



Handbuch der Elektroanalytik

Teil 2

Die pH-Messung

Was ist der pH-Wert?.....	4
Wie wird der pH-Wert gemessen?.....	6
Indikatoren.....	6
Potentiometrische (elektrochemische) Messung des pH-Wertes.....	7
Die Elektroden (Messketten)	7
Das pH-Meter	10
Die Kalibrierung des pH-Meters.....	10
Pufferlösungen	11
Die Rückführbarkeit von Pufferlösungen auf internationale Standards	12
Die eigentliche pH-Messung	13
Optimierung der pH-Messungen	13
Kurzanleitung zur Messung des pH-Wertes mit Glasmembranelektroden.....	14

Was ist der pH-Wert?

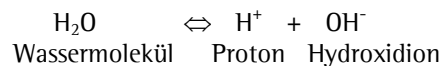
Der pH-Wert ist ein Maß für den sauren beziehungsweise basischen Charakter eines (wässrigen) Systems. Er ersetzt subjektive Aussagen wie "diese Lösung ist schwach sauer" oder "Orangensaft ist saurer als Milch" durch quantitative Aussagen.

Die formale Definition des pH-Wertes wurde 1909 durch den dänischen Chemiker Sørensen formuliert:

$$\text{pH} \equiv -\log a_{\text{H}^+}$$

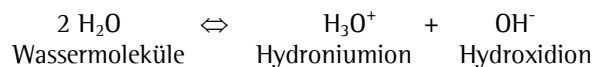
Der pH-Wert ist der negative dekadische Logarithmus der Aktivität¹ der Protonen a_{H^+} in mol/l

Wasser ist ein elektrisch neutrales Molekül aus zwei Wasserstoffatomen und einem Sauerstoffatom (H_2O). Die Elektronen verteilen sich nicht gleichmäßig zwischen den Atomen, sondern befinden sich näher am Sauerstoffatom als an den Wasserstoffatomen. Daher kann ein Wassermolekül ein elektrisch geladenes Teilchen (H^+ -Ion, Proton) abgeben, es entstehen zwei Ionen.



Das Gleichgewicht dieser Reaktion liegt weit auf der Seite des undissoziierten Wassers. Bei 22 °C sind lediglich 10^{-7} mol/l Wasser dissoziiert. 1l Wasser bei 22 °C enthält etwa 55 mol Wassermoleküle².

Da freie Protonen in wässrigen Systemen nicht existenzfähig sind und sofort an Wassermolekülen anlagern, findet sich auch die Schreibweise:



Zwischen den Aktivitäten an Protonen und Hydroxidionen besteht in wässrigen Systemen folgender Zusammenhang:

$$a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-} = 10^{-14}$$

Ist die Aktivität einer Ionenart bekannt, kann die andere errechnet werden. In der Praxis wird zumeist nur der Gehalt an Protonen betrachtet. Wegen der geringen Konzentration dieser Ionen in Wasser ist die direkte Angabe der Ionenaktivität nicht sinnvoll. Durch die Verwendung des negativen dekadischen Logarithmus erhält man anschaulichere Zahlen. So bedeutet $\text{pH} = 0$ eine Aktivität von 1 mol/l H^+ -Ionen (z.B. in einer Salzsäure 1 mol/l);

$\text{pH} = 14$ bedeutet eine Aktivität von 10^{-14} mol/l H^+ -Ionen (das entspricht 1 mol/l OH^- -Ionen, z.B. einer Natronlauge 1 mol/l).

Ein pH-Wert von 7,0 bezeichnet eine neutrale wässrige Lösung. Es liegen gleich viele Protonen wie Hydroxidionen vor.

pH < 7 sauer
pH = 7 neutral
pH > 7 alkalisch

Eine Erhöhung des pH-Wertes um 1 bedeutet eine Verzehnfachung der H_3O^+ -Ionenaktivität.

1 Die Aktivität bezeichnet die Konzentration der frei von Einflüssen anderer Ionen vorliegenden Ionen einer Lösung. In sehr verdünnten Systemen ist die Aktivität gleich der Konzentration. Bei der Messung des pH-Wertes wird immer die Aktivität ermittelt, auch wenn oft vereinfacht von der Konzentration gesprochen wird.

2 Mol: Internationale Einheit der Stoffmenge, Einheitenzeichen mol. 1 mol eines Stoffes sind 6,022.1023 Teilchen dieses Stoffes

Einige Beispiele:

Probe	pH-Wert
Salzsäure 1mol/l	ca. 0
Magensaft	0,9 – 1,5
Zitronensaft	2,0 – 2,5
Speiseessig	2,7 – 3,5
saure Milch	ca. 4
ionenfreies Wasser	7,0
hartes Brunnenwasser	8,0 – 8,7
Seifenlauge	8,2 – 8,7
Boraxlösung 0,1 mol/l	9,1
Ammoniakwasser 0,1 mol/l	11,3
Kalkwasser	12,3
Natronlauge 0,1 mol/l	ca. 13

Der pH-Wert ist temperaturabhängig. Zum Beispiel steigt der pH-Wert von sauren Puffern³ mit der Temperatur, bei neutralen und basischen Puffern sinkt er.

Bei fertigen Pufferlösungen wird der pH-Wert bei mehreren Temperaturen angegeben. Moderne Messgeräte haben den pH-Wert in Abhängigkeit von der Temperatur für die gebräuchlichen Lösungen gespeichert und rechnen, bei Verwendung der automatischen Kalibrierung, damit.

