauten) schliessen jegliche Haftung des Herstellers für daraus resultierende Schäden und deren Folgen aus. Anleitungen und Hinweise in der Produktdokumentation der Metrohm sind strikt zu befolgen. Andernfalls ist die Haftung von Metrohm ausgeschlossen.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Allgemeines	1
1.2	Aufbau der ionenselektiven Elektroden (ISE)	1
1.2.1	Elektroden mit Kristallmembran	1
1.2.2	Elektroden mit Polymermembran	1
1.3	Referenzelektroden	2
2	Messen	3
2.1	Elektroden vorbereiten	3
2.1.1	Kristallmembranelektroden	3
2.1.2	Polymermembranelektroden	4
2.1.3	Glasmembranelektroden	4
2.2	Titration	5
2.3	Direktmessung mit Kalibrierung	5
2.4	Standardaddition/Standardsubtraktion	6
2.5	Elektrode reinigen	6
2.6	ISA/TISAB-Lösungen	7
3	Elektroden aufbewahren	9
4	Problembehandlung	10
4.1	Probleme mit der Referenzelektrode	10
4.2	Probleme mit der ionenselektiven Kristallmembranelek- trode	10
4.3	Probleme mit der ionenselektiven Polymermembran- elektrode	11
4.4	Applikative Probleme	11
4.5	Elektrode prüfen	11
4.6	Störionen	12
5	Technische Daten	14
5.1	Messdaten	14
5.2	Lebensdauer der Polymermembranelektroden	15
	Glossar	16
	Index	19

1 Einleitung

1.1 Allgemeines

Sofort nach Erhalt die Lieferung kontrollieren:

- Lieferung anhand des Lieferscheins auf Vollständigkeit prüfen.
- Produkt auf Schäden prüfen.
- Falls die Lieferung unvollständig oder beschädigt ist, den regionalen Metrohm-Vertreter kontaktieren.



HINWEIS

Mangelhafte Sensoren müssen innerhalb von zwei Monaten (vom Tag der Lieferung an gerechnet) zur Garantieabklärung eingesandt werden.

Falls der Defekt nachweisbar auf einem Materialfehler oder Herstellungsfehler beruht, wird die Elektrode kostenlos ersetzt. Die Transportkosten gehen zu Lasten des Käufers.

1.2 Aufbau der ionenselektiven Elektroden (ISE)

1.2.1 Elektroden mit Kristallmembran

Beispiele: Cu^{2+} -Kristallmembranelektroden, F^- -Kristallmembranelektroden



1 Schutzkappe

Zum Abschrauben und Elektrodenkabel aufschrauben

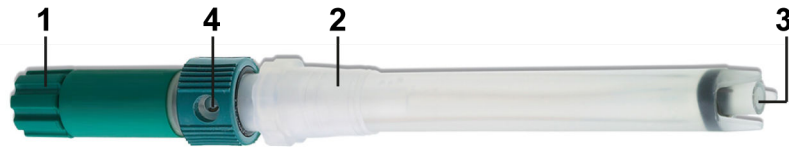
2 Schliffhülse NS 14/15, verschiebbar

Schliffhülse, für Probenwechsleranwendungen ganz an den oberen Anschlag schieben

3 Sensorfläche

1.2.2 Elektroden mit Polymermembran

Beispiele: K^+ -Polymermembranelektroden, Ca^{2+} -Polymermembranelektroden

**1 Schutzkappe**

Zum Abschrauben und Elektrodenkabel aufschrauben

2 Schliffhülse NS 14/15, verschiebbar

Schliffhülse, für Probenwechsleranwendungen ganz an den oberen Anschlag schieben

3 Sensorfläche**4 Einfüllöffnung**

Zum Einfüllen der Elektrolytlösung

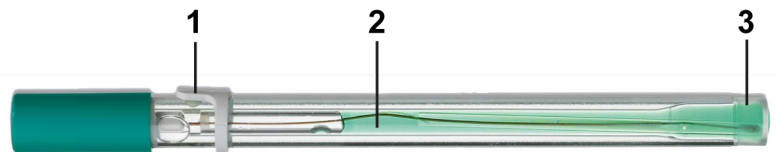
1.3 Referenzelektroden

Für das Messen mit kombinierten ionenselektiven Elektroden ist das Referenzsystem im Elektrodenkörper integriert, für ionenselektive Elektroden ohne integriertes Referenzsystem wird eine separate Referenzelektrode benötigt.

