

pH-Messung in organischen und teilorganischen Flüssigkeiten

pH-Messungen erfolgen nicht nur in wässrigen Lösungen, sondern auch in einer Anzahl teilwässriger Flüssigkeiten, z. B. Spirituosen, Milch und auch rein organischer Chemikalien. Dieser Artikel behandelt einige der speziellen Aspekte dieser Messungen.

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

Streng genommen gibt es den pH nur in verdünnten wässrigen Lösungen. „Die saure Reaktion wird durch die Aktivität der vorhandenen Wasserstoffionen“ (1) bestimmt. Die basische Reaktion wird durch die Aktivität der vorhandenen Hydroxidionen bestimmt.“

Hierbei ist zu beachten, dass in wässrigen Lösungen nahezu keine Wasserstoffionen existieren, der Begriff „Wasserstoff“ steht hier synonym für Hydronium- bzw. Oxoniumionen. In organischen Flüssigkeiten erzeugen Lyoniumionen die „saure“ und Lyationen die „basische“ Wirkung.

Mit den vorhandenen Messsystemen ist der pH als Maß einer Einzelionenaktivität prinzipiell nicht messbar (1). Lediglich in stark verdünnten wässrigen Lösungen, in denen die „Wasserstoff“ionenkonzentrationen nahezu der Wasserstoffionenaktivität entspricht, ist eine annähernde Aussage über den pH möglich. In der Praxis entspricht der gemessene pH-Wert daher nicht dem wahren pH, sondern einem durch eine Konvention (2) festgelegten Wert. Der praktische pH-Wert ist somit eine verfahrensabhängige Größe.

Entsprechend dieser international gültigen Konvention ist es daher auch in nicht- und teilwässrigen Systemen möglich, den pH-Wert zu messen. Bei diesen Messungen geht es somit nicht darum den wahren pH zu messen, sondern um einen vergleichbaren Wert.

Bei der Interpretation der Ergebnisse ist zu beachten, dass die pH-Skalen organischer Flüssigkeiten, sich erheblich von denen wässrigen Lösungen unterscheiden können.



Abb. 1 pH-Skalen verschiedener Flüssigkeiten

Messverfahren

Der Ablauf der Messung ist im Prinzip sehr einfach.

- Messeinrichtung kalibrieren.
- pH-Messkette in die Messlösung tauchen.
- Das pH-Messgerät zeigt den pH-Wert an.

Der Einfluss der Zusammensetzung auf die „Wasserstoffionenaktivität“ ist von dieser Konvention abgedeckt. Das, was die pH-Messeinrichtung anzeigt, ist der pH-Wert, unabhängig davon, ob dieser Wert mit dem wahren pH der Flüssigkeit übereinstimmt. Der Einfluss z. B. des Alkohols einer alkoholischen Flüssigkeit auf die „Wasserstoffionen“-Aktivität ist daher durch die Konvention abgedeckt und bleibt unberücksichtigt.

Entscheidend ist die Vergleichbarkeit der Messergebnisse und diese hängen erheblich von den Messbedingungen ab. Die Messbedingungen sollten daher in Kalibrier- und Prüf-anweisungen genau definiert sein.

Grundlage des Messverfahrens sind die Anforderungen an die Unsicherheit des Messergebnisses. Je geringer die Messunsicherheit sein soll, desto mehr Unsicherheitskomponenten sind zu beachten, desto aufwendiger ist das Verfahren. Wichtige Komponenten des Verfahrens sind die:

- Probenahme und Transport bzw. Messstelle bei der Messung vor Ort.
- Probenvorbereitung, z. B. mischen mit Wasser, entfällt bei der Messung vor Ort.
- Messeinrichtung, Eigenschaften der pH-