

Überführungsspannung an pH-Messketten im Bereich pH<4 oder pH>10

In diesem Artikel ist das Thema der Überführungsspannung für saure Lösungen unter pH=4 und basische Lösungen im Bereich über pH=10 behandelt. Sie erfahren, wie diese elektrische Spannung entsteht, was Sie zur Vermeidung von Messabweichungen tun können und warum das Justieren keine optimale Lösung ist.

Dipl.-Ing. Ralf Degner, Luitpoldstr. 11a, D-86415 Mering

Die Überführungsspannung entsteht an der Kontaktfläche zwischen der Referenzelektrolytlösung oder dem Referenzelektrolytgel und der Messlösung. Ursache ist ein Ionenaustausch der Lösungen. Beide Lösungen versuchen ihre Ionenkonzentrationen ins Gleichgewicht zu bringen, indem Ionen aus der Lösung mit der höheren Konzentration in die Lösung mit der geringeren Konzentration diffundieren. Da Ionen elektrisch geladene Teilchen sind, diffundieren elektrische Ladungen über die Kontaktfläche. An beiden Seiten können elektrische Potenziale entstehen. Die Differenz dieser Potenziale ist die Überführungsspannung. Da die Überführungsspannung Bestandteil des Messsignals ist, kann sie das Messergebnis mehr oder weniger stark beeinflussen [1].

Die gelösten Ionen können unterschiedliche Ladungen und Beweglichkeiten haben oder in unterschiedlichen Konzentrationen vorhanden sein. Diffundieren Phosphat- und Wasserstoffionen in die gleiche Richtung, so transportieren die Phosphationen jeweils 3 negative Ladungen und die Wasserstoffionen jeweils 1 positive Ladung. Bei gleicher Konzentration beider Ionenarten entsteht jedoch an der Überführung kein negatives Potenzial, sondern aufgrund der höheren Diffusionsgeschwindigkeit der Wasserstoffionen ein positives Potenzial. Die Phosphationen mindern lediglich die Höhe des positiven Potenzials.

Bei 25°C und unendlicher Verdünnung beträgt die Ionenbeweglichkeit, z. B. beim:

$$\text{Wasserstoffion: } \Lambda = 3498 \text{ cm}^2 / \text{s} \cdot \text{V}$$

$$\text{Hydroxidion: } \Lambda = 1970 \text{ cm}^2 / \text{s} \cdot \text{V}$$

$$\text{Chloridion: } \Lambda = 764 \text{ cm}^2 / \text{s} \cdot \text{V}$$

$$\text{Kaliumion: } \Lambda = 735 \text{ cm}^2 / \text{s} \cdot \text{V}$$

$$\text{Calcium } \Lambda = 595 \text{ cm}^2 / \text{s} \cdot \text{V}$$

$$\text{Hydrogencarbonat: } \Lambda = 445 \text{ cm}^2 / \text{s} \cdot \text{V} [2]$$

Wasserstoffionen sind mit Abstand die schnellsten der gelösten Ionen, gefolgt von den Hy-

droxidionen. Im Bereich zwischen pH=4 und pH=10 ist, in der Praxis, der Einfluss dieser beiden Ionenarten auf die Überführungsspannung jedoch gering. Ihre Konzentrationen betragen maximal 0,0001 mol/l, so dass die anderen gelösten Ionen die Größe der Überführungsspannung bestimmen, insbesondere die Ionen der Referenzelektrolytlösung.

Die Größe der Überführungsspannung einer Referenzelektrode, lässt sich durch Vergleichsmessungen mit einer speziell geprüften Referenzelektrode einfach messen [3,4].

Bei einem pH unter pH = 4 bestimmt das Wasserstoffion zunehmend die Überführungsspannung, sodass die Steilheit der Kennlinie mit dem pH abnimmt. Im Bereich über pH=10 passiert das Gleiche durch die Hydroxidionen, nur mit umgekehrten Vorzeichen des elektrischen Potenzials. In diesem Bereich nimmt die Steilheit mit zunehmenden pH ab. Natriumionen können diesen Effekt bei einer Querempfindlichkeit der Glasmembran (Alkalifehler) noch deutlich verstärken.

Eine häufig praktizierte Methode zur Kompensation des störenden Effektes der Überführungsspannung, ist das Justieren der Messeinrichtung [5] mit entsprechend sauren oder basischen Pufferlösungen. Hierbei wird das Messgerät auf die beeinflusste Kennlinie eingestellt.

Ein Problem ist, dass die Beweglichkeit der Wasserstoffionen von einer Anzahl von Bedingungen abhängt. So ändert z. B. die Temperatur oder die Art und Konzentration der anderen Ionen die Beweglichkeit der Wasserstoff- bzw. Hydroxidionen. Diese Einflüsse wirken umso stärker je größer der Wert für die Überführungsspannung ist, mit der entsprechenden Wirkung auf die Unsicherheit der Messergebnisse.