Auch der Neutralpunkt des Wassers ändert sich und liegt bei 0 °C bei pH = 7,74; bei 50 °C liegt der Neutralpunkt bei pH = 6,61 und bei 100 °C beträgt der pH-Wert reinen Wassers 6,07.

Bei der Angabe eines pH-Wertes muss die Messtemperatur immer mit angegeben werden.

Bei hoch konzentrierten Lösungen starker Säuren oder Basen muss die oben beschriebene pH-Skala erweitert werden: Eine Salzsäure mit einer Konzentration

von 10 mol/l hat einen pH-Wert von ca. -1. Eine Natronlauge mit einer Konzentration 10 mol/l hat einen pH-Wert von ca. 15. Auch in Alkoholen und anderen "wasserähnlichen", polaren, Lösemitteln kann ein pH-Wert gemessen werden. Hierbei sind besonders hohe pH-Werte (bis pH = 29, entsprechend einer extrem geringen Protonenaktivität von 10^{-29} mol/l) möglich. Auch der Neutralpunkt dieser (wasserfreien) Lösemittel liegt nicht bei einem pH-Wert von 7, sondern in höheren Bereichen (Ausnahme wasserfreie Säuren z.B. Essigsäure). Unter dem Neutralpunkt versteht man den pH-Wert bei dem die Aktivität der Protonen gleich der Aktivität der Teilchen ist, die ein Proton abgegeben haben (Hydroxylionen im wässrigen System). Bei Stoffen, die nur sehr schwer Protonen abgeben liegt der Neutralpunkt entsprechen bei sehr viel geringeren Konzentrationen (und folglich höheren pH-Werten) als bei wässrigen Systemen. Abbildung 1 zeigt einige Beispiele für pH-Bereiche nichtwässriger Systeme.

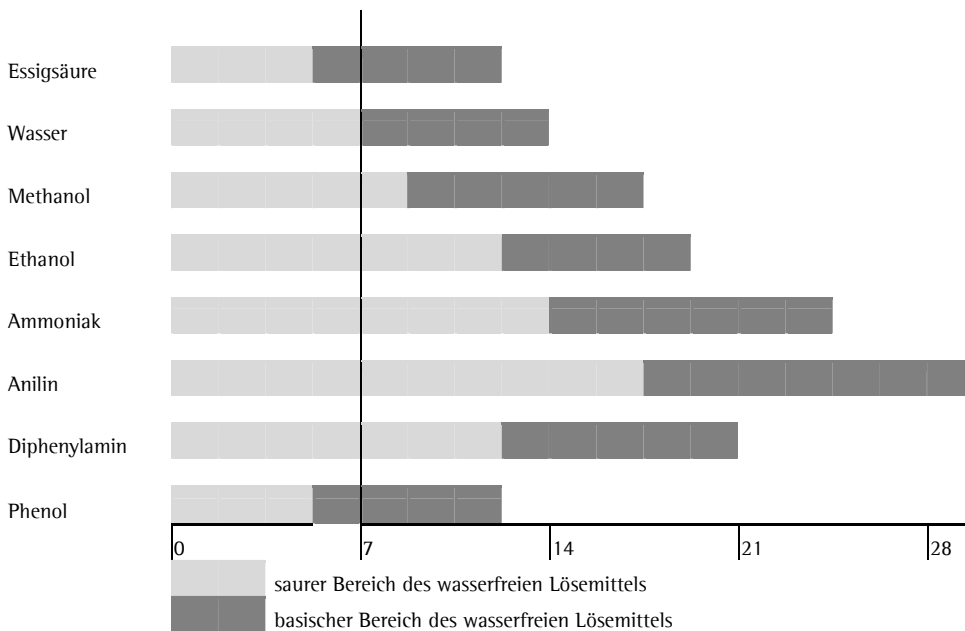


Abbildung 1: pH-Bereiche verschiedener Lösemittel

Im folgenden werden die wässrigen Systeme behandelt, da sie den Hauptanwendungsbereich der pH-Messung darstellen.

³ Puffer: auch Pufferlösungen, wässrige Lösungen, die zur Kalibrierung von pH-Messgeräten verwendet werden (siehe Abschnitt „Die Kalibrierung des pH-Meters“)

Wie wird der pH-Wert gemessen?

Zur Bestimmung des pH-Wertes sind zwei Verfahren gebräuchlich: Indikatoren und elektrochemische Messungen.

Indikatoren

Bei den Indikatoren handelt es sich um Farbstoffe, die in Abhängigkeit vom vorliegenden pH-Wert ihre Farbe ändern. Das bekannteste Beispiel ist sicher der Pflanzenfarbstoff Lackmus, der im sauren Bereich rot und im basischen Bereich blau ist. pH-Indikatoren können als Flüssigkeiten einer Lösung zugesetzt werden, oder man taucht mit dem Indikator imprägnierte Papiere oder Teststäbchen in die Flüssigkeit. Die Farbänderung des Indikators wird mit einer vorgegebenen Vergleichsskala z.B. auf der Packung der Teststäbchen verglichen. Es gibt Universalindikator-Papiere, die den pH-Bereich von 0 bis 14 abdecken und Spezialpapiere, die einen engeren Bereich mit einer höheren Ablesegenauigkeit abdecken. Wegen der Subjektivität des Farbeindrucks und dem Einfluss, den die Eigenfarbe oder Trübung der Probe hat, sind Indikatorpapiere nur mäßig genau, werden aber wegen ihrer leichten Handhabung als Schnelltests geschätzt. Flüssige pH-Indikatoren werden überwiegend eingesetzt, um den Endpunkt einer Säure-Base-Titration⁴ festzustellen. Da auch hier subjektive Farbwahrnehmungen eine Rolle spielen, werden heute viele Titrationen mit einer potentiometrischen Endpunktbestimmung durchgeführt.

