

Monographie



Elektroden in der Potentiometrie

Dr. Christian Haider

Elektroden in der Potentiometrie

Dr. Christian Haider

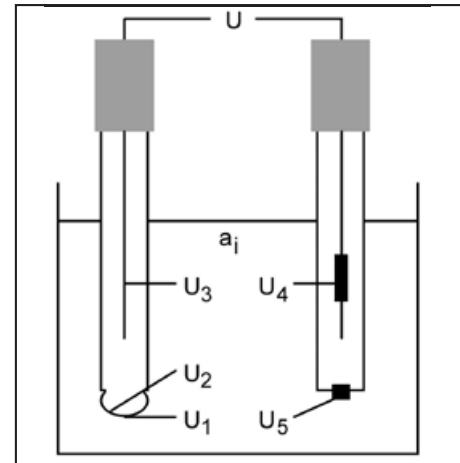
Inhaltsverzeichnis

1 Grundlagen potentiometrischer Messungen	5
2 Ionensensitive Elektroden	7
2.1 Grundlagen und Übersicht	7
2.2 pH-Glaselektroden	10
Probleme mit Glaselektroden?	12
Pflege der pH-Glaselektrode	13
2.3 Tensidelektroden	14
Charakterisierung verschiedener Tensidelektroden	14
3 Redoxelektroden	14
Wahl von Redoxelektroden	16
Pflege von Redoxelektroden	16
Probleme mit Redoxelektroden?	16
4 Ag-Metallelektroden	17
Pflege von Ag-Metallelektroden	17
5 Referenzelektroden	18
Diaphragma (Flüssigkeitsverbindung)	18
Probleme mit dem Diaphragma?	19
Elektrode mit Brückenelektrolyt (Double junction)	20
Diffusionsspannung	21
Referenzsysteme	21
6 Welche Elektrode wann?	23
7 Literatur	23
8 Index	24

1 – Grundlagen potentiometrischer Messungen

Die Potentiometrie ist eine sehr vielseitige analytische Methode, die schnelle und einfache Bestimmungen erlaubt.

Die Messanordnung für potentiometrische Messungen besteht aus einer Indikator- und einer Referenzelektrode. Dabei liefert die Indikatorelektrode eine Spannung, welche von der Zusammensetzung der Messlösung abhängig ist. Die Referenzelektrode hat die Aufgabe, eine von der Messlösung möglichst unabhängige Spannung vorzugeben. Die gemessene Spannung U setzt sich zusammen aus Einzelspannungen, die von der Indikator- und Referenzelektrode gegeben werden. In Abb. 1 ist dies schematisch am Beispiel einer pH-Glaselektrode mit separater Referenzelektrode dargestellt.



Indikatorelektrode (links) und Referenzelektrode (rechts).

Die Spannungsmessung erfolgt praktisch stromlos. Man verwendet dazu Voltmeter mit hochohmigem Messeingang (pH-Meter).

U_1 : Galvanispannung der Messelektrode gegen die Messlösung

U_2 : Galvanispannung des Bezugs elektrolyten gegen die Glasmembran

U_3 : Galvanispannung der inneren Ableit-elektrode gegen den Bezugs elektrolyt

U_4 : Galvanispannung der Referenzelektrode

U_5 : Diffusionsspannung am Diaphragma

Abb. 1: Messanordnung für potentiometrische Messungen

Die Einzelspannungen U_2 , U_3 und U_4 sind durch den Elektrodenaufbau gegeben und damit für ein bestimmtes Elektrodenpaar konstant. Die Diffusionsspannung am Diaphragma U_5 kann durch geeignete Massnahmen einigermaßen konstant und klein gehalten werden (siehe S. 21), so dass die zwischen den beiden Elektroden gemessene Spannung nur noch von U_1 abhängig ist, der Spannung der Messelektrode gegen die Messlösung. Diese Spannung wiederum ist gegeben durch die Aktivität des Messions a_i . Dieser Zusammenhang wird durch die Nernst-Gleichung beschrieben:

$$U = U_0 + \frac{2,303 \cdot RT}{z_i \cdot F} \cdot \log a_i = U_0 + U_N \cdot \log a_i \quad (1)$$

U : Gemessene Spannung zwischen Indikator- und Referenzelektrode

U_0 : Standardspannung der Messkette, abhängig von deren Aufbau

R : Gaskonstante ($8,31441 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$)

T : absolute Temperatur in K ($T \text{ in } ^\circ\text{C} + 273,15 \text{ K}$)

z_i : Ladung des Messions i (einschliesslich Vorzeichen)

F : Faraday-Konstante ($96\,484,56 \text{ Cmol}^{-1}$)

a_i : Aktivität des Messions

U_N : Nernst-Steilheit

2,303 ist der Umrechnungsfaktor vom natürlichen auf den Zehner-Logarithmus.

Die Nernst-Steilheit U_N gibt die theoretische Elektrodensteilheit an. U_N entspricht der Spannungsänderung, die durch die Änderung von a_i um eine Zehnerpotenz bewirkt wird. Sie ist abhängig von der Temperatur und von der Ladung z des Messions. Sie beträgt 59.16 mV bei 25 °C für einwertige, positiv geladene Ionen ($z = +1$).

In Abb. 2 sind die Spannungen für verschiedene Messionen als Funktion von $\text{p}a_i = -\log a_i$ bei 25 °C aufgetragen. In Tab. 1 sind Nernst-Steilheiten in Abhängigkeit der Temperatur für $z = 1$ angegeben.

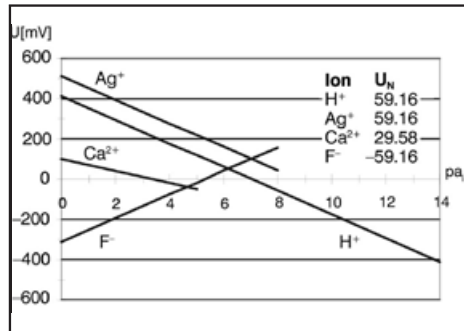


Abb. 2: Nernst-Steilheit für verschiedene Messionen (25°C)

Temperatur [°C]	Nernst-Steilheit [mV]
0	54.20
10	56.18
20	58.17
25	59.16
30	60.15
38	61.74
40	62.14
50	64.12
60	66.10
70	68.09
80	70.07
90	72.06

Tab. 1: Nernst-Steilheit für einwertige, positive Ionen ($z=1$) in Abhängigkeit der Temperatur

In der Praxis werden häufig anstelle von zwei separaten Elektroden – einer Indikator- und einer Referenzelektrode – kombinierte Elektroden verwendet. Das sind Elektroden, bei denen Indikator- und Referenzelektrode im gleichen Schaft vereinigt sind. Solche kombinierten Elektroden sind handlicher als zwei getrennte Elektroden.

Eine separate Referenzelektrode wird dennoch eingesetzt wenn es für die gewünschte Messung keine kombinierten Elektroden gibt. Dies ist z. B. bei Tensidelektroden oder bei ionensensitiven Elektroden (für Messionen $\neq \text{H}^+$) der Fall.

2 – Ionensensitive Elektroden

2.1 Grundlagen und Übersicht

Ionensensitive Elektroden (ISE) besitzen ein Sensorelement, welches in einem Ionengemisch auf ein bestimmtes Ion möglichst selektiv anspricht. Folgende Sensorelemente werden in der Praxis häufig benutzt:

Glasmchran für H^+ , Na^+

Kristallmembranen für F^- , Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , SCN^- , S^{2-} , Ag^+ , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+}

Polymermembranen für Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , NO_3^- , BF_4^-

Die pH-Glaselektrode ist eine hervorragende ionensensitive Elektrode. Sie hat auch weitaus die grösste, praktische Bedeutung. Daher wird sie in Kap. 2.2 separat behandelt.

