

# Was beeinflusst meine pH-Messung?

**O**bwohl die pH-Messung eine der am häufigsten angewendeten Analysetechniken in der Chemie ist und als relativ einfach gilt, müssen einige Faktoren berücksichtigt werden, um ein genaues und korrektes Messresultat zu erhalten. Will man nur einen ungefähren Wert, reicht meist schon ein Test mit pH-Teststreifen. Ist hingegen eine genauere Analyse gefordert, ist eine potentiometrische Messung unumgänglich. Je nach Anforderung an die Genauigkeit gibt es auf dem Markt eine grosse Vielfalt von pH-Metern. Dasselbe gilt für pH-Elektroden. Und doch oder gerade deshalb ist es für den Anwender oft schwierig, die richtige Elektrode für seine Applikation zu finden. Diaphragma- und Glasmembrantyp müssen auf ihr Einsatzgebiet abgestimmt werden, ansonsten muss mit schlechter Reproduzierbarkeit oder gar falschen Ergebnissen gerechnet werden. Die Elektrode muss regelmässig gereinigt und gewartet werden, um eine lange Lebenszeit dieser zu gewährleisten. Aber auch Kalibration und die Probenvorbereitung selbst können einen entscheidenden Einfluss auf die Genauigkeit und Richtigkeit der pH-Messung haben.

## Sensible pH-Glasmembran

Sobald die Glasmembran einer pH-Elektrode in ein wässriges Medium getaucht wird, bildet diese eine Gelschicht aus. Wenn sich nun die Protonenkonzentration in der Messlösung ändert, kommt es in der Gelschicht zu einem Ionenaustausch und dadurch zu einer Veränderung des Potentials an der Glasmembran. Die Einstellzeit eines stabilen Potentials ist somit auch von der Dicke der Gelschicht abhängig. Durch den Kontakt mit wässriger Lösung wächst diese stetig, was längere Einstellzeiten zur Folge hat.

Beschädigung der Gelschicht durch unsachgemässe Handhabung der Elektrode beschleunigt deren Wachstum. Die häufigsten Ursachen dafür sind eine inkorrekte Lagerung, z.B. wenn die Glasmembran austrocknet, wenn die Glasmembran mit einem Tuch abgewischt wird, oder die Elektrode als Rührer verwendet wird und dabei am Messgefäss anschlägt. Teilweise ist es möglich, die Gelschicht wieder



Dr. Sabrina Gschwind  
Metrohm

aufzubauen, oftmals ist diese aber irreversibel zerstört und die Elektrode muss ausgetauscht werden. Durch die Auswahl einer geeigneten Glasmembran für die Applikation, sowie einer optimalen Behandlung, Pflege und Lagerung dieser kann dieses Wachstum minimiert werden.

Einer der gängigsten Referenzelektrolyte in der pH-Messung ist Kaliumchlorid. Oft werden deshalb pH-Elektroden in  $c(\text{KCl}) = 3 \text{ mol/L}$  gelagert, damit das Diaphragma ohne Konditionierung direkt einsatzbereit ist. Die Lagerung in KCl schadet allerdings langfristig der Glasmembran; Alkali-Ionen dringen in die Gelschicht ein und lassen diese schneller wachsen, wodurch es länger dauert, bis der Sensor anspricht. Darum hat Metrohm eine Aufbewahrungslösung entwickelt, welche frei von Alkali-Ionen ist. Bei Verwendung dieser Aufbewahrungslösung für die Lagerung der Elektrode bleibt die Ansprechzeit unverändert und das Diaphragma muss nicht vorconditioniert werden.

Ein weiterer Effekt, welcher durch Alkali-Ionen hervorgerufen wird, ist der sogenannte Alkalifehler. Dabei wird ein tieferer pH-Wert gemessen, als theoretisch berechnet wird. Alkali-Ionen, welche in der Probe vorhanden sein können, verhalten sich ähnlich wie Protonen, dringen in die Gelschicht ein und ändern das Potential an der Glasmembran. Sie imitieren eine höhere Protonenkonzentration als tatsächlich vorhanden, wodurch ein tieferer pH-Wert ermittelt wird. Dieser Effekt kann mit der Wahl eines geeigneten Glasmembrantyps minimiert werden.