Als externe Referenzelektrode empfiehlt Metrohm die LL ISE Reference 6.0750.100. Dank ihres Festschliffdiaphragmas ist die LL ISE Reference unempfindlich gegen Verschmutzung und zeigt rauscharme Messsignale. Die LL ISE Reference enthält $c(\text{KCl}) = 3 \text{ mol/L}$ als Referenz- und Zwischenelektrolyt.

Falls K^+ oder Cl^- stören (z. B. weil es das Mess-Ion ist oder wegen Quersensitivität), muss die LL ISE Reference mit einem passenden Zwischenelektrolyten gefüllt werden, z. B. KNO_3 , NaCl oder NH_4Cl .

Der Sensor benötigt nach dem Elektrolytwechsel Zeit, bis das System wieder stabilisiert ist.

**1 Einfüllöffnung**

Zum Einfüllen des Zwischenelektrolyten, z. B. $c(\text{KCl}) = 3 \text{ mol/L}$. Wöchentlich nachfüllen und von Zeit zu Zeit ersetzen

2 Referenzsystem

Ag/AgCl mit KCl -Gel

3 Schliffdiaphragma

2 Messen



VORSICHT

- Die Sensorfläche nicht mit den Fingern berühren.
- Die Elektrode nicht in destilliertem Wasser stehen lassen.
- Die Elektrode nach dem Spülen nicht trocken reiben.
- Polymermembranelektroden (z. B. Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , NO_3^-) nicht mit organischen Lösungsmitteln in Kontakt bringen.
Kristallmembranelektroden können kurzfristig in organischen Lösungsmitteln (Aceton, Methanol, Benzol) eingesetzt werden.
- Die Cu-Elektrode vor direkter Sonneneinstrahlung schützen und nicht bei stark wechselnden Lichtverhältnissen einsetzen (die Elektrode ist lichtempfindlich).
- Die Pb-Elektrode darf nicht in Lösungen verwendet werden, die Acetat enthalten (Interferenzen mit dem Membranmaterial).

2.1 Elektroden vorbereiten

Die ionenselektive Elektrode muss in folgenden Fällen vorbereitet werden:

- Vor dem erstmaligen Gebrauch
- nach längeren Pausen
- zwischen Fällungstitationen

2.1.1 Kristallmembranelektroden

F⁻-Elektroden

Die Sensorfläche mit einem stark alkalischen Reinigungsmittel wie z. B. Deconex universal oder auch Zahnpasta reinigen.

Nicht mit dem Polierset polieren!

Alle anderen Kristallmembranelektroden (Elektroden 6.0502.XXX: Ag^+ , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , S^{2-})

Mit dem Polierset 6.2802.000 polieren. Pulver auf die Polierunterlage bringen, befeuchten und die Sensorfläche mit leichtem Druck polieren.



HINWEIS

Ein Polierset darf jeweils nur für einen ISE-Typ verwendet werden. Falls verschiedene ionenselektive Elektroden poliert werden müssen, für jeden ISE-Typ ein eigenes Polierset reservieren.

2.1.2 Polymermembranelektroden

Separate Polymermembranelektrode
(z. B. Na^+ , Ca^{2+})

Die Elektrode mit destilliertem Wasser spülen.

Kombinierte Polymermembranelektrode

Die kombinierte ionenselektive Elektrode (ISE) ist in den meisten Proben direkt einsatzbereit und braucht keine spezielle Vorbereitung.

Kombinierte Polymermembranelektrode
 Ca^{2+}

Die Elektrode wird mit $c(\text{NH}_4\text{NO}_3) = 1 \text{ mol/L}$ (6.2327.000) als Referenzelektrolyt ausgeliefert. Dieser Referenzelektrolyt enthält kein Chlorid, das bei Anwendungen mit parallelen Chloridtitrationen stören könnte.

Nach Bedarf, z. B. für direktpotentiometrische Messungen, kann auch $c(\text{KCl}) = 3 \text{ mol/L}$ als Referenzelektrolyt verwendet werden. Metrohm empfiehlt, bei einer einmal mit $c(\text{KCl}) = 3 \text{ mol/L}$ als Referenzelektrolyt befüllten ISE nicht mehr zu $c(\text{NH}_4\text{NO}_3) = 1 \text{ mol/L}$ zurück zu wechseln, da Spuren von Chlorid zu Mischpotentialen führen können.