Ionensensitive Elektroden haben einen ähnlichen Aufbau wie die pH-Glaselektrode:

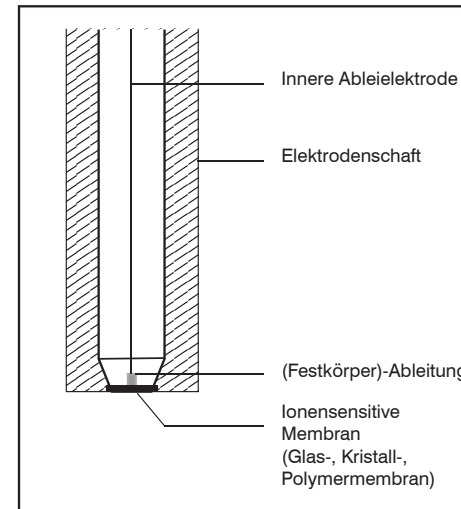


Abb. 3: Aufbau von ionensensitiven Elektroden

An der Grenzfläche ionensensitive Membran / Messlösung wird eine Spannung aufgebaut, die abhängig ist von der Aktivität des Messions in der Messlösung.

Anstelle der Festkörperableitung kann auch eine Flüssigableitung treten. Dies ist bei der F-sensitiven Elektrode, bei allen Polymermembranelektroden und bei den Glaselektroden der Fall.

Gassensitive Elektroden für NH_3 , CO_2 usw. sind im Prinzip pH-Glaselektroden, die in eine Lösung eintauchen. Die Trennung dieser Innenlösung und der Messlösung erfolgt durch eine gasdurchlässige Membran. Das eindiffundierte Gas verschiebt den pH-Wert der Innenlösung und lässt so eine Messung der Gaskonzentration zu.

Leider sind ausser der pH-Glaselektrode nur wenige andere ionensensitive Elektroden so

selektiv, dass die Nernst-Gleichung den Zusammenhang zwischen gemessener Spannung und der Aktivität des Messions exakt wiedergibt. Sehr oft liefern auch andere Ionen als das Mession, sogenannte Störionen, einen Spannungsbeitrag. Der Einfluss dieser Störionen auf die Spannung der Messkette lässt sich durch die Nikolskij-Gleichung beschreiben. Sie ist eine erweiterte Nernst-Gleichung, welche die Selektivität der ionensensitiven Elektrode berücksichtigt:

$$U = U_0 + 2.303 \cdot \frac{RT}{z_i \cdot F} \cdot \log \left(a_i + \sum_{j \neq i} K_{ij} \cdot a_j^{z_i/z_j} \right) \quad (2)$$

a_i : Aktivität des Messions
 a_j : Aktivität des Störions
 K_{ij} : Selektivitätskonstante

z_i : Ladung des Messions i
 z_j : Ladung des Störions j

Der Wert von K_{ij} liegt für die meisten ionensensitiven Elektroden bei $10^{-1} \dots 10^{-5}$. Für eine ideale Elektrode wäre $K_{ij} = 0$ für alle Störionen, dann nämlich, wenn sie ausschliesslich auf das Mession ansprechen würde.

Die pH-Glaselektrode ist die selektivste Elektrode: Die Selektivitätskonstante K_{H^+/Na^+} beträgt ca. 10^{-13} (vgl. Alkalifehler, S. 10). Hat die Probe z. B. eine Natriumionenaktivität von 1 mol/L bei $a(H^+) = 10^{-12}$ mol/L (pH = 12) so ergibt das

$$\text{pH} = -\log(10^{-12} + 1 \cdot 10^{-13}) = 11.96 \quad (3)$$

Anders gesagt, wenn man aufgrund der gemessenen Spannung auf die Aktivität von H^+ schliesst, macht man im obigen Beispiel einen Fehler von nur 10 %: $a(H^+) = 1.1 \cdot 10^{-12}$ mol/L anstatt $1.0 \cdot 10^{-12}$.

In Tab. 2 sind einige ionensensitive Elektroden angegeben, zusammen mit ihrem Messbereich und ihren Störionen. Störionen, die als Elektrodengifte wirken (d. h. sie können die Funktion der Elektrode zerstören) und deshalb abwesend sein müssen, sind in der Tabelle fett gedruckt. Ionen, welche erst stören, wenn sie verglichen mit dem Mession im Überschuss vorhanden sind, werden in der Tabelle in Klammern angegeben.

Durch eine Spannungsmessung erhält man nach der Nikolskij-Gleichung Auskunft über die Aktivität des Messions in der Lösung. Meist interessiert man sich jedoch für seine Konzentration. Die Aktivität a_i ist mit der Konzentration c_i nach folgender Gleichung verknüpft:

$$a_i = \gamma_i \cdot c_i \quad (4)$$

γ_i ist der molare Aktivitätskoeffizient. Er ist eine Funktion der totalen Ionenstärke der Lösung und damit keine leicht zugängliche Grösse. Für sehr verdünnte Lösungen ist γ_i gleich 1, d. h. die Aktivität des Messions ist gleich seiner Konzentration. Um dem Analytiker durch einfache Spannungsmessung die gewünschte Ionenkonzentration zugänglich zu machen, wurden spezielle Arbeitstechniken entwickelt, welche eine genaue Kenntnis des Aktivitätskoeffizienten unnötig machen: Man hält die Ionenstärke der Messlösung konstant, indem man eine Lösung mit einem inerten Elektrolyten zugeibt. Diese Lösung hat eine viel grössere Ionenstärke als die Probe, so dass der Beitrag der Probe zur Ionenstärke vernachlässigt werden kann. Oft wird mit dieser Lösung gleichzeitig der pH-Wert konstant gehalten und der Einfluss von Störionen eliminiert. Man nennt diese Lösungen TISAB (Total Ionic Strength Adjustment Buffer).

Mession	Messbereich [mol/L]	Wichtigste Störionen	Anwendungsbeispiele
Ag ⁺	1 · 10 ⁻⁷ ... 1	Hg²⁺ , Proteine sollten abwesend sein.	Fixierbäder, Erze, Ag-Titrationen
BF ₄ ⁻	7 · 10 ⁻⁶ ... 1	Halogenide , NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , ClO ₄ ⁻ , F ⁻ , Acetat	Tenside, Galvanik, Borbestimmung
Br ⁻	5 · 10 ⁻⁶ ... 1	Hg²⁺ , I ⁻ , S ²⁻ , CN ⁻ , (NH ₃ , S ₂ O ₃ ²⁻)	Bäder, Erdöl, Kunststoffe, klin. Analytik
Ca ²⁺	5 · 10 ⁻⁷ ... 1	Na ⁺ , Pb ²⁺ , Fe ²⁺ , Zn ²⁺ , Cu ²⁺ , Mg ²⁺	Bier, Bodenproben, Lebensmittel, Wasser, Wein
Cd ²⁺	1 · 10 ⁻⁷ ... 10 ⁻¹	Ag⁺ , Hg²⁺ , Cu²⁺ , (Fe ³⁺ , Pb ²⁺)	Galvanik, Schmieröle, Wasser, Schlämme, Böden
Cl ⁻	5 · 10 ⁻⁵ ... 1	Hg ²⁺ , Br ⁻ , I ⁻ , S ²⁻ , CN ⁻ , NH ₃ , S ₂ O ₃ ²⁻	Wasser, Nahrungsmittel, Getränke, Kunststoffe, Pharmazeutika, Pestizide, Gläser, Papier
CN ⁻	8 · 10 ⁻⁶ ... 10 ⁻²	S²⁻ , Ag⁺-komplexierende Substanzen , I ⁻ , (Cl ⁻ , Br ⁻)	Erzaufbereitung, Galvanik, Erdöl, Wasser
Cu ²⁺	1 · 10 ⁻⁸ ... 10 ⁻¹	Ag⁺ , Hg²⁺ , S²⁻ , (Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , Fe ³⁺ , Cd ²⁺)	Erze, Galvanik, Wasser
F ⁻	1 · 10 ⁻⁶ ... sat.	OH ⁻	Galvanik, Ätzbäder, Dünger, Pestizide, Nahrungsmittel, Pharmazeutika, Kosmetik, Kunststoffe
H ⁺	1 · 10 ⁻¹⁴ ... 1		pH-Messungen und pH-Titrationen
I ⁻	5 · 10 ⁻⁸ ... 1	Hg²⁺ , S ²⁻ , CN ⁻ (Cl ⁻ , Br ⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻)	Pharmazeutika, Agro-Produkte, klin. Analytik
K ⁺	1 · 10 ⁻⁶ ... 1	Na ⁺ , NH ₄ ⁺ , Cs ⁺ , H ⁺	Bodenproben, Dünger, Wein, biologische Flüssigkeiten
Na ⁺ -Glas	1 · 10 ⁻⁵ ... 1	pH > (pNa+4), Li ⁺ , K ⁺ , Ag ⁺	Wasser, biologische Flüssigkeiten
Na ⁺ -Polymer	1 · 10 ⁻⁶ ... 1	SCN ⁻ , Acetat	Wasser, biologische Flüssigkeiten
NO ₃ ⁻	7 · 10 ⁻⁶ ... 1	Br ⁻ , NO ₂ ⁻ , Cl ⁻ , Acetat	Beizbäder Bodenproben, Fleisch, Pflanzenmaterial, Wasser
Pb ²⁺	1 · 10 ⁻⁶ ... 10 ⁻¹	Ag⁺ , Hg²⁺ , Cu²⁺ , (Fe ³⁺ , Cd ²⁺)	Galvanik, Wasser
S ²⁻	1 · 10 ⁻⁷ ... 1	Hg²⁺ , Proteine	Papier, Nahrungsmittel, Getränke, Wasser
SCN ⁻	5 · 10 ⁻⁶ ... 1	Br ⁻ , I ⁻ , S ²⁻ , CN ⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ , (Cl ⁻)	Wasser, Galvanik