Umschlagsbereiche wichtiger pH-Indikatoren

	Farbe bei niedrigem pH-Wert	pH-Bereich des Farbumschlags	Farbe bei hohem pH-Wert
Alizarinrot	gelb	10,1-12,0	rotbraun
Phenolphthalein	farblos	8,2-10,0	rot
Kresolrot	gelb	7,2-8,8	rot
Bromtymolblau	gelb	6,0-7,6	blau
Lackmus	rot	5,0-8,0	blau
Methylrot	rot	4,4-6,2	gelb
Methylorange	rot	3,1-4,4	gelb
Thymolblau	rot	1,2-2,8	gelb
	gelb	8,0-9,6	blau

⁴ Titration : Maßanalyse. Einer Probe unbekannter Konzentration wird solange eine Reagenzlösung genau bekannter Konzentration zugesetzt bis die Probe gerade vollständig reagiert hat (erkennbar am Farbumschlag des Indikators). Aus dem Volumen der verbrauchten Reagenzlösung wird der Gehalt der gesuchten Substanz in der Probe errechnet.

Potentiometrische (elektrochemische) Messung des pH-Wertes

Der genauere Weg einen pH-Wert zu bestimmen ist die elektrochemische Messung. Hierzu verwendet man ein pH-Meter mit einer zur pH-Messung geeigneten Messkette (auch als Elektrode bezeichnet). Eine pH-Elektrode (Messelektrode) ist eine Messkette an der sich in Abhängigkeit vom pH-Wert der sie umgebenden Lösung ein Potential aufbaut. Dieses Potential wird gegen eine Bezugs-elektrode gemessen, an der ein konstantes Potential herrscht. Aus der Potentialdifferenz der beiden Elektroden wird der pH-Wert berechnet.

Voraussetzung für genaue und reproduzierbare Messungen sind definierte Messbedingungen. Besonders wichtig sind hierbei eine konstante Temperatur und die Homogenität des Messmediums. Bei manchen Proben spielt auch die Zeit zwischen Probenahme und Messung eine große Rolle. Zum Beispiel ändert eine Reihe alkalischer Proben mit geringer Pufferkapazität durch Aufnahme von CO₂ aus der Luft rasch den pH-Wert.

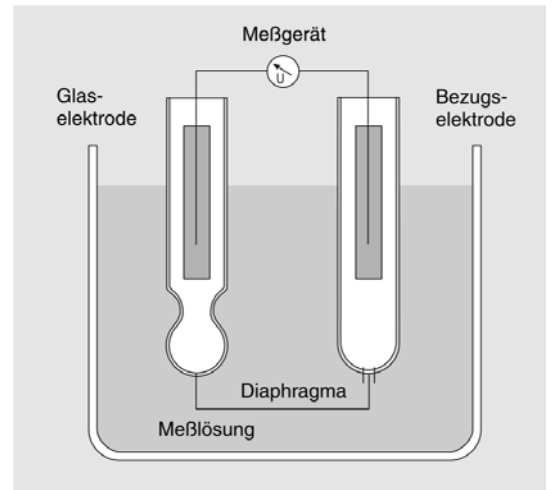
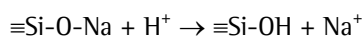


Abbildung 2: Der geschlossene Stromkreis einer pH-Messung

Die Elektroden (Messketten)

Die gebräuchlichsten Elektroden zur pH-Messung sind Glasmembranelektroden

Dieser Elektrodentyp besitzt eine Membran aus Glas, an deren Oberfläche sich beim Eintauchen in eine wässrige Lösung eine Quellschicht (auch als Gelschicht bezeichnet) bildet (siehe Abbildung 3). Dabei erfolgt an der Grenzfläche Glas/Lösung eine Dissoziation (in älterer Literatur wird dieser Vorgang als Ionenaustausch beschrieben). Alkali-Ionen des Glases gehen in Lösung und werden durch Protonen aus der wässrigen Lösung ersetzt. Dadurch entsteht eine dünne Schicht mit zahlreichen Hydroxylgruppen.



Da dieser Prozess erst nach ca. 72 Stunden zu einem stabilen Potential an der Glasoberfläche führt, müssen neue oder ausgetrocknete Elektroden erst in Elektrolytlösung formatiert bzw. regeneriert werden. Neu gekaufte Elektroden, die ausreichend Innenelektrolyt enthalten und bei denen in der Wässerungskappe genug Elektrolyt vorhanden ist, können dagegen sofort eingesetzt werden.

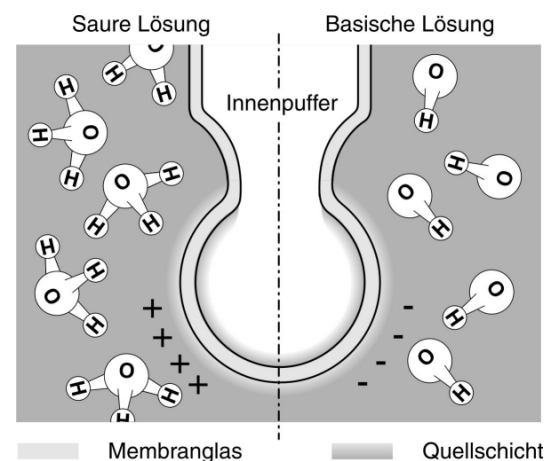
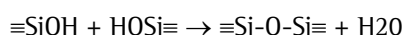
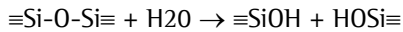


Abbildung 3: Quellschicht der Glasmembranelektrode

In sauren bis neutralen Lösungen bildet sich mit der Zeit ein kieselsäurereicher Rückstand auf der Elektrodenoberfläche; diese Korrosionsprodukte werden ständig weggespült und es bilden sich neue Quellschichten aus.