Kombinierte Polymermembranelektrode
 NO_3^-

Die Elektrode enthält $c(\text{KCl}) = 3 \text{ mol/L}$ (6.2308.020) als Referenzelektrolyt.

Kombinierte Polymermembranelektrode K^+

Die Elektrode enthält $c(\text{CH}_3\text{COOLi}) = 1 \text{ mol/L}$ (6.2328.000) als Referenzelektrolyt.

2.1.3 Glasmembranelektroden

Na^+ -Elektrode 6.0501.100: Einige Stunden in $c(\text{NaCl}) = 1 \text{ mol/L}$ stellen.

2.2 Titration

Ionenselektive Elektroden eignen sich gut für potentiometrische Titratio-
nen. Die resultierenden Titrationskurven sind in der Regel S-förmig und
können in automatisierten Titrationssystemen gut ausgewertet werden.

Applikationstipps für das Arbeiten mit ionenselektiven Elektroden unter
www.metrohm.com.

2.3 Direktmessung mit Kalibrierung

Anhand einer Kalibrierkurve wird die Ionenaktivität der Probe interpoliert.
Die Kalibrierkurve mit Standardlösungen erstellen. Die zu erwartende
Ionenaktivität der Probe sollte im mittleren Konzentrationsbereich der
Standardlösungen liegen.

Da normalerweise die Konzentration eines Ions bestimmt werden soll (und
nicht seine Ionenaktivität), mit einer fixierten Ionenstärke arbeiten. Die
Ionenstärke wird in einer ISA-Lösung (Ionic Strength Adjuster) oder einer
TISAB-Lösung (Total Ionic Strength Adjustment Buffer) gemessen. ISA/
TISAB-Lösungen haben eine hohe Ionenstärke, so dass die unterschiedli-
chen Beiträge des Mess-Ions zur Ionenstärke vernachlässigbar sind. Die
TISAB-Lösung puffert ausserdem gleichzeitig den pH-Wert.



HINWEIS

Proben und Kalibrierstandards mit identischen Messbedingungen mes-
sen. Die Temperatur der Standard- und Probenlösungen sollte möglichst
gleich sein und während des Messens soll die Temperatur möglichst
wenig variieren.

- Um verlässliche Ergebnisse zu erhalten, periodisch (z. B. täglich) eine
Kontrollmessung mit einem Kalibrierstandard durchführen.
- Falls eine nicht tolerierbare Abweichung festgestellt wird, eine neue
Kalibrierkurve erstellen.

2.6 ISA/TISAB-Lösungen

In der folgenden Tabelle sind Beispiele möglicher ISA/TISAB-Lösungen angegeben:

Mess-Ion	ISA/TISAB	Für 100 mL Lösung	Bemerkungen
Ag ⁺	KNO ₃ 1 mol/L	10.11 g	
Br ⁻	KNO ₃ 1 mol/L	10.11 g	
	oder NaNO ₃ 2 mol/L	17.00 g	
Ca ²⁺	KCl 1 mol/L	7.46 g	
Cl ⁻	KNO ₃ 1 mol/L	10.11 g	
	oder KNO ₃	5.06 g	
	Ammoniumacetat	3.85 g	
	Eisessig	2.8 mL	
	oder NaNO ₃ 2 mol/L	17.00 g	
CN ⁻	NaOH 0.1 mol/L	0.40 g	S ²⁻ stört.
Cu ²⁺	KNO ₃ 1 mol/L	10.11 g	
F ⁻	NaCl	5.84 g	Mit c(NaOH) = 8 mol/L auf pH 5.5 einstellen (AB-082).
	Eisessig	5.75 mL	
	Trans-1,2-Diaminocyclohexan- N,N,N',N'-tetraessigsäure Mono- hydrat (CDTA, Complexon IV)	0.45 g	
I ⁻	KNO ₃ 1 mol/L	10.11 g	
	oder NaNO ₃ 2 mol/L	17.00 g	
K ⁺	NaCl 0.1 ... 1 mol/L	0.584 ... 5.844 g	AB-134
Na ⁺ (G)	Tris(hydroxymethyl)aminomethan [(HOH ₂ C) ₃ CNH ₂] 1 mol/L	12.11 g	Mit HNO ₃ auf pH 8 bis pH 10 einstellen (AB-083).
	oder Triethanolamin	7.50 mL	