Tab. 2: Messbereiche und Störionen für ionensensitive Elektroden

Ionensensitive Elektroden werden in der Praxis wie folgt eingesetzt:

- Für die Indikation von Titrationen. Dabei muss man sich weder um die Ionenstärke der Messlösung noch um die Kalibrierung kümmern.
- Messungen mit Standardaddition. Dabei wird eine erste Spannungsmessung in der Probe durchgeführt. Dann wird eine bekannte Menge des Messions (Standard) zugefügt und nochmals die Spannung gemessen. Aus der Spannungsänderung kann die gesuchte Konzentration des Messions in der Probe berechnet werden. In der Regel werden multiple Standardadditionen durchgeführt.
- Einzelmessungen und Konzentrationsbestimmung anhand einer Kalibrierkurve (Eichkurve).

2.2 pH-Glaselektroden

pH-Glaselektroden sprechen auf Wasserstoffionen an, d. h. sie sind ionensensitive Elektroden für H^+ . Das ionensensitive Messelement ist eine Glasmembran spezieller Zusammensetzung. Bevor die Elektrode messbereit ist, wird die Glasmembran gewässert. Sie bildet dabei eine dünne (ca. $1000 \text{ \AA} = 10^{-4} \text{ mm}$), gelartige Quellschicht aus. Taucht man die Glaselektrode bei Raumtemperatur in Wasser, so ist der Quellvorgang in 24 – 48 h abgeschlossen. Die Bildung dieser Quellschicht wird bei einigen pH-Glasmembranen durch erhöhte Temperaturen beschleunigt. In abrasiven Medien, organischen Lösungsmitteln und F-haltigen Lösungen kann diese Quellschicht beschädigt werden.

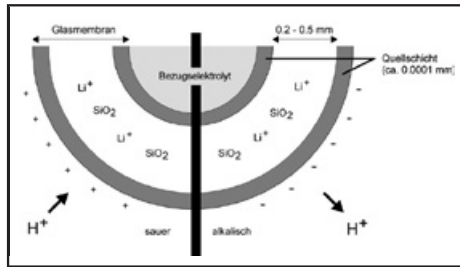


Abb. 4: Schematische Darstellung der Quellschicht einer Glaselektrode

Einige wichtige Begriffe, die im Zusammenhang mit pH-Messungen immer wieder auftauchen, sollen im Folgenden erklärt werden. Sie sind zum einfacheren Auffinden alphabetisch geordnet.

Alkalifehler

In stark alkalischen Lösungen können Messfehler dadurch auftreten, dass Alkaliionen (z. B. Na^+) neben den Wasserstoffionen einen Spannungsbeitrag liefern (siehe Nikolskij-Gleichung, S. 7). Dabei wird ein zu tiefer pH-Wert vorgetäuscht.

Der Alkalifehler ist abhängig vom pH-Wert und der Temperatur sowie von Art und Konzentration der anwesenden Alkaliionen. Heutige pH-Gläser weisen sehr geringe Alkalifehler auf.

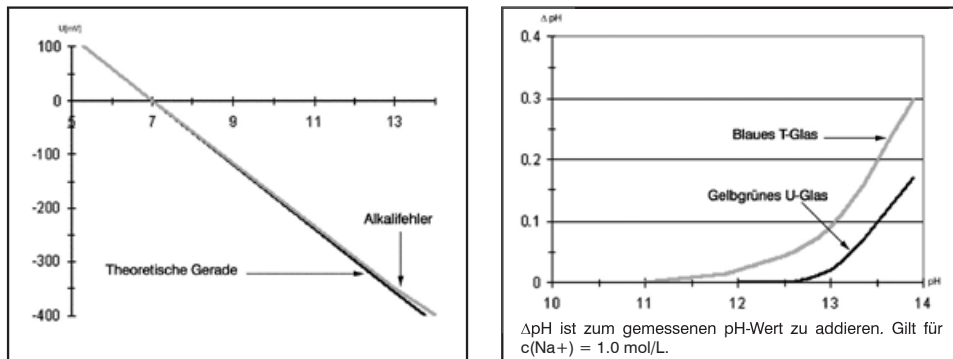


Abb. 5: Alkalifehler und charakteristische Korrekturkurven für verschiedene Gläser von pH-Elektroden

Asymmetriespannung

Wird die Glaselektrode in eine Messlösung getaucht, die mit dem Bezugselektrolyten identisch ist, dann sollte theoretisch die Galvanispannung an der Glasmembran gleich Null sein. Eine Abweichung von einigen mV wird Asymmetriespannung genannt.

Der Bezugselektrolyt hat meist einen pH-Wert von 7; bei $pH = 7$ sollte bei einer symmetrischen Messkette (mit identischer innerer Ableit- und äußerer Referenzelektrode) 0 mV gemessen werden.

Früher wurden die Begriffe „Asymmetriespannung, U_{as} “ und „Asymmetrie-pH, pH_{as} “ auch für den Nullpunkt der Messkette verwendet, siehe Abb. 6.

Nullpunkt, pH_0

Siehe pH-Kalibrierung.

pH-Kalibrierung

Der Zustand der pH-Messkette ist zeitlichen Schwankungen unterworfen. Deshalb sollte je nach Genauigkeitsanforderungen periodisch, z. B. täglich, eine pH-Kalibrierung vorgenommen werden.

Bei der pH-Kalibrierung werden die aktuellen Kennlinien der Elektrode in Form von pH_0 und der Nernst-Steilheit mit der Kennlinie des pH-Meters zur Deckung gebracht ($pH_0 = 7.0$ und $s_{rel} = 1.000$). Die Steilheit ist temperaturabhängig, siehe S. 6.