In alkalischen Lösungen dagegen geht die Kieselsäure schrittweise in Lösung. Die Abbaugeschwindigkeit der äußeren Schicht hat ein Minimum bei pH = 3 ... 5.



Je nach dem pH-Wert der Probe diffundieren Protonen in die Quellschicht hinein oder aus ihr heraus. Hierdurch baut sich ein elektrochemisches Potential auf. Die Zahl der Protonen, die in diese Quellschicht diffundieren können ist durch die Zahl der fest verankerten Hydroxyl- bzw. Oxi-Gruppen begrenzt. An der Innenseite der Membran besteht wegen des Innenpuffers ein konstantes Potential. Das Potential an der Glasmembran wird gegen eine Bezugs elektrode gemessen.

Die Bezugs elektrode (Referenzelektrode) weist ein konstantes, von der Probe unabhängiges Potential auf. Sie besteht aus einem Bezugs element, das in eine Lösung bekannter, konstanter Zusammensetzung eintaucht. Bewährt und weit verbreitet ist das System Silber/Silberchlorid (Ag/AgCl), das in eine KCl-Lösung eintaucht. Hoch genau aber aus Gründen des Umweltschutzes kaum mehr in Gebrauch sind Quecksilber/Quecksilberchlorid-Elektroden (Kalomel-Elektroden). Besonders wartungsarm und für viele Standardmessungen geeignet sind Elektroden mit "Gelelektrolyt"; hierbei ist die KCl-Lösung durch den Zusatz von Verdickungsmitteln zu einem Gel eingedickt, das nicht durch das Diaphragma austritt und daher auch nicht mehr nachgefüllt werden muss.

Der elektrische Kontakt zwischen Bezugs elektrode und Probe wird durch ein Diaphragma hergestellt. Es handelt sich dabei um eine Öffnung mit sehr kleinem Durchmesser, die einen direkten Kontakt der Flüssigkeiten ermöglicht, aber ein schnelles Durchmischen verhindert. Um das Eindringen von Messlösung in die Bezugs elektrode zu vermeiden, muss grundsätzlich ein leichter Überdruck in der Bezugs elektrode gegenüber der Messlösung aufrecht erhalten werden. Die austretende Elektrolytlösung drängt eindiffundierende Messlösung zurück. Dies wird dadurch erzielt, dass man die Elektrode grundsätzlich so befüllt, dass der Flüssigkeitsspiegel des Elektrolyten ca. 2-3 cm höher liegt als der Flüssigkeitsspiegel der Probelösung. Um störende Diffusionsspannungen am Diaphragma zu vermeiden, setzt man die KCl-Lösung hoch konzentriert ein. Üblich sind Konzentrationen von 3 mol/l, 4 mol/l oder gesättigte KCl-Lösung. Der verwendete Innenelektrolyt ist normalerweise auf dem Schaft von Messketten aufgedruckt, um sicherzustellen, dass stets Innenelektrolyt mit der richtigen Konzentration nachgefüllt wird.

Heute werden in den meisten Fällen Messketten verwendet, bei denen Mess- und Bezugs elektrode in einem Schaft kombiniert sind (Einstabmessketten, siehe Abbildung 4). Eine Vielzahl von Einstabmessketten enthält zusätzlich einen Temperatursensor, so dass wirklich mit einem Sensor alle relevanten Parameter erfasst werden.

Einstabmesskette

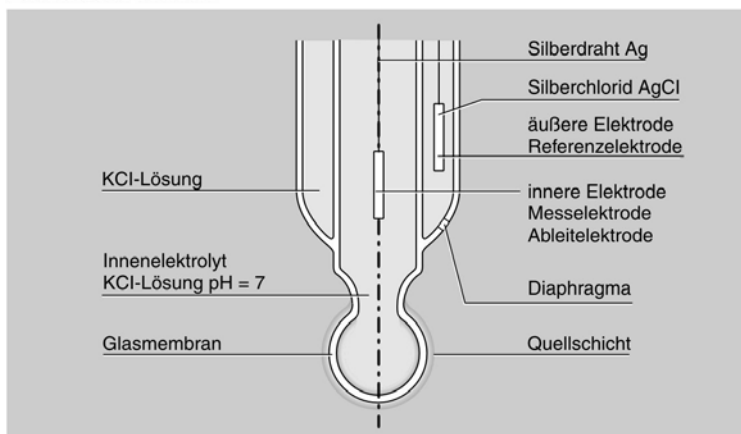


Abbildung 4: Die Einstabmesskette

pH-Elektroden dürfen nicht trocken gelagert werden, andernfalls ist eine aufwendige Regeneration vor der ersten Messung notwendig. Zur Lagerung wird auf die Elektrode eine "Wässerungskappe" aus Kunststoff gesteckt. Diese Kappe enthält einige Milliliter Aufbewahrungslösung (zumeist KCl-Lösung). Eine verdünnte Pufferlösung mit pH = 7,00 kann zur Aufbewahrung der pH-Elektroden in Arbeitspausen verwendet werden.