Mess-Ion	ISA/TISAB	Für 100 mL Lösung	Bemerkungen
Na ⁺ (P)	CaCl ₂ 1 mol/L	14.70 g CaCl ₂ ·2 H ₂ O	AB-083
NO ₃ ⁻	[(NH ₄) ₂ SO ₄] 1 mol/L oder [Al ₂ (SO ₄) ₃] 0.1 mol/L	13.21 g 3.42 g	
Pb ²⁺	NaClO ₄ ·H ₂ O 1 mol/L	14.05 g	Bei tiefen Pb ²⁺ -Konz. auf pH 5 bis pH 9 einstellen
S ²⁻	NaOH 2 mol/L	8.00 g	pH ≥ 13

Verwendete Abkürzungen:

AB: Metrohm Application Bulletin

Na⁺ (G): Glasmembranelektrode

Na⁺ (P): Polymermembranelektrode

3 Elektroden aufbewahren

Elektrode	Typ	Aufbewahrung	
		Für kürzere Zeit	Für längere Zeit
Ag ⁺	K	trocken	trocken, mit Schutzkappe
Br ⁻	K	KBr 0.1 mol/L	trocken, mit Schutzkappe
Ca ²⁺	P	CaCl ₂ 0.01 mol/L	trocken, im Aufbewahrungsggefäß*)
Cl ⁻	K	NaCl 0.1 mol/L	trocken, mit Schutzkappe
CN ⁻	K	trocken, mit Schutzkappe	trocken, mit Schutzkappe
Cu ²⁺	K	Cu(NO ₃) ₂ 0.1 mol/L	trocken, mit Schutzkappe
F ⁻ (separat)	K	NaF 0.1 mol/L	trocken, mit Schutzkappe
F ⁻ (kombiniert)	K	NaF 0.1 mol/L	Referenzelektrolyt, KCl 3 mol/L
I ⁻	K	KI 0.1 mol/L	trocken, mit Schutzkappe
K ⁺	P	KCl 0.1 mol/L	trocken, im Aufbewahrungsggefäß*)
Na ⁺ (G)	G	NaCl 0.1 mol/L	trocken, im Aufbewahrungsggefäß
Na ⁺ (P)	P	trocken	trocken, im Aufbewahrungsggefäß
NO ₃ ⁻	P	KNO ₃ 0.01 mol/L	trocken, im Aufbewahrungsggefäß*)
Pb ²⁺	K	trocken	trocken, mit Schutzkappe
S ²⁻	K	trocken	trocken, mit Schutzkappe

*) Etwas Restfeuchtigkeit (deionisiertes Wasser) an der Elektrode hilft, die Referenzelektrode einsetzfähig zu halten.

Verwendete Abkürzungen:

G: Glasmembranelektrode

K: Kristallmembranelektrode

P: Polymermembranelektrode

4.3 Probleme mit der ionenselektiven Polymermembranelektrode

- Die kombinierte Elektrode darf nicht in Referenzelektrolyt aufbewahrt werden, da dies zum schnellen Auslaugen des Ionophors führt.
- Keine organischen Lösungsmittel verwenden.
- Andere Komponenten, welche die Sensoroberfläche zerstören können, müssen aus der Probe eliminiert werden.
- Elektrodengifte eliminieren oder maskieren (*siehe Kapitel 4.6, Seite 12*).
- Ist das Elektrodenkabel richtig aufgeschraubt und eingesteckt?
- Ist das Elektrodenkabel defekt?
- Evtl. ist die Sensorfläche zerstört. Neue Elektrode verwenden.
- Evtl. ist die Elektrode zu alt (Ionophor ist ausgelaugt). Neue Elektrode verwenden.

4.4 Applikative Probleme

- Wurde der Sensor lange genug konditioniert?
- Wurde gewartet bis das Messsignal stabil ist, bevor die Werte abgelesen werden?
- Sind die ISA/TISAB-Lösungen frisch?

4.5 Elektrode prüfen

1 $c(\text{Mess-Ion}) = 10^{-4}$ mol/L Standardlösung messen und Potential notieren.

2 $c(\text{Mess-Ion}) = 10^{-3}$ mol/L Standardlösung messen und Potential notieren.