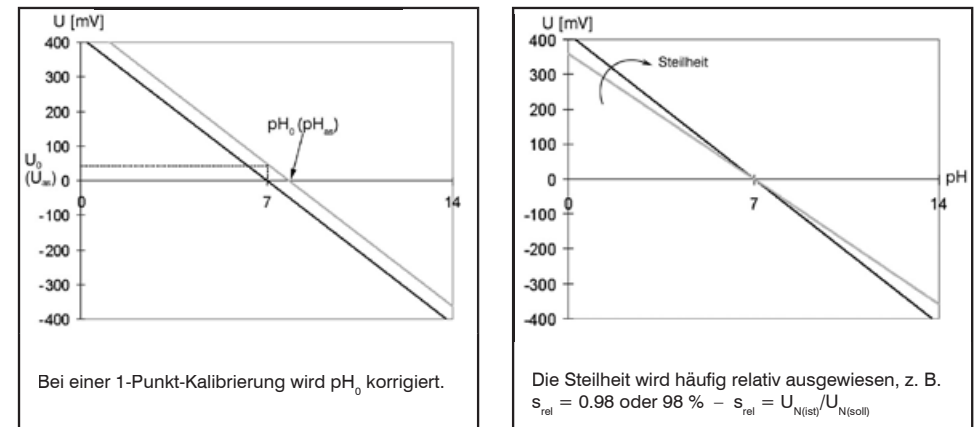


Abb. 6: pH-Kalibrierung

Man benutzt für die pH-Kalibrierung Pufferlösungen mit bekanntem pH-Wert. Dabei ist zu beachten, dass der pH-Wert dieser Pufferlösungen von der Temperatur abhängt, siehe Tab. 3. Für genaue Messungen muss zudem die Kalibriertemperatur gleich der Messtemperatur sein.

T [°C]	Puffer		
	pH 4.00 ± 0.02	pH 7.00 ± 0.02	pH 9.00 ± 0.02
10	3.99	7.06	9.13
20	3.99	7.02	9.04
25	4.00	7.00	9.00
30	4.00	6.99	8.96
38	4.02	6.98	8.91
40	4.02	6.98	8.90
50	4.04	6.97	8.84
60	4.07	6.97	8.79
70	4.11	6.98	8.74
80	4.15	7.00	8.71
90	4.20	7.01	8.68

Tab. 3: pH-Werte der Metrohm-Puffer in Abhängigkeit der Temperatur

Probleme mit Glaselektroden?

Problem	Mögliche Ursache	Massnahmen
Anzeige des pH-Meters läuft weg	Diffusionsspannung an der Referenzelektrode nicht konstant	Wahl des richtigen Brücken- oder Referenzelektrolyten, siehe S. 20 oder S. 18
	Wackelkontakt	Schaden beheben
	Elektrode nicht eingesteckt oder Kabel defekt	Schaden beheben
Anzeige des pH-Meters ist „handempfindlich“	Referenzelektrode ist nicht richtig gefüllt	Luftblasenfrei mit Elektrolytlösung füllen
	Referenzelektrode versehentlich mit Wasser gefüllt	Wasser ausleeren und mit Referenzelektrolyt füllen
	Diaphragma verstopft	Diaphragma reinigen, siehe unten
	Messung in schlecht leitender Lösung	Geeignete Elektrode verwenden, siehe S. 23, Leitsalz zugeben
Träge Messwerteneinstellung	Adsorption an Glasmembran	Glasmembran pflegen, siehe unten
	Verschmutztes Diaphragma	Diaphragma reinigen, siehe unten
Zu kleine Steilheit	Diaphragma verunreinigt	Diaphragma reinigen, siehe unten
	Adsorption an Glasmembran	Glasmembran pflegen, siehe unten
	Glasmembran nach Messungen in wasserfreien Lösungen entquollen	Elektrode zwischen den Messungen wässern
	Alte Elektrode	Elektrode ersetzen
	Schlechte Pufferlösungen	Pufferlösungen ersetzen
Zeigt in Puffer pH 4 und 7 denselben Wert	Riss in der Glasmembran	Elektrode ersetzen
	Stecker feucht oder verschmutzt	Stecker trocknen oder reinigen

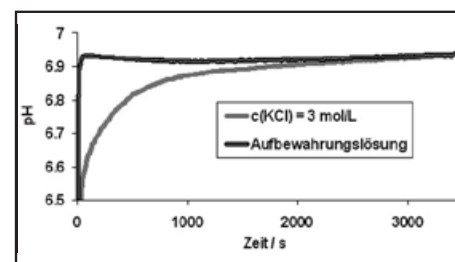
Tab. 4: Troubleshooting für Messungen mit Glaselektroden

Pflege der pH-Glaselektrode

Aufbewahrung

- Kombinierte Glaselektroden:

Elektroden mit *Referenzelektrolyt* $c(\text{KCl}) = 3 \text{ mol/L}$: Die dauerhafte Lagerung in $c(\text{KCl}) = 3 \text{ mol/L}$ kann zu immer längeren Ansprechzeiten führen, da Kalium in die Glasmembran eingelagert wird. Wird eine kombinierte Elektrode in Wasser aufbewahrt, kann AgCl im Diaphragma ausfallen! Aus diesem Grund empfiehlt Metrohm die Aufbewahrungslösung 6.2323.000. Dank der optimierten Zusammensetzung bleibt die Ansprechgeschwindigkeit der Glasmembran dauerhaft erhalten. Die Elektrode kann selbst nach einem längeren Aufbewahrungszeitraum ohne Konditionierung des Diaphragmas sofort wieder eingesetzt werden.

Abb. 7: pH-Messung in $c(\text{NaHCO}_3) = 0.05 \text{ mmol/L}$.

Elektroden mit anderen Referenzelektrolyten: Die Elektrode sollte in jeweiligen Bezugselektrolyten aufbewahrt werden, um die sofortige Messbereitschaft der Elektrode zu gewährleisten.

- Separate Glaselektroden:

Die Elektrode sollte in destilliertem Wasser aufbewahrt werden.

Reinigung des Diaphragmas

- Nach Messungen in *chloridarmen Medien* (ausgefallenes AgCl im Diaphragma → dunkles Diaphragma): Elektrode mindestens 1 h in 50 – 60 °C Referenzelektrolytlösung ($c(\text{KCl}) = 3 \text{ mol/L}$) stellen oder über Nacht in konz. NH_3 stellen, mit Wasser spülen und Referenzelektrolyt erneuern.
- Nach Messungen in *sulfidhaltigen Medien* (Ag_2S im Diaphragma → dunkles Diaphragma): Elektrode in frisch zubereitete, leicht saure 7%ige Thioharnstofflösung stellen. Anschliessend mit Wasser spülen und Referenzelektrolyt erneuern.
- Bei *organischen Verunreinigungen*: Elektrode entleeren und mit geeignetem Lösungsmittel spülen bzw. eintauchen, anschliessend gut spülen und Referenzelektrolyt erneuern.

Pflege der Glasmembran

- Nach Messung in *nichtwässrigen Medien*: Elektrode zwischen den Messungen wässern.
- Nach Messung in *eiwisshaltigen Medien*: Elektrode während mehreren Stunden in eine Lösung von Pepsin in Salzsäure (5 % Pepsin in $c(\text{HCl}) = 0.1 \text{ mol/L}$) eintauchen. Anschliessend gut wässern.

2.3 Tensidelektroden

Tensidelektroden besitzen ein tensioaktives Sensorelement (Ionophor), d. h. sie sprechen auf Tenside an. Da bei der Messung von Tensiden die Nernst'sche Gleichung nicht immer exakt gilt, eignen sich Tensidelektroden nicht für direkte Messungen von Tensidkonzentrationen. Sie werden jedoch für potentiometrische Tensidtitrationen mit Erfolg eingesetzt.

Charakterisierung verschiedener Tensidelektroden

Tensidelektroden werden trocken aufbewahrt und mit 1 – 3 Vortitrationen konditioniert. Die Surfactroden sind ohne Vortitrationen sofort einsatzbereit.

Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht über verschiedene Tensidelektroden.