Die Auswahl der Elektrode richtet sich nach der Messaufgabe, für die meisten Labormessungen sind jedoch Standardelektroden wie die PY-P10 oder PY-P11 von Sartorius geeignet. Einige Stoffe in der Messlösung können mit der KCl-Lösung des Innenelektrolyten schwerlösliche Niederschläge bilden, die das Diaphragma verstopfen: Hg_2^{2+} , Cu^+ , Ag^+ , Pb^{2+} und ClO_4^- . Diese Niederschläge müssen dann durch mehrstündiges Einstellen der Elektrode in eine Thioharnstoff-Lösung entfernt werden. Anschließend muss der Innenelektrolyt ausgetauscht und die Elektrode regeneriert werden. Wenn man oft Proben zu messen hat, die solche Niederschläge bilden, verwendet man besser eine Elektrode mit Schraubschliftdiaphragma. Hier spült der austretende Innenelektrolyt das Diaphragma wieder frei und die gelegentliche Reinigung der Elektrode ist einfacher. Die Probelösung muss anschließend verworfen werden.

Übersicht über die von Sartorius AG angebotenen Glasmembranelektroden

Elektrode	Diaphragma	Ausfluss an Innenelektrolyt	Anwendungseigenschaften des Diaphragmas	Einsatzbereiche
PY-P10 PY-P20	Faser	<< 1 ml/Tag (PY-P10) entfällt (PY-P20)	+ Schnelle Einstellung, leichte Handhabung - Probe kann ins Bezugssystem gelangen, keine Reinigung des Bezugssystems möglich	Routinemessungen Abwasser allgemein, Schwimmbecken, Galvanikabwässer Temperatur: -5...80 °C pH: 0...14
PY-P11 PY-P21 PY-P22	Platin	≈ 1 ml/Tag	+ universal, schnelle Einstellung, konstant, verschmutzungsunempfindlich, definierte Ausflusskanäle, niedrige Diffusionsspannung - nicht mechanisch reinigen, nur chemisch	Anspruchsvolle Messungen, PY-P22 für geringe Probenmengen Wässer, Getränke, Milch, tensidhaltige Lösungen, für Titrationsen Temperatur: -5...100 °C pH: 0...14
PY-P23	Ringspalt	entfällt	+ Ringspalt symmetrisch, leichte Handhabung, verschmutzungsunempfindlich - Probe kann ins Bezugssystem gelangen, keine Reinigung des Bezugssystems möglich	Oberflächenmessungen z.B. Papier, Leder, Haut, Nährböden Temperatur: -5...100 °C pH: 2...13
PY-P24	Schraubschliff	≈ 3 ml/Tag	+ leicht zu reinigen, Ausfluss variabel - Filigran	Präzisionsmessungen, Emulsionen und Suspensionen, extreme pH-Werte, ionenarme Wässer Temperatur: -5...100 °C pH: 0...14

Das pH-Meter

Das Kernelement eines pH-Meters ist ein hochpräzises Voltmeter, mit dem die Spannungsdifferenz zwischen Mess- und Bezugselektrode ermittelt wird. Der Eingangswiderstand eines pH-Meters ist ca. 100.000 mal größer als bei den in der Elektrotechnik verwendeten Voltmetern. Ein solches Voltmeter an eine pH-Elektrode angeschlossen wurde durch Kurzschluss der Elektrode zu deren Zerstörung führen. Ein Prozessor im Gerät berechnet aus der Spannungsdifferenz gemäß der Nernst'schen Gleichung den pH-Wert.

Die Nernst-Gleichung beschreibt den Zusammenhang zwischen der Aktivität a_x eines Stoffes in einer Lösung und dem elektrischen Potential, das sich an einer in die Lösung eintauchenden Elektrode einstellt:

$$U = U_0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln a_x$$

Setzt man die Temperatur konstant lässt sich die Formel zusammenfassen:

$$U = U_0 + U_N \cdot \frac{\lg a_x}{n}$$

U_N : „Nernstspannung“ oder „Nernstfaktor“; bei 25 °C ist $U_N=59,16$ mV

U_0 : Nullpunktsspannung bei pH = 7,00

n: Ionenwertigkeit

a_x : Ionenaktivität des Ions X

T: Temperatur / K

R: allgemeine Gaskonstante (8,314 J/molK = 8,314 VAs/molK)

F: Faraday-Konstante (9,648·10⁴ C/mol = 9,648·10⁴ As/mol)

Die Kalibrierung des pH-Meters

Der Begriff der Kalibrierung wird in der pH-Messung häufig anders gebraucht, als allgemein üblich. Allgemein versteht man unter der Kalibrierung, die Überprüfung der Anzeige eines Messgerätes mit einem Standard; die Abweichung zwischen wahren Wert und Anzeigewert wird festgestellt. Das Angleichen des Anzeigewertes an den wahren Wert wird als Justieren bezeichnet. Die Kalibrierung beim pH-Meter stellt strenggenommen eine Justierung dar. Da der Begriff Kalibrierung in der Elektrochemie weit verbreitet ist, wird er auch hier verwendet.