Der erste Schritt zum sicheren Messwert ist daher, die Überführungsspannung so gering wie möglich zu halten. Geeignete

Voraussetzungen sind eine hohe Elektrolytkonzentration in der Referenzelektrode, eine hohe Ausflussgeschwindigkeit der Elektrolytlösung und eine gleichmäßig gerührte Messlösung.

Die ausfließende Elektrolytlösung und das Rühren der Messlösung verhindern, dass es zu einer Kontaktfläche, mit Ansammlungen von Ionen, unter Bildung von störenden Diffusionspotenzialen kommt.

Entscheidend hierfür ist die Wahl der Messkette. Bei einer Referenzelektrode mit Elektrolytgelfüllung gibt es praktisch keinen Ausfluss, der elektrische Kontakt zur Messlösung beruht auf der Diffusion der Elektrolytionen, d. h., hier kann die Überführungsspannung im vollen Umfang entstehen. Verarmt das Gel in der Nähe der Überführung aufgrund einer zu geringen Nachdiffusion an Elektrolytionen, wird dieser Effekt deutlich verstärkt. Auch eine Referenzelektrode mit Keramikdiaphragma ist aufgrund des geringen Elektrolytausflusses schnell überfordert.

Für Messungen im sehr niedrigen, aber auch sehr hohen pH-Bereich, sind Referenzelektroden mit einem Schliff als Überführung am besten geeignet. Häufig reichen auch Referenzelektroden z. B. mit einer Kapillare oder einem Platindiaphragma.

Wichtig ist auch die Überwachung und Wartung der Messkette. Eine verschmutzte Überführung (Diaphragma) mindert den Elektrolytausfluss und bei einer verdünnten „verbrauchten“ Elektrolytlösung verliert der Elektrolyt seine stabilisierende Wirkung. Das Überwachen der Messkette erfolgt durch regelmäßiges Kalibrieren (nicht Justieren) im betreffenden pH-Bereich. Sofern die Warngrenze überschritten ist, muss die Messkette wieder in den prüffähigen Zustand versetzt werden, z. B. durch Wechsel der Elektrolytlösung oder durch Reinigen der Überführung. Dies ist bei Messketten, deren Schliff sich öffnen lässt, besonders einfach.

Bei einigen Anwendungen kann es aufgrund der Gegebenheiten notwendig sein, die Messeinrichtung trotzdem zu justieren, z. B. sofern aufgrund der Druckbedingungen, auf der Seite der Messlösung nur eine Referenzelektrode mit Elektrolytgel oder -polymerisat, verwendbar ist, z. B. bei Prozessmessungen. Zunächst sollte jedoch geprüft werden, ob eine Messkette mit einer druckbeaufschlagten Referenzelektrode verwendbar ist. Vor dem Justieren,

durch Kalibrieren und ggf. zusätzliche Prüfungen sicherstellen, dass die Messkette im einwandfreien Zustand ist. Für das Justieren die Bedingungen in der Referenzlösung (pH-Pufferlösung) den Messbedingungen so weit wie möglich anpassen, z. B. die Temperatur oder Matrixstandards mit bekanntem stabilen pH. Dies kann z. B. durch eine Vergleichsmessung gegen eine pH-Referenzmesseinrichtung im Probenmaterial erfolgen. Die erhöhte Überführungsspannung und die Vergleichsmessung können jedoch einen erheblichen Einfluss auf die Unsicherheit der Messergebnisse haben.



Fazit

Im Bereich kleiner pH=4 oder größer pH=10 geeignete Messketten verwenden. Bei Messungen in alkalischen Lösungen eine Messkette mit entsprechend geringer Querempfindlichkeit achten. Die Prüffähigkeit der Messketten durch regelmäßiges Kalibrieren überwachen und bei Bedarf durch Reinigen oder einen Wechsel der Elektrolytlösung, wiederherstellen.

Eine gute pH-Messung beschränkt sich nicht auf das Drücken der „Cal“-Taste zum Justieren der Messeinrichtung.

Anmerkung

Im Text wurde zur Vereinfachung der gebräuchliche Begriff „Wasserstoffionen“ verwendet, korrekt ausgedrückt, handelt es sich um „Hydroniumionen“.

Literatur

1. Ralf Degner, Offsetspannung der pH-Messkette, www.APPL-SYSTEM.de, Publikation 001. 2012
2. Orion Finds Great UPotential" in Liquid Junctions, Orion Research Incorporated, September 1969
3. Ralf Degner, pH-Messung Leitfaden für Praktiker, Wiley VCH, 2009
4. Ralf Degner, Überführungsspannung bei pH-Messungen, LaborPraxis 4, 2003, S. 34-36
5. Ralf Degner, Kalibrieren und Justieren von Prüf- und Messeinrichtungen, www.APPL-SYSTEM.de, Publikation 003. 2012