Tensidelektrode	Einsatz	Unverträglichkeit	Regenerierung
Ionic Surfactant Cationic Surfactant Polymermembranelektrode	Wässrige Titration ionischer Tenside	<ul style="list-style-type: none"> • Chlorierte Kohlenwasserstoffe (z. B. CHCl_3) • Kohlenwasserstoffe (z. B. Benzol, Toluol) • Ölhaltige Formulierungen und Öle Lösungsmittel, die PVC quellen oder auflösen. 	30 min in Na-laurylsulfatlösung (0.004 mol/L)
NIO-Elektrode Polymermembranelektrode	Wässrige Titration nichtionischer Tenside Elektrode nur für einen Typ nichtionischer Tenside einsetzen!	<ul style="list-style-type: none"> • Chlorierte Kohlenwasserstoffe (z. B. CHCl_3) • Kohlenwasserstoffe (z. B. Benzol, Toluol) • Ölhaltige Formulierungen und Öle Lösungsmittel, die PVC quellen oder auflösen. 	30 min in Na-tetra-phenylboratlösung (0.01 mol/L)
Surfactrode Refill Ionophor in Nachfüll-Paste	2-Phasentitration ohne CHCl_3	<ul style="list-style-type: none"> • CHCl_3; Chloroform kann z. B. durch Methylisobutylketon oder n-Hexan ersetzt werden 	Sensormaterial nachfüllen
Surfactrode Resistant Ionophor in Graphit	2-Phasentitration auch mit CHCl_3	<ul style="list-style-type: none"> • Proben mit hohem Salzgehalt und rel. geringem Tensidgehalt (z. B. Galvanikbäder); pH muss kleiner als 10 sein 	<ul style="list-style-type: none"> • Sensorfläche aufräumen z. B. Sandpapier • 1 h bei 60 °C im Trockenschrank • 1%ige Lösung von Polyethylenglykol 1000

Tab. 5: Überblick über die Tensidelektroden

3 – Redoxelektroden

Bei Redoxmessungen nimmt die Elektrode durch Elektronenaustausch mit dem zu messenden Redoxsystem die Spannung an, die der elektrochemischen Spannung des Systems entspricht. Ein solcher Elektronenaustausch kann sich nur bei reversiblen Redoxsystemen ungehemmt abspielen.

Die gemessene Redoxspannung ist kein direktes Mass für die Aktivität von Ionen. Sie ist vielmehr ein Mass für die Gleichgewichtslage des korrespondierenden Redoxpaares und wird durch die Peters-Gleichung beschrieben:

$$U = U_0 + U_N \cdot \log \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}} \quad (5)$$

U_0, U_N : Standard-Spannung des Redoxpaares resp. Nernst-Spannung

$a_{\text{ox}}, a_{\text{red}}$: Aktivitäten der oxidierten resp. reduzierten Form des Redoxpaares

Redoxelektroden werden vor allem für die Indikation von Titrations eingesetzt. Bei Redoxreaktionen, bei denen noch Wasserstoffionen an der Reaktion teilnehmen, ist die Redoxspannung zusätzlich vom pH-Wert abhängig, z. B.



Die zugehörige Peters-Gleichung lautet:

$$U = U_0 + U_N \cdot \log \frac{a_{\text{MnO}_4^-}}{a_{\text{Mn}^{2+}}} - U_N \cdot 8 \cdot \text{pH} \quad (7)$$

mit einer Nernst-Steilheit $U_N = 1/5 \cdot 59.16 \text{ mV} = 11.83 \text{ mV}$ bei 25 °C.

Alle praktisch eingesetzten Redoxelektroden sind Elektronenleiter, z. B. in Form edler Metalle, wie Pt oder Au, oder Kohleelektroden. Allerdings sind diese Elektroden nicht völlig indifferent auf Einflüsse von Ionen. So sprechen z. B. Au-Elektroden auch auf Cyanid oder Chlorid an (stabile Cyano- resp. Chloro-Komplexe mit Au^+).

Redoxelektroden zeigen auch häufig ein Verhalten, das von ihrer Vorgeschichte abhängig ist. Sie neigen zur Bildung dünner Oxidschichten wobei die Elektrode passiviert wird. Eine solche Elektrode kann mit einer Lösung von Chinhydron depassiviert werden, siehe S. 16.

Zur Kontrolle von blanken Pt- und Au-Elektroden werden Redoxstandards verwendet. Die Spannungs- und pH-Werte für den Redoxstandard von Metrohm sind in Tab. 6 angegeben. Sie gelten für kombinierte Metrohm-Messketten mit $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{c}(\text{KCl}) = 3 \text{ mol/L}$ als Referenzsystem.

	10 °C	20 °C	25 °C	30 °C	40 °C	50 °C	60 °C	70 °C
U [mV] (± 5)	+ 265	+ 250	+ 243	+ 236	+ 221	+ 207	+ 183	+ 178
pH (± 0.05)	7.06	7.02	7.00	6.99	6.98	6.97	6.97	6.98

Tab. 6: Messdaten für Metrohm-Redoxstandard

Sollen Redoxspannungen auf die Standard-Wasserstoffelektrode bezogen werden, können die gemessenen Spannungen umgerechnet werden nach der Gleichung

$$U_{\text{absolut}} = U_{\text{gemessen}} + U_{\text{Referenzsystem}} \quad (8)$$

Zur gemessenen Spannung wird die Spannung des verwendeten Referenzsystems (siehe Tab. 9, S. 22) vorzeichenrichtig addiert.

Wahl von Redoxelektroden

Bei der Wahl der richtigen Redoxelektrode spielt die Erfahrung eine grosse Rolle. Allgemein gültige Regeln können kaum aufgestellt werden. Im Folgenden soll trotzdem versucht werden, einige Hinweise für die Wahl von Redoxelektroden zu geben:

- Pt-Elektroden werden weitaus am häufigsten angewendet.
- Au-Elektroden können jedoch in einigen Spezialfällen den Pt-Elektroden überlegen sein, z. B. für Diazotierungen, für die Oxidation von Cyaniden oder allgemein für Redox-titrationen, die im basischen pH-Bereich ablaufen.
- Die Form der Elektrode spielt ebenfalls eine Rolle. Metallring-Elektroden haben eine grössere Metalloberfläche als Drähte. Deshalb sollten sie dann gewählt werden, wenn die Probe heterogen ist (Niederschläge) oder wenn die Elektrodenoberfläche bei der Bestimmung stark passiviert oder angegriffen wird.
- Steckbare Elektrodenstäbe aus massivem Metall haben eine fast unbeschränkte Lebensdauer. Sie können in der Flamme gereinigt werden. Solche Elektroden wählt man für Messungen in stark verschmutzenden oder aggressiven Lösungen.

Pflege von Redoxelektroden

Aufbewahrung

- Pt- und Au-Titrode: In destilliertem Wasser
- Kombinierte Pt- und Au-Elektroden: **Im Referenzelektrolyten, c(KCl) = 3 mol/L**
- Separate Elektroden: Trocken

Probleme mit Redoxelektroden?

- Wenn die Elektrode einen „Einlauf“ zeigt, ist möglicherweise die Metalloberfläche passiviert. Elektrode in eine Lösung von 0.5 g Chinhydrin in 50 mL Puffer pH = 4 tauchen. Anschliessend mit Wasser spülen.

Oder:

- Entfettete Elektrode an Minuspol einer Gleichstromquelle (z. B. Batterie) anschliessen. Pluspol mit einer inerten Gegenelektrode verbinden und in verdünnter H_2SO_4 bei 10 mA ungefähr 3 min lang elektrolysieren.
- Ist die Metalloberfläche verschmutzt, kann die Elektrode mit Scheuermittel gereinigt werden. Anschliessend mit Wasser spülen. Steckbare Elektrodenstäbe aus massivem Metall können in der Flamme ausgeglüht werden.
- Bei kombinierten Elektroden sollte bei Problemen zusätzlich das Diaphragma geprüft werden, siehe S. 13.