## Rühren oder nicht rühren?

In der Vergangenheit wurde oft die Faustregel angewandt, dass Kalibration und Messung unter identischen Rührbedingungen durchgeführt



Webinar I: Basics of Potentiometric  
pH Measurements

30.10.2018

Der Schwerpunkt des ersten Webinars liegt auf den Grundlagen der pH-Messung. Es gibt Einblicke in die Auswirkungen unterschiedlicher Parameter auf die pH-Messung und wie diese beeinflusst werden können. Außerdem werden Anleitungen zur Elektrodenwahl, deren Wartung und Lagerung gegeben.

## Lernziele des Webinars:

- Vermittlung grundlegender Zusammenhänge und Einflussgrößen auf pH-Messungen
- Verständnis der Bedeutung sachgemäßer pH-Kalibration für die Qualität der Messung
- Leitfaden zur bestmöglichen Auswahl und Wartung der Elektrode für die jeweilige Anwendung

## Wer sollte teilnehmen?

Jeder, der an pH-Messungen interessiert ist und mehr erfahren möchte über:

- Grundlagen der pH-Messung
- Wartung und Lagerung von pH-Elektroden



## Webinar II: pH Measurements in Difficult Matrices and Troubleshooting

06.11.2018

Im zweiten Webinar werden Hilfestellungen zur Vermeidung und Behebung häufiger Fehler bei pH-Messungen gegeben. Den Zuhörenden werden Tipps und Tricks für korrekte pH-Messungen in schwierigen Medien (z.B. nicht-wässrigen Proben) vermittelt.

### Lernziele des Webinars:

- Einfluss der Probenvorbereitung auf die Messergebnisse
- Fehlerreduzierung
- Auswirkungen unterschiedlicher Ionenstärken auf die Elektrode
- Leitfaden zu pH-Messungen in schwierigen Medien

### Wer sollte teilnehmen?

Jeder, der bereits mit den Grundlagen von pH-Messungen vertraut ist und weiterführende Informationen benötigt zu:

- Behebung häufiger Fehler
- Auswirkungen niedriger oder hoher Ionenkonzentrationen in der Probe
- pH-Messung in schwierigen Medien wie nicht-wässrigen Lösungen

werden sollten. Sollte gerührt werden, müsste dies mit gleicher Geschwindigkeit in einem Messgefäß gleicher Geometrie geschehen, alternativ dazu sei auf Rühren zu verzichten. Mit der neuen Generation von Diaphragmen, dem Schliffdiaphragma, ist der Einfluss des Rührens auf die pH-Messung viel kleiner. Dieses Diaphragma ermöglicht einen gleichmässigen Ausfluss des Elektrolyt und somit ein ruhiges Signal bei nur geringer Strömungsabhängigkeit. Strömungspotentiale, die bei Messungen in gerührten Lösungen auftreten können, bleiben vernachlässigbar. Zudem ist das Risiko einer Verstopfung des Diaphragmas aufgrund seiner grossen Fläche niedrig.

### pH und Temperatur gehören zusammen

Falls die Temperatur der Probe, deren pH-Wert gemessen werden soll, von der Kalibriertemperatur der Elektrode abweicht, ist eine genaue Bestimmung der Temperatur für Kalibration und Probe unerlässlich.

Die Temperatur beeinflusst die pH-Messung auf zwei unterschiedliche Arten:

Die Steilheit der Elektrode ist gemäss der Nernst-Gleichung temperaturabhängig. Dieses Temperaturverhalten kann rechnerisch kompensiert werden. Die meisten modernen pH-Meter führen diese Kompensation automatisch durch. Voraussetzung dafür ist, dass ein Temperaturfühler angeschlossen ist.