Ein pH-Meter wird kalibriert, um die Abweichung realer Messketten vom Idealverhalten zu kompensieren. Dazu werden Standardlösungen mit definierten pH-Werten verwendet. Der Nullpunkt der Elektroden liegt heute normalerweise bei einem pH-Wert von 7,00. Die Steilheit der aktuellen Elektrode wird meistens anhand zweier weitere Pufferlösungen (z.B. pH = 4,00 und pH = 10,00) bestimmt und vom Messgerät für die anschließende Versuchsauswertung übernommen. Die Einpunktkalibrierung (Nullpunktkalibrierung mit Puffer pH = 7,00) ist dann geeignet, wenn die Steilheit der Elektrode sicher bekannt ist. Die Zweipunktkalibrierung (Einklammerungsmethode) ist die am häufigsten genutzte Kalibrierung. Idealerweise sollten die pH-Werte der beiden Pufferlösungen knapp oberhalb und unterhalb des erwarteten pH-Wertes der Probe liegen. Für praktische Zwecke hat sich die Verwendung von Puffern mit einem größeren Abstand der pH-Werte eingebürgert (z.B. pH = 4,00 und pH = 7,00 oder pH = 7,00 und pH = 10,00). Die Mehrpunktkalibrierung ist ebenfalls weit verbreitet und wird in der Praxis meist als Dreipunktkalibrierung durchgeführt (typisch pH = 4,00, pH = 7,00 und pH = 10,00). Wird die Mehrpunktkalibrierung mit mindestens fünf Puffern durchgeführt, ist durch eine geeignete mathematische Auswertung der Kalibrierkurve eine Aussage über die Messunsicherheit des Systems möglich.

Bei der Kalibrierung wird die pH-Messkette in einen Puffer eingetaucht. Das Messgerät erkennt den Puffer entweder automatisch oder der pH-Wert der Pufferlösung muss manuell eingegeben werden. Aus den gemessenen Spannungen errechnet das Gerät die Nullpunktsspannung (U_0) bei pH = 7,00 und den praktischen Nernstfaktor (U_N , die Steilheit der Elektrode). Elektroden mit einer Steilheit von 90-105% der theoretischen Steilheit (59,16 mV/pH) können für normale Messanwendungen verwendet werden. Die pH-Meter von Sartorius zeigen nicht nur an, ob eine Elektrode in Ordnung ist, sie

zeigen auch die bei der letzten Kalibrierung gemessene Steilheit im "SETUP"-Menü (PB-20) oder unter „Cal Data“ (Professional Meter) an.

Pufferlösungen

Standardlösungen (Referenzlösungen) müssen ihren pH-Wert auch im Falle kleiner Verunreinigungen durch Säuren oder Basen konstant halten. Diese Eigenschaft haben sogenannte Pufferlösungen.

	pH-Wert	nach Zugabe von 10 ml HCl 1 mol/l zu einem Liter	Differenz Δ pH
reines Wasser	7,00	2,01	4,99
Essigsäure 0,1 mol/l	2,47	2,00	0,47
Essigsäure-Acetat-Puffer	4,75	4,71	0,04

Typische Pufferlösungen sind Mischungen einer schwachen Säure mit einem Salz, das diese Säure mit einer starken Base bildet oder einer schwachen Base mit einem Salz, das die Base mit einer starken Säure bildet. Gebräuchlich sind zum Beispiel Gemische aus Essigsäure und Natriumacetat (Natriumsalz der Essigsäure) oder Zitronensäure und Natriumcitrat (Natriumsalz der Zitronensäure).

Beim Verdünnen einer Pufferlösung mit reinem Wasser bleibt das Verhältnis Säure/Salz unverändert. Es ändern sich nur die Konzentrationen und die Aktivitätskoeffizienten, so dass nur geringe Änderungen des pH-Wertes eintreten. Wegen der Temperaturabhängigkeit der Dissoziation des Wassers ist auch der pH-Wert von Pufferlösungen temperaturabhängig. Bei handelsüblichen Pufferlösungen werden die pH-Werte in Abhängigkeit von der Temperatur tabelliert. Diese Tabelle ist üblicherweise auf der Packung abgedruckt oder als Beipackzettel beigelegt. Wenn mit modernen pH-Metern mit automatischer Puffererkennung gearbeitet wird, ist unbedingt darauf zu achten, dass solche Puffer verwendet werden, deren Temperaturabhängigkeit im Gerät gespeichert ist.

Puffer sind die pH-Standardlösungen zum Kalibrieren (bzw. Justieren) von Messkette und Gerät. Die Auswahl der Pufferlösungen zur Kalibrierung richtet sich nach den Anforderungen an die Messgenauigkeit. Gemäß IUPAC⁵ ist für die meisten Messungen eine Verwendung primärer Standards nicht notwendig, wenn geeignete sekundäre Standards zur Verfügung stehen. Sogenannte Technische Puffer (Unsicherheit $\pm 0,02$) sind unempfindlicher gegen Verunreinigungen, weisen aber eine geringere Genauigkeit auf als Standard-Pufferlösungen (Unsicherheit $\pm 0,005$). Für medizinische Messungen werden Spezialpuffer (angepasst an die speziellen Messbedingungen z.B. in Blut) angeboten.