4 – Ag-Metallelektroden

Ag-Metallelektroden werden vor allem bei Fällungstitrationen mit Ag^+ eingesetzt (z. B. Titration von Cl^- mit Ag^+). Die zugehörige Nernst-Gleichung lautet:

$$U = U_0 + U_N \cdot \log a_{\text{Ag}^+} \quad (9)$$

U_0 :	Standard-Spannung der Messkette
U_N :	Nernst-Steilheit
a_{Ag^+} :	Aktivität der Silberionen

Der Silbersalz-Niederschlag sollte von Zeit zu Zeit von der Elektrodenoberfläche entfernt werden. Einfacher ist es allerdings, die unerwünschte Belegung der Elektroden durch Zugabe eines Polyvinylalkohols zu verhindern, so dass die Metalloberfläche zur Reinigung nur mit Wasser abgespült werden muss. Polyvinylalkohole sind bei den führenden Chemikalienherstellern erhältlich.

In vielen Fällen werden für Titrationen mit Ag^+ die Ag-Elektroden mit einem Überzug aus AgCl , AgBr , AgI oder Ag_2S verwendet. Die Spannungseinstellungen an solchen Elektroden sind schneller und stabiler. Wir empfehlen Ag-Elektroden mit einem Ag_2S -Überzug für die folgenden Anwendungen:

- Titration von Sulfiden und Mercaptanen
- Titration von Cyaniden
- Titration von Chloriden in Lösungen mit hoher Gesamtionenstärke
- Bei niedrigen Konzentrationen

Pflege von Ag-Metallelektroden

Aufbewahrung

- Ag-Titrode: In destilliertem Wasser
- Kombinierte Elektroden: **Im Referenzelektrolyten, c(KNO₃) = sat.**
- Separate Elektroden: Trocken

Reinigung

- Elektrode mit Scheuermittel reinigen. Anschliessend mit Wasser spülen.
Diese Reinigung nur durchführen, wenn die Elektrode keinen Ag-Salz-Überzug hat!

Nachfüllen des Referenzelektrolyten bei kombinierten Messketten

- Immer nur mit KNO_3 -Lösung nachfüllen, siehe Aufdruck auf dem Elektrodenkopf, niemals KCl!
- Falls KNO_3 -Kristalle im Referenzsystem sind, mit dest. Wasser spülen und Referenzelektrolyt neu einfüllen.

Bei kombinierten Elektroden sollte bei Problemen das Diaphragma geprüft werden, siehe S. 13.

5 – Referenzelektroden

Aufgabe der Referenzelektroden ist es, eine möglichst konstante und von der Zusammensetzung der Messlösung unabhängige Spannung zu liefern. Dies wird meist durch eine Elektrode 2. Art erreicht: Dabei steht ein metallischer Leiter in Kontakt mit einem schwerlöslichen Salz seines Metalls und einer Lösung konstanter Zusammensetzung, der Referenzelektrolytlösung. Die Gesamtheit metallischer Leiter, schwerlösliches Salz und Referenzelektrolytlösung bildet das Referenzsystem. Im Fall eines Ag/AgCl-Referenzsystem besteht das System aus einem Ag-Draht, schwerlöslichem AgCl-Salz und einer chloridhaltigen Elektrolytlösung, z. B. $c(\text{KCl}) = 3 \text{ mol/L}$. Abb. 8 zeigt das Referenzsystem Ag/AgCl/ $c(\text{KCl}) = 3 \text{ mol/L}$.

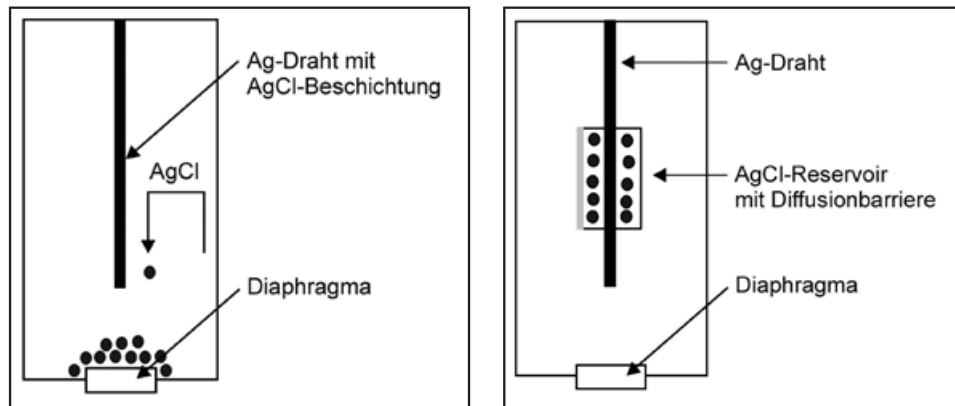


Abb. 8: Ag/AgCl-Referenzsystem in konventioneller Bauweise (links) und mit Long Life LL-System (rechts).

LL-Elektroden haben weniger Probleme mit schwerlöslichen Fällungen von Silbersalzen im Diaphragma als konventionelle Referenzelektroden, da das Silberchlorid in der Kartusche mit Diffusionsbarriere zurückgehalten wird.

Die Referenzelektrolytlösung wird mit der Messlösung leitend verbunden und zwar so, dass keine ungehinderte Vermischung stattfindet. Diese Flüssigkeitsverbindung (liquid junction) kann mit einem Diaphragma erfolgen.

Diaphragma (Flüssigkeitsverbindung)

Das Diaphragma erlaubt einen langsamen, stetigen Fluss von Referenzelektrolyt in die Probe. Als Diaphragma wird oft ein poröser Keramikstift verwendet. Je nach Applikation kann aber auch ein Schliffdiaphragma, eine dünne Glaskapillare oder ein kleines Loch vorteilhaft sein. In Tab. 7 sind die wichtigsten Diaphragmentypen mit Anwendungsbeispielen angegeben.

Diaphragma	Ausflussrate für $c(\text{KCl}) = 3 \text{ mol/L}$ bei 25 °C	Anwendung
Keramikstift: Referenzelektrolyt muss nur selten nachgefüllt werden.	3 ... 25 $\mu\text{L/h}$	Für allgemeine Messungen in klaren, wässrigen Lösungen mit Leitfähigkeit $> 10 \mu\text{S/cm}$ Speziell für Langzeitmessungen (nicht geeignet für Dauermessungen in stark alkalischen Lösungen)
Schliff: Kleine und konstante Diffusionsspannung. Leichte Reinigung, geringe Verstopfungsgefahr.	20 ... 100 $\mu\text{L/h}$ je nach Anpressdruck	Für nichtwässrige und ionenarme Medien (Leitfähigkeit $< 10 \mu\text{S/cm}$) Ebenfalls für konzentrierte oder stark verschmutzende Lösungen (leichte Reinigung)
Festschliff: Kleine und konstante Diffusionsspannung.	5 ... 20 $\mu\text{L/h}$	Für pH-Messungen in schlecht leitenden, ionenarmen Medien (z. B. Aquatrode) oder in stark verschmutzenden Lösungen wie Suspensionen, Emulsionen (z. B. Unirode)
Kapillare: Mit dem Ausfluss des verdickten Referenzelektrolyten wird die Kontaktschicht ständig erneuert.	15 ... 25 $\mu\text{L/h}$ verdickter Porolyt als Elektrolyt	Für pH-Messungen in problematischen Medien, z. B. proteinhaltige Proben oder in konzentrierten und stark verschmutzenden Lösungen (z. B. Porotrode)
Loch: Kein Nachfüllen des Referenzelektrolyten.	--- fester Polymer-Elektrolyt	Für pH-Messungen in halbfesten, problematischen Medien (z. B. Käse, Fleisch, Früchte)

Tab. 7: Verschiedene Diaphragmen und ihre Anwendung

Probleme mit dem Diaphragma?

Kontaminierte Diaphragmen sind die häufigste Störquelle bei potentiometrischen Messungen. Diaphragmen können blockiert werden durch schwerlösliche Ag-Salze des Ag/AgCl-Referenzsystems:

- AgCl ist in chloridhaltigen Lösungen besser löslich als in chloridfreien, da sich lösliche Chlorokomplexe AgCl_3^{2-} und AgCl_4^{3-} bilden. In chloridarmen Medien kann daher AgCl im Diaphragma ausgefällt werden.
- Ag^+ bildet mit Bromid, Iodid und Cyanid und vor allem mit Sulfid schwerlösliche Salze. Sulfid kann aus schwefelhaltigen Verbindungen (z. B. Proteine in biologischen Flüssigkeiten) kommen.