Des Weiteren beeinflusst die Temperatur den pH-Wert der Probe selbst. Diese temperaturbedingte Verschiebung des pH-Wertes kann nicht kompensiert werden. Deshalb sollte der pH-Wert einer bestimmten Probe stets bei derselben, zuvor definierten Temperatur gemessen werden, um vergleichbare pH-Werte zu erhalten.

Viele pH-Elektroden haben bereits einen Temperaturfühler integriert, ansonsten kann auch mit einem zusätzlich angeschlossenen Temperaturfühler gearbeitet oder der Temperaturwert manuell im pH-Meter eingegeben werden.

### Die Kalibration als Basis

Neben der Wahl der richtigen Elektrode für die Applikation ist auch eine korrekte und regelmässige Kalibration der Elektrode wichtig. Diese sollte je nach gewünschter Genauigkeit der pH-Messung mindestens einmal täglich oder häufiger erfolgen. Zudem ist eine Kalibrierung stets nach der Pflege der Elektrode oder nach einer längeren Aufbewahrung derselben auszuführen.

Bei einer Kalibration werden jeweils der Elektrodennullpunkt und deren Steilheit bestimmt. Es empfiehlt sich, mindestens eine 2-Punkt Kalibration durchzuführen. Je grösser der zu kalibrierende Bereich, desto mehr Puffer sollten gemessen werden. Des Weiteren soll der pH-Wert der Probe innerhalb des Kalibrierbereichs liegen.

Eine Kalibration ermöglicht stets auch die Überprüfung der Messelektrode. Liegen Steilheit und Elektrodennullpunkt nicht mehr innerhalb eines Sollbereiches (z.B. 95-103% und pH 6.8-7.2), ist eine Reinigung oder sogar ein Austausch der Elektrode nötig.

Bei den Pufferlösungen, welche zur Kalibration verwendet werden, handelt es sich um präzise eingestellte Lösungen mit garantiertem Wert und Genauigkeit. Damit diese gewährleistet bleibt, ist jegliche Kontamination der Lösung zu vermeiden und die Aufnahme von CO<sub>2</sub> zu minimieren. Zudem sollten die Puffer nur innerhalb des vom Hersteller angegebenen Haltbarkeitszeitraums verwendet werden.

### Mögliche Einflüsse der Probe

Ebenfalls nicht außer Acht gelassen werden dürfen die Vorbereitung der Probe und deren Messung. Die Stabilität oder sonstige Veränderung der Probe über die Zeit oder die Tendenz der Probe, CO<sub>2</sub> aufzunehmen (was zu einem Abfall des pH-Wertes führt), können einen grossen Einfluss auf Reproduzierbarkeit und Genauigkeit der Resultate haben. Es empfiehlt sich daher, Proben möglichst schnell nach der Probenahme zu analysieren. Die Homogenität der Probe, wie auch jene der aus der Probe gezogenen Sub-Proben muss durch Rühren sichergestellt werden.

Abschliessend lässt sich zusammenfassen: Viele Einflüsse auf pH-Messung und Ergebnis lassen sich mit der Wahl einer für die Probe geeigneten Elektrode (am besten mit integriertem Temperaturfühler) kontrollieren. Stets sollte zudem der Faktor „Mensch“ beachtet werden. Unterschiedliche Gewohnheiten bei der Handhabung von Sensor und Probe seitens verschiedener Anwender spielen eine entscheidende Rolle und können einen grossen Einfluss auf das Messergebnis haben. Diesem Einfluss wird generell zu wenig Aufmerksamkeit geschenkt und seine Auswirkungen werden allzu oft vernachlässigt.

### KONTAKT |

**Dr. Sabrina Gschwind**  
Product Manager Sensors  
Metrohm AG  
Herisau, Switzerland  
sabrina.gschwind@metrohm.com  
www.metrohm.com