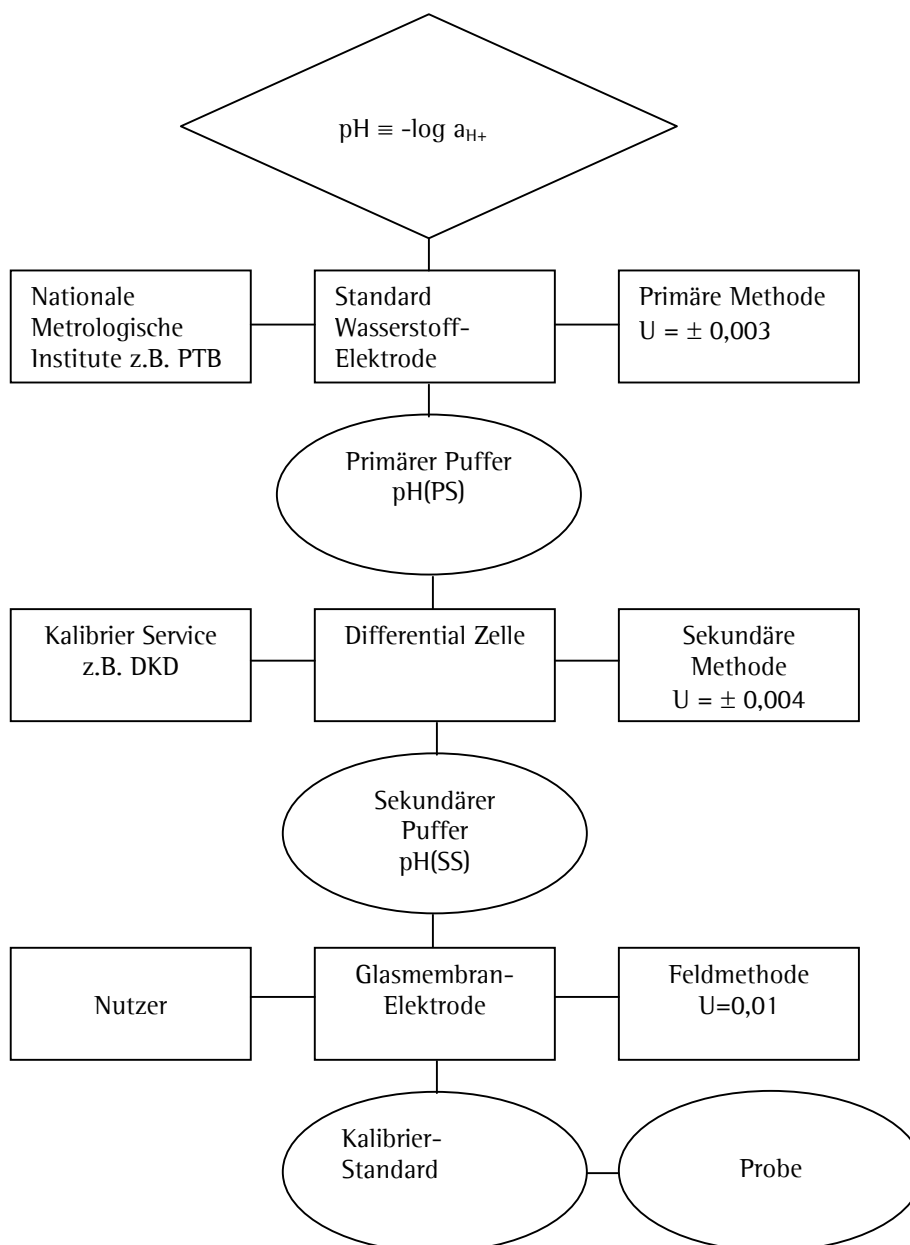
Die gebräuchlichen Pufferlösungen im Labor sind technische Puffer zur Kalibrierung des pH-Wertes auf zwei Nachkommastellen. Sie werden in unterschiedlichen Verpackungsformen angeboten (Glasampullen oder versiegelte Kunststoffbeutel à 25 ml, Kapseln mit Pulver zum Auflösen in Wasser, Flaschen verschiedener Größe). Welche Verpackungsart man wählt, hängt davon ab, wie häufig kalibriert werden muss, da Pufferlösungen nur begrenzt haltbar sind. Insbesondere stark alkalische Lösungen verändern ihren pH-Wert durch CO₂-Aufnahme aus der Luft merklich. In der verschlossenen Flasche halten sich Puffer, insbesondere solche mit Fungizid-Zusatz mehrere Monate bis zwei Jahre. Ist die Flasche angebrochen, sollten auch diese Lösungen in einigen Wochen verbraucht werden. Aus Kapseln angesetzte Pufferlösungen halten sich bei Raumtemperatur ca. 10 - 14 Tage, es ist daher sinnvoller regelmäßig 100 ml Lösung als seltener 500 ml anzusetzen. Um eine Verschleppung von Flüssigkeiten in den Puffer zu vermeiden sollten Kalibrierungen NIE im Vorratsgefäß durchgeführt werden. Einmal entnommen Puffer NIE in das Vorratsgefäß zurückgießen. Im Becherglas halten sich Pufferlösungen maximal 2 Stunden, insbesondere alkalische Puffer sollten nur einmal verwendet werden.

⁵ IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry

Die Rückführbarkeit von Pufferlösungen auf internationale Standards

Wie alle zur Kalibrierung und Justierung von Messgeräten verwendeten Standards lassen sich auch die pH-Pufferlösungen auf internationale Normale zurückführen. Als Rückführbarkeit wird eine lückenlos dokumentierte Kette von Vergleichsmessungen bezeichnet, mit der die Verbindung vom Normal zum Gebrauchsstandard hergestellt wird. Hierbei ist die Messunsicherheit, aus der sich schließlich die Toleranz des Gebrauchsstandards ergibt, für jede der Vergleichsmessungen bekannt.

Primäre Standards sind gemäß IUPAC Standards, von denen bekannt ist oder allgemein anerkannt wird, dass sie den höchsten metrologischen Ansprüchen genügen und deren Wert ohne Vergleich mit anderen Standards gleicher Zusammensetzung akzeptiert wird. Primäre pH-Standards sind wässrige Lösungen ausgewählter Puffer, deren pH-Wert [pH(PS)] über einen Temperaturbereich von 0 - 50 °C durch Messungen mit einer Zelle ohne Übertragung (Harned Zelle) gemessen wird. Sekundäre Standards sind Standards, deren Wert durch Vergleich mit primären Standards gleicher Zusammensetzung bestimmt wird.