Störungen sind ebenfalls zu erwarten, wenn die Ionen des Referenzelektrolyten mit der Messlösung reagieren; Niederschläge können das Diaphragma verstopfen. Für wässrige KCl-Lösungen als Referenzelektrolyt stören folgende Ionen in der Messlösung:

- ClO_4^- : KClO_4 ist schwerlöslich
- Hg_2^{2+} , Ag^+ , Pb^{2+} , Cu^+ : bilden schwerlösliche Chloride.

Falls sich im Diaphragma häufig schwerlösliche Niederschläge bilden, kann die Wahl eines geeigneten Diaphragmas (siehe oben) und/oder eines geeigneten Referenzsystems eventuell mit Brückenelektrolyt Abhilfe schaffen.

Für Messungen bei tiefen Temperaturen ist zu beachten, dass im Allgemeinen die Löslichkeit von Salzen mit abnehmender Temperatur abnimmt. Salze einer konzentrierten Elektrolytlösung können daher bei tiefen Temperaturen auskristallisieren. Deshalb verwendet man Elektrolytlösungen mit niedrigerer Konzentration, z. B. $c(\text{KCl}) = 1.5 \text{ mol/L}$ anstelle von $c(\text{KCl}) = \text{sat.}$ oder 3 mol/L .

Elektrode mit Brückenelektrolyt (Double junction)

Enthält die Messlösung Ionen, welche mit dem Referenzelektrolyten unverträglich sind, wählt man mit Vorteil eine Elektrode, welche zwischen dem Referenzelektrolyt und der Messlösung eine weitere Flüssigkeitsverbindung, den Brückenelektrolyt, hat. Mit dem Brückenelektrolyt können Anpassungen an die Messlösung ziemlich frei erfolgen. Er muss nur mit dem Referenzelektrolyt verträglich sein, d. h. es dürfen keine Reaktionen (z. B. Fällungen) stattfinden. Elektroden mit Brückenelektrolyt werden Double junction-Elektroden genannt, siehe Abb. 9.

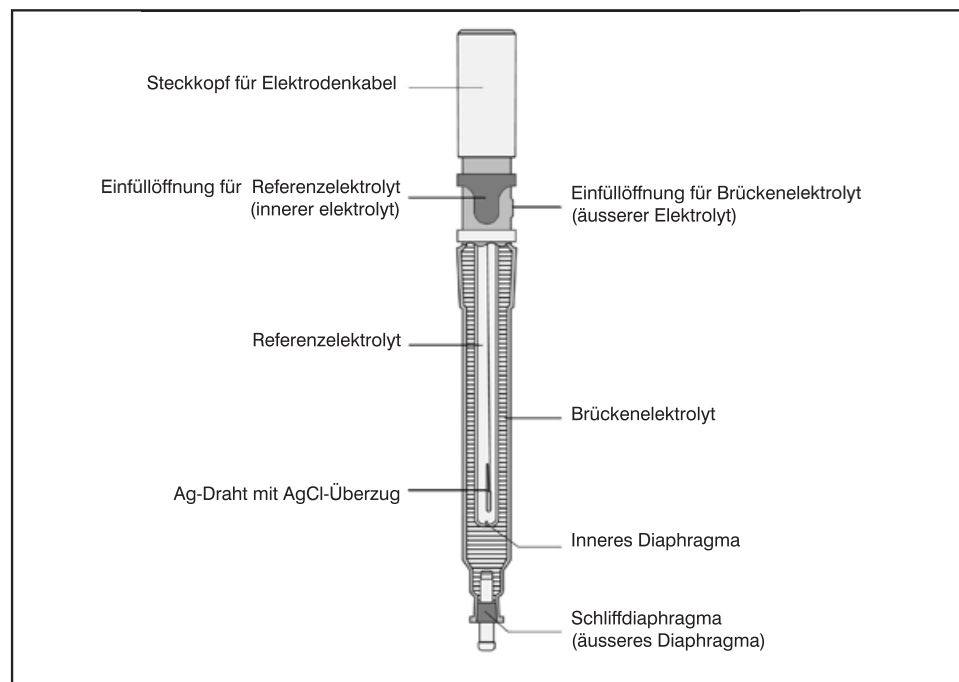


Abb. 9: Double junction-Referenzelektrode mit Ag/AgCl-Referenzelektrode und Schliffdiaphragma

Im Fall von nichtwässrigen Systemen sollten sowohl Referenz- als auch Brückenelektrolyt nichtwässrig gewählt werden. So treten keine Phasengrenzen wässrig/nichtwässrig auf, an denen Salze, die nur in wässrigen Medien löslich sind, auskristallisieren können. Als Referenzelektrolyt eignet sich z. B. LiCl in Ethanol.

Diffusionsspannung

Dort wo die Referenzelektrolytlösung und die Messlösung aufeinandertreffen, tritt eine Diffusionsspannung auf, die ihre Ursache in der verschiedenen Beweglichkeit der Anionen und Kationen hat. Sind nämlich in der Elektrolytlösung Anionen und Kationen mit stark unterschiedlicher Beweglichkeit vorhanden, diffundieren sie unterschiedlich schnell durch das Diaphragma. Das ergibt eine lokale Ladungstrennung am Diaphragma und daher eine Spannungsdifferenz, die Diffusionsspannung. Diese ist abhängig von Art und Konzentration der beteiligten Ionen sowie von der Temperatur.

Der Beitrag der Diffusionsspannung zur gemessenen Spannung sollte möglichst klein und konstant gehalten werden, was durch folgende Massnahmen erreicht wird:

- Möglichst konzentrierte Referenzelektrolytlösungen wählen, deren Anionen und Kationen ähnliche Beweglichkeit haben, z. B. KCl, KNO_3 . In Tab. 8 sind die Beweglichkeiten einiger Ionen zusammengestellt.
- Die Rührgeschwindigkeit sollte während der Messung konstant gehalten werden.
- Das Diaphragma ist optimal gewählt und sauber.

Kation	$I^+ [\text{cm}^2\Omega^{-1}\text{mol}^{-1}]$	Anion	$I^- [\text{cm}^2\Omega^{-1}\text{mol}^{-1}]$
H^+	349.8	OH^-	199.1
Li^+	38.6	F^-	55.4
Na^+	50.1	Cl^-	76.35
K^+	73.5	NO_3^-	71.46
NH_4^+	73.5	ClO_4^-	67.3
NMe_4^+	44.9	CH_3COO^-	40.9

Tab. 8: Grenzwerte der Ionenbeweglichkeit I in wässriger Lösung (25 °C)

Referenzsysteme

Da jede Messkette aus einer Indikator- und einer Referenzelektrode besteht, geht die Spannung des Referenzsystems in die gemessene Spannung U ein. Beim Wechsel des Referenzsystems lässt sich die neue Messkettenspannung U_{neu} wie folgt berechnen:

$$U_{\text{neu}} = U_{\text{alt}} + U_{\text{Ref.alt}} + U_{\text{Ref.neu}} \quad (10)$$

In der Praxis werden Ag/AgCl-Referenzsysteme am häufigsten eingesetzt. Früher wurden auch oft Kalomel-Referenzsysteme verwendet. Wegen ihres Gehalts an Quecksilber ist die Verwendung aus Umweltschutzgründen nicht mehr ratsam.

In Tab. 9 sind einige Referenzsysteme und ihre Spannungen gegen die Normal-Wasserstoffelektrode angegeben.