3 Die Potentialänderung aus den 2 zuvor gemessenen Potentialen berechnen:

Für monovalentes Ion muss dieser Wert min. 47.3 mV bei 25 °C sein (80 % der theoretischen Steigung)

Für divalentes Ion muss dieser Wert min. 23.7 mV bei 25 °C sein (80 % der theoretischen Steigung)

Falls der entsprechende Wert nicht erreicht wird, muss die Elektrode ausgetauscht werden.

4.6 Störionen

In der nachfolgenden Tabelle sind die Konzentrationen der Störionen in mol/L angegeben, die in einer Lösung mit $c(\text{Mess-Ion}) = 10^{-3}$ mol/L einen Analysenfehler von ca. 10 % erzeugen.

Mess-Ion	Störeinflüsse
Ag ⁺ (K)	Hg ²⁺ muss abwesend sein. Proteine sollten ebenfalls abwesend sein.
Br ⁻ (K)	Hg ²⁺ muss abwesend sein. $c(\text{OH}^-) < 0.19$; $c(\text{Cl}^-) < 2.7 \cdot 10^{-2}$; $c(\text{I}^-) < 2.2 \cdot 10^{-5}$; $c(\text{S}^{2-}) < 3 \cdot 10^{-7}$; $c(\text{CN}^-) < 2.7 \cdot 10^{-4}$; $c(\text{NH}_4^+) < 0.65$; $c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) < 3.1 \cdot 10^{-5}$
Ca ²⁺ (P)	$c(\text{Na}^+) < 0.24$; $c(\text{K}^+) < 0.4$; $c(\text{Mg}^{2+}) < 18$; $c(\text{H}^+) < 0.12$; $c(\text{OH}^-) < 0.11$; $c(\text{Cu}^{2+}) < 8 \cdot 10^{-2}$; $c(\text{Pb}^{2+}) < 3.5 \cdot 10^{-2}$; $c(\text{Zn}^{2+}) < 0.22$; $c(\text{Fe}^{2+}) < 0.45$
Cl ⁻ (K)	Hg ²⁺ muss abwesend sein. $c(\text{I}^-) < 5.9 \cdot 10^{-5}$; $c(\text{Br}^-) < 2.6 \cdot 10^{-5}$; $c(\text{CN}^-) < 3.4 \cdot 10^{-5}$; $c(\text{OH}^-) < 1.2 \cdot 10^{-2}$; $c(\text{S}^{2-}) < 1.3 \cdot 10^{-5}$; $c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) < 7.6 \cdot 10^{-6}$; $c(\text{NO}_3^-) < 3.8 \cdot 10^{-2}$
CN ⁻ (K)	S ²⁻ - und Ag ⁺ -komplexierende Substanzen müssen abwesend sein. $c(\text{I}^-) < 3.2 \cdot 10^{-5}$; $c(\text{Br}^-) < 3.9 \cdot 10^{-2}$; $c(\text{Cl}^-) < 3$; $c(\text{OH}^-) < 0.44$; $c(\text{NO}_3^-) < 23$
Cu ²⁺ (K)	Ag ⁺ , Hg ²⁺ und S ²⁻ müssen abwesend sein. Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , Fe ³⁺ und Cd ²⁺ stören, falls deren Konzentration grösser ist als die Konzentration des Mess-Ions.
F ⁻ (K)	$c(\text{OH}^-) < 10^{-4}$
I ⁻ (K)	Hg ²⁺ muss abwesend sein. $c(\text{Br}^-) < 0.17$; $c(\text{Cl}^-) < 8.6$; $c(\text{CN}^-) < 1.9 \cdot 10^{-3}$; $c(\text{S}^{2-}) < 2.9 \cdot 10^{-6}$; $c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) < 6.0 \cdot 10^{-3}$; $c(\text{NO}_3^-) < 350$
K ⁺ (P)	$c(\text{Na}^+) < 3.8$; $c(\text{Cs}^+) < 3.7 \cdot 10^{-2}$; $c(\text{Li}^+) < 12$; $c(\text{TRIS}) < 24$; $c(\text{H}^+) < 13$; $c(\text{OH}^-) < 26$; $c(\text{NH}_4^+) < 3.8 \cdot 10^{-3}$
Na ⁺ (G)	$c(\text{H}^+) < 4.1 \cdot 10^{-6}$; $c(\text{Rb}^+) < 6.5 \cdot 10^{-3}$; $c(\text{NH}_4^+) < 1.1 \cdot 10^{-2}$; $c(\text{K}^+) < 1.9 \cdot 10^{-2}$; $c(\text{Li}^+) < 9.4 \cdot 10^{-3}$; $c(\text{Ag}^+) < 1.5 \cdot 10^{-6}$
Na ⁺ (P)	SCN ⁻ und organische, lipophile Ionen (z. B. Acetat) müssen abwesend sein. $c(\text{K}^+) < 2.6 \cdot 10^{-2}$; $c(\text{Ca}^{2+}) < 1.4 \cdot 10^3$; $c(\text{Li}^+) < 0.36$; $c(\text{Mg}^{2+}) < 6.1 \cdot 10^3$; $c(\text{H}^+) < 1.1$; $c(\text{NH}_4^+) < 1.6$
NO ₃ ⁻ (P)	$c(\text{Cl}^-) < 2 \cdot 10^{-2}$; $c(\text{Br}^-) < 6.8 \cdot 10^{-4}$; $c(\text{F}^-) < 6.2$; $c(\text{NO}_2^-) < 1.5 \cdot 10^{-3}$; $c(\text{SO}_4^{2-}) < 1.8$; $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) < 1.1$; $c(\text{H}^+) < 2 \cdot 10^{-2}$; $c(\text{OH}^-) < 0.3$