Die eigentliche pH-Messung

Im Folgenden wird die pH-Messung unter typischen Laborbedingungen betrachtet. Der pH-Bereich liegt zwischen $\text{pH} = 2$ und $\text{pH} = 12$, die Temperatur zwischen 10 °C und 50 °C . Das System ist gepuffert, wässrig und homogen, mit einem Salzgehalt von ca. $0,5 - 4\text{ mol/l}$. Hier liegt der Bereich vor, in dem praktisch alle Standardelektroden eingesetzt werden können. Ist das pH-Meter kalibriert, können Proben gemessen werden. Hierzu wird die Elektrode in die Probenlösung eingetaucht und die Probe einige Zeit (ca. $1 - 5$ Minuten) leicht gerührt, bis eine stabile Anzeige des Messwerts erfolgt. Moderne pH-Meter wie die Messgeräte von Sartorius verfügen über eine Anzeige im Display, die einen stabilen Messwert signalisiert.

Nach jeder Messung sollte die Elektrode mit deionisiertem Wasser abgespült und vorsichtig mit saugfähigem, weichem Papier abgetupft werden ohne die Glasmembran direkt zu berühren (Elektroden niemals abreiben).

Optimierung der pH-Messungen

Den größten Einfluss auf das Ergebnis einer pH-Messung haben die Eigenschaften der Elektrode (Steilheit, Verstopfung des Diaphragmas usw.). Hier bietet regelmäßige Kalibrierung den besten Weg, um Störungen zu vermeiden. Die pH-Meter der Professional-Serie bieten die Möglichkeit ein Kalibrierintervall festzulegen. Das Gerät erinnert den Nutzer dann automatisch an die fällige Kalibrierung.

Durch sorgfältige Laborarbeit lassen sich eine Reihe anderer Einflüsse auf die Messung minimieren, so eine unterschiedliche Füllhöhe des Innenelektrolyten. Sehr genaue Messungen werden auch davon beeinflusst, wie intensiv die Probe gerührt wird, insbesondere durch Kohlendioxidaustausch mit der Luft, kann es zu einer Drift des Messwertes kommen. Zu einer Drift des Messwertes kommt es auch, wenn die Elektrode von einer Lösung mit extrem sauren pH-Wert (z.B. $\text{pH} = 1$) direkt in eine stark alkalische Lösung kommt oder umgekehrt (Memory Effekt).

Kurzanleitung zur Messung des pH-Wertes mit Glasmembranelektroden

1. Eine für den vorliegenden pH- und Temperaturbereich und das zu messende Material (Flüssigkeit, Gel, Suspension,...) geeignete Elektrode auswählen. Falls kein Temperaturfühler eingebaut ist, separaten Temperaturfühler verwenden.
2. Vorbereiten der Elektrode
Bei Elektroden mit flüssigem Innenelektrolyten die Nachfüllöffnung öffnen (Gummistopfen entfernen oder Schieber öffnen), gegebenenfalls Elektrolyt auffüllen.
Während der Kalibrierung und der Messung muss die Nachfüllöffnung IMMER geöffnet sein.
Wässerungskappe von der Elektrode abziehen.
Elektrode mit deionisiertem Wasser abspülen und trocken tupfen.
3. Elektrode (und u.U. Temperaturfühler) gemäß Betriebsanweisung an das pH-Meter anschließen.
4. pH-Meter kalibrieren
Für den zu erwartenden pH-Bereich geeigneten Puffer auswählen (z.B. technische Puffer mit pH = 4,0; pH = 7,0 und pH = 10,0).
Die pH-Werte der Pufferlösungen müssen um mindestens zwei Einheiten auseinander liegen, um automatisch erkannt zu werden.
Immer in dem Temperaturbereich kalibrieren, in dem auch gemessen wird.
Puffersatz im Menü des pH-Meters auswählen.
Am pH-Meter Anzeigemodus "pH" wählen.
Pufferlösung in geeignetem Gefäß vorbereiten.
Elektrode (und u.U. Temperaturfühler) in die Pufferlösung (z.B. pH = 7,0) eintauchen, vorsichtig rühren und stabile Anzeige abwarten.
Messwert mit der Taste "Standardize" übernehmen.
Elektrode aus der Pufferlösung nehmen, mit deionisiertem Wasser abspülen und trocken tupfen.
Für den zweiten und weitere Puffer genauso verfahren.
Beim Basic-Meter PB-20 erscheint die Anzeige "good Electrode" im Display, wenn die Steilheit der Elektrodenkennlinie in Ordnung ist (90 ... 105% des theoretischen Wertes). Bei den pH-Metern der PP-Reihe wird eine Fehlermeldung angezeigt, wenn die Elektrodenkennlinie nicht in Ordnung ist.
5. Messung der Probe
Vorbereitete Probe in ein geeignetes Gefäß geben.
Elektrode mit deionisiertem Wasser abspülen und trockentupfen.
Elektrode (und u.U. Temperaturfühler) in die Probe eintauchen, vorsichtig rühren und stabile Anzeige abwarten.
Elektrode aus der Probe nehmen, mit deionisiertem Wasser abspülen und trockentupfen.
6. Lagern der Elektrode
Zwischen zwei Messungen die Elektrode in wässriger Lösung (z.B. verdünnter Puffer pH = 7), nicht in deionisiertem Wasser, aufbewahren, dabei Nachfüllöffnung schließen.
Wird länger nicht gemessen, Elektrode vom Messgerät trennen, mit deionisiertem Wasser abspülen und Wässerungskappe mit KCl-Lösung aufsetzen, dann Nachfüllöffnung schließen.