Referenzsystem	U [mV]					
	15 °C	20 °C	25 °C	40 °C	60 °C	80 °C
Silberchlorid:						
Ag/AgCl/c(KCl) = sat.	+207	+202	+197	+181	+160	+138
Ag/AgCl/c(KCl) = 3 mol/L	+214	+211	+207	+195	+178	+160
Ag/AgCl/c(LiCl) = sat. in Ethanol	+170	+164	+143			
Ag/AgCl/c(LiCl) = 2 mol/L in Ethanol			+157			
Ag/AgCl/c(KNO ₃) = sat.			+467			

Tab. 9: Verschiedene Referenzsysteme und deren Spannung gegen die Normal-Wasserstoffelektrode

Neben den oben erwähnten Referenzsystemen kann eine beliebige Elektrode als Referenz verwendet werden, welche eine Spannung liefert, die von der Zusammensetzung der Messlösung unabhängig ist. Dies wird bei Ag-Titroden für Fällungstitrationen mit Ag⁺; bei Pt- oder Au-Titroden für Redox-titrationen ausgenutzt. Die pH-Glaselektrode wird als Referenzelektrode verwendet. Voraussetzung dafür ist, dass der pH-Wert der Messlösung konstant bleibt (Fällungstitrationen mit Ag⁺ werden in der Regel stark sauer durchgeführt, Redox-titrationen entweder stark sauer oder stark basisch). Diese Messanordnung hat den Vorteil, dass sie diaphragmafrei ist (keine verschmutzten oder verstopften Diaphragmen, kein Nachfüllen des Referenzelektrolyten!).

Die Referenz-Glaselektrode muss wegen ihrer Hochohmigkeit (Widerstand einige hundert MΩ!) an den hochohmigen Messeingang des Messgerätes angeschlossen werden, d. h. dort, wo normalerweise die Indikatorelektrode angeschlossen wird, während die eigentliche Indikatorelektrode (z. B. die Ag-Elektrode) an den niederohmigen Messeingang angeschlossen wird. Das hat zur Folge, dass die Titrationskurve umgekehrt verläuft als gewohnt, s. Abb. 11.

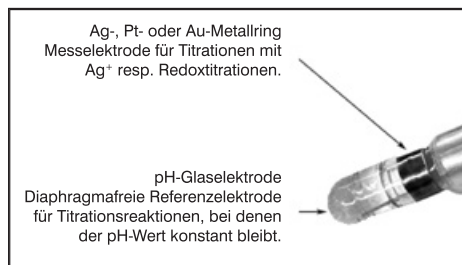
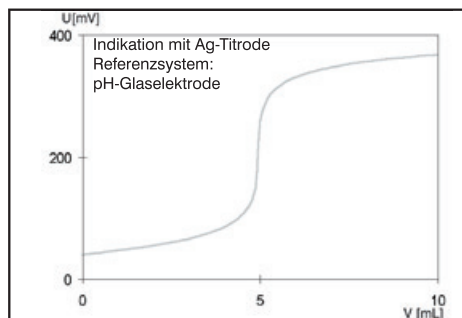
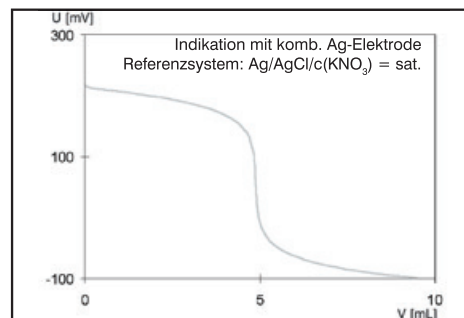


Abb. 10: Titrode mit Metallring als Mess- und pH-Glaselektrode als Referenz. (Die Titrode kann in Spezialfällen auch als pH-Messelektrode benutzt werden.)

Abb. 11: Titration von Cl⁻ mit Ag⁺

6 – Welche Elektrode wann?

Die folgende Tabelle gibt eine grobe Übersicht über Messanforderungen und speziell dafür geeignete Elektroden.

Messung	Beschreibung	Elektrode
pH-Messungen und Titrationen	Allgemeine Messungen in klaren, wässrigen Lösungen mit Leitfähigkeit > 10 μS/cm	Komb. LL-Solitrode
	Ionenarme wässrige Medien, z. B. Regenwasser, Kesselspeisewasser	Aquatrode Plus
	Stark verschmutzende Medien, z. B. Suspensionen, Emulsionen	Komb. LL-Unitrode
	Problematische Medien, z. B. proteinhaltige Proben, Suspensionen, Emulsionen	Komb. LL-Viscotrode Komb. LL-Porotrode
	Lösungen, die HF und/oder stark hygroskopische Medien enthalten	Komb. LL-Antimonelektrode (pH 2 ... 11)
	Nichtwässrige Medien (Titration)	Komb. LL-Solvotrode
	Nichtwässrige, sehr hochohmige Medien	Glaselektrode + separate Double-junction Referenzelektrode mit Abschirmung + Hilfelektrode. Messung mit Differenzverstärker.
Titrationen mit Ag ⁺		Ag-Titrode (evtl. mit Silber-salz-Überzug), siehe S. 17
Redox	Spannungsmessungen	Komb. LL-Pt- oder Au-Elektrode, siehe S. 16
	Titrationen	Pt- oder Au-Titrode, siehe S. 16
ISE	Direktmessungen und komplexometrische Titrationen	Entsprechende ionensensitive Elektrode + separate Double junction «LL ISE Reference»
Tenside	Titration von Tensiden	Tensidelektrode, siehe S. 14

Tab. 10: Elektrodenwahl

7 – Literatur

- Metrohm „**Elektrodenkatalog**“ Katalog mit theoretischer Einführung über Elektroden
- U. Tinner, Metrohm-Monographie „**Moderne Titrationstechnik**“ Kurze Einführung in die Titrationstechnik
- Metrohm-Monographie „**Ionanalytik von A bis Z**“ Inhaltsverzeichnis von Metrohm-Application Bulletins (Analyseverfahren)
- www.metrohm.com, Applications: Applikationsnotizen
- H. Galster, pH-Messung, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1990 Gute Einführung in die pH-Messung
- K. Cammann, Working with ion-selective electrodes, Springer-Verlag, Berlin, 1979 Standardwerk über das Arbeiten mit ionensensitiven Elektroden
- P.L. Bailey, Analysis with ion-selective electrodes, Heyden, London, 2nd Edition, 1980 Übersicht über ionensensitive Elektroden

8 – Index

A

Ag/AgCl-Referenzelektrode	18, 22
Ag-Fällungstitation	17
Ag-Metallelektroden	17
Pflege	17
Aktivität	7
Alkalifehler	10
Antimonelektrode	23
Aquatrode Plus	23
Argentometrische Titration	17
Asymmetrie-pH	11
Asymmetriespannung	11

B

Brückenelektrolyt	20
-------------------------	----

D

Diaphragma	19
Reinigung	13
Diaphragmalose Messanordnung	22
Diffusionsspannung	5, 19
Double junction-Elektrode	20

E

Elektrodensteilheit	6, 11
Elektrodenwahl	25

F

Flüssigkeitsverbindung	18
------------------------------	----

G

Glasmembran	10
-------------------	----

I

Indikatorelektrode	5
Ionensensitive Elektroden	7

L

Long Life-Bezugssystem	18
------------------------------	----

N

Nernst-Gleichung	5
Nernst-Steilheit	6
Nikolskij-Gleichung	7

P

Peters-Gleichung	15
Pflege	
Ag-Metallelektrode	17
pH-Glaselektrode	13
Redoxelektrode	15
pH ₀	11
pH-Glaselektrode	10
Pflege	13
Probleme	12
pH-Kalibrierung	11
Porotrode	23

Q

Quellschicht	10
--------------------	----

R

Redoxelektrode	15
Passivierung	15
Pflege	16
Probleme	16
Referenzelektrode	5, 18

S

Solitrode	23
Solvotrode	23

T

Tensidelektroden	14
Cationic Surfactant-Elektrode	14
Ionic Surfactant-Elektrode	14
NIO-Elektrode	14
TISAB	9
Titrode	23

U

Unitrode	23
----------------	----

V

Viscotrode	23
------------------	----

www.metrohm.com