Mess- Ion	Störeinflüsse
Pb^{2+} (K)	Ag^+ , Hg^{2+} und Cu^{2+} müssen abwesend sein. Fe^{3+} und Cd^{2+} stören, falls deren Konzentration grösser ist als die Konzentration des Mess-Ions.
S^{2-} (K)	Hg^{2+} muss abwesend sein. Proteine sollten ebenfalls abwesend sein.

Verwendete Abkürzungen:

(G): Glasmembranelektrode

(P): Polymermembranelektrode

(K): Kristallmembranelektrode

5 Technische Daten

5.1 Messdaten

Elektrode	Messbereich [mol/L]	Reproduzierbarkeit	pH-Bereich	Temperaturbereich [°C]	Membranwiderstand [MΩ]	Referenzwiderstand [kΩ]
Ag ⁺	1·10 ⁻⁷ ... 1	±2 %	2 ... 8	0 ... 80	≤ 1	–
Br ⁻	1·10 ⁻⁶ ... 1	±2 %	0 ... 14	0 ... 50	≤ 0.1	–
Ca ²⁺ (separat)	5·10 ⁻⁷ ... 1	±4 %	2 ... 12	0 ... 40	1 ... 6	–
Ca ²⁺ (kombiniert)	5·10 ⁻⁷ ... 1	±4 %	2 ... 12	0 ... 40	1 ... 6	< 10
Cl ⁻	1·10 ⁻⁵ ... 1	±2 %	0 ... 14	0 ... 50	≤ 0.1	–
CN ⁻	8·10 ⁻⁶ ... 10 ⁻²	±2 %	10 ... 14 * ¹	0 ... 80	≤ 0.1	–
Cu ²⁺	1·10 ⁻⁸ ... 10 ⁻¹	±4 %	2 ... 12 * ²	0 ... 80	≤ 1	–
F ⁻ (separat)	1·10 ⁻⁶ ... sat.	±2 %	5 ... 7	0 ... 80	0.15 ... 0.2	–
F ⁻ (kombiniert)	1·10 ⁻⁶ ... sat.	±2 %	5 ... 7	0 ... 40	0.1 ... 0.2	5
I ⁻	5·10 ⁻⁸ ... 1	±2 %	0 ... 14	0 ... 50	≤ 0.1	–
K ⁺	1·10 ⁻⁷ ... 1	±2 %	2.5 ... 11	0 ... 40	10 ... 20	< 10
Na ⁺ (G)	1·10 ⁻⁵ ... 1	±2 %	5 ... 9	0 ... 80	≤ 300	–
Na ⁺ (P)	5·10 ⁻⁶ ... 1	±2 %	2 ... 12	0 ... 40	3 ... 20	–
NO ₃ ⁻	1·10 ⁻⁶ ... 1	±2 %	2.5 ... 11	0 ... 40	1 ... 8	< 10
Pb ²⁺	1·10 ⁻⁶ ... 10 ⁻¹	±4 %	4 ... 7	0 ... 80	≤ 1	–
S ²⁻	1·10 ⁻⁷ ... 1	±2 %	2 ... 12	0 ... 80	≤ 1	–

Verwendete Abkürzungen:

G: Glasmembranelektrode

K: Kristallmembranelektrode

P: Polymermembranelektrode

*1: bei pH < 10 liegt HCN vor

*2: empfohlen pH ≤ 6

5.2 Lebensdauer der Polymermembranelektroden

Die Lebensdauer der Elektrode ist beschränkt. Die mittlere Einsatzdauer bei normalem Laborgebrauch beträgt ca. ein halbes Jahr. Dieser Wert ist stark abhängig von der verwendeten Applikation und der Wartung der Elektrode.

Die Lebensdauer nimmt auch ab, falls die Elektrode nicht zum Einsatz kommt, also nur aufbewahrt wird.

Massnahmen zur Verminderung der Abnahme der Lebensdauer:

- Elektroden nicht auf Vorrat kaufen.
- Elektroden nicht längere Zeit unbenutzt aufbewahren.
- Anleitung zu Aufbewahrung: *(siehe Kapitel 3, Seite 9)*



HINWEIS

Metrohm empfiehlt, aufbewahrte Elektroden regelmässig zu prüfen:
(siehe Kapitel 4.5, Seite 11)

Glossar

Ag/AgCl-Referenzsystem

Das Referenzsystem besteht aus Silber, Silberchlorid und einer KCl-Lösung, in der Regel $c(\text{KCl}) = 3 \text{ mol/L}$.

Aktivitätskoeffizient

Der Aktivitätskoeffizient γ_i dient als Mass für das nicht-ideale Verhalten einer Lösung. Er kann näherungsweise berechnet werden und gilt bis gegen $c < 0.1 \text{ mol/L}$. Der Aktivitätskoeffizient ist abhängig vom Lösungsmittel, der Temperatur, der Ionenstärke und der effektiven Grösse des hydratisierten Ions.

Double-Junction-Elektrode

Elektrode, die zwischen der Probenlösung und dem Referenzsystem eine weitere Elektrolytlösung (die Zwischenelektrolytlösung) enthält. Beispiel einer Double-Junction-Elektrode: LL ISE Reference 6.0750.100

Elektrodensteilheit

Die Spannung U ionenselektiver Elektroden ist abhängig von der Aktivität a_i der freien Ionen. Dieser Zusammenhang wird durch die Nernst-Gleichung beschrieben:

$$U = U_0 + \frac{2.303 \cdot R \cdot T}{z_i \cdot F} \cdot \log a_i = U_0 + U_N \cdot \log a_i$$

- U_0 : Standardspannung der Messkette
- R : Gaskonstante ($8.31441 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$)
- T : Absolute Temperatur
- z_i : Ladung des Mess-Ions i (einschliesslich Vorzeichen)
- F : Faraday-Konstante ($96484.56 \text{ Cmol}^{-1}$)
- a_i : Aktivität des Mess-Ions
- U_N : Nernst-Steilheit

Die Elektrodensteilheit ist abhängig von der Ladung des Ions (einschliesslich deren Vorzeichen) und von der Temperatur.

Ionenladung	Steilheit	Beispiel
+ 2	29.58	Ca^{2+}
+ 1	59.16	K^+, Na^+

Ionenladung	Steilheit	Beispiel
- 1	- 59.16	Br ⁻ , Cl ⁻ , F ⁻
- 2	- 29.58	S ²⁻

Elektrolytlösung

Lösung mit elektrischer Leitfähigkeit.

ISA

Der Ausdruck kommt von **I**onic **S**trength **A**djuster und bezeichnet eine Lösung mit hoher Ionenstärke, welche die Ionenstärke der Probenlösung konstant hält.

Ionenaktivität, Ionenkonzentration

Viele der für Lösungen gültigen Gesetze verlieren ihre Gültigkeit mit steigender Ionenkonzentration c_i . Nach Einführen des Aktivitätskoeffizienten y_i gelten die Gesetze wieder für die Ionenaktivität. In Lösungen, die nur freie Ionen enthalten, besteht zwischen der Aktivität a_i des Ions i und seiner Konzentration c_i folgender Zusammenhang:

$$a_i = y_i \cdot c_i$$

Ionenselektive Elektroden sprechen nur auf Ionenaktivitäten an. Bei tiefen Konzentrationen ist $y_i \cong 1$, so dass Konzentration und Aktivität gleich sind.

Ionenstärke

Mass für die in der Lösung auftretenden interionischen Wechselwirkungen. Die Grösse der Ionenstärke I hängt von der Konzentration c_i und der Ladung z_i der Ionen ab:

$$I = \frac{1}{2} \cdot \sum_i c_i \cdot z_i^2$$

Kalibrierkurve

In der Kalibrierkurve wird der Zusammenhang zwischen der gemessenen Spannung U und dem Logarithmus der Ionenaktivität dargestellt. Das folgende Diagramm stellt die Kalibrierkurve einer Fluorid-ISE dar (man beachte die negative Steigung der Kalibrierkurve; Ionenladung z des Messions $F^- = -1!$):

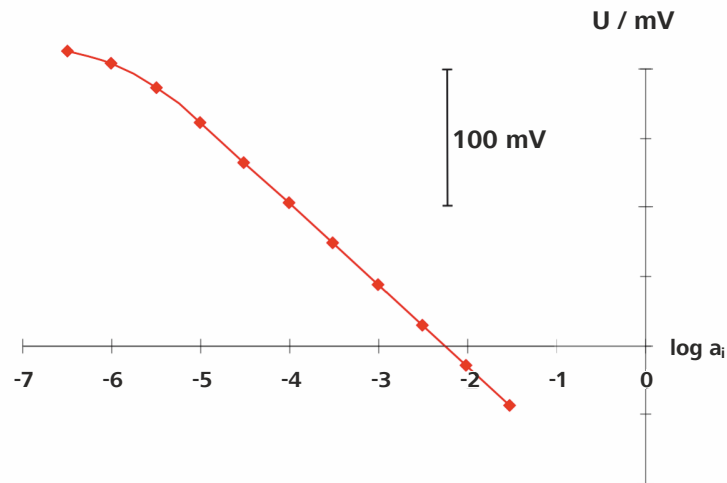


Abbildung 1 Kalibrierkurve einer Fluorid-ISE

Bei tiefen Ionenkonzentrationen ist die Kurve nicht mehr linear, d. h. dass die Elektrode in diesem Bereich nicht nur auf das Mess-Ion anspricht, sondern auch auf Störionen (z. B. OH^- im Fall der Fluorid-ISE).

Um diesen nicht-linearen Effekt im tiefen Konzentrationsbereich auszugleichen, empfehlen wir über einen kleineren Bereich zu kalibrieren.

Querempfindlichkeit

Siehe Störionen.

Störionen

Ionenselektive Elektroden sprechen oft auch auf andere Ionen als das Mess-Ion an (Querempfindlichkeit). Je tiefer die Konzentration des Mess-Ions, desto grösser wird der Einfluss von Störionen. Die Kalibrierkurve ist bei tiefen Konzentrationen des Mess-Ions nicht mehr linear.

TISAB

Der Ausdruck kommt von **T**otal **I**onic **S**trength **A**djustment **B**uffer und bezeichnet eine Pufferlösung hoher Ionenstärke, welche die Ionenstärke und den pH-Wert von Probenlösungen konstant hält. TISAB-Lösungen werden vor allem bei Messungen mit Kalibrierkurven eingesetzt.

Index

A

Ag/AgCl-Referenzsystem	16
Aktivitätskoeffizient	16
Aufbau der Elektroden	1

D

Direktmessung	5
Double-Junction-Elektrode	16

E

Elektrode	
Aufbewahren	9
Reinigen	6
Vorbereiten	3
Elektrodenaufbau	1
Elektrodensteilheit	16

F

Fehlersuche	10
-------------------	----

I

Ionenaktivität	17
Ionenkonzentration	17
ISA	17

K

Kalibrierkurve	17
----------------------	----

M

Messdaten	14
-----------------	----

N

Nernst-Steilheit	16
------------------------	----

P

Polymermembranelektrode	
Lebensdauer	15
Problembehandlung	
Applikationen	11

Elektrodenprüfung	11
Kristallmembranelektrode ...	10
Polymermembranelektrode .	11
Referenzelektrode	10

Q

Querempfindlichkeit	12, 18
---------------------------	--------

R

Referenzelektrode	2
-------------------------	---

S

Standardaddition	6
Störionen	12, 18

T

Technische Daten	14
TISAB	7, 18
Titration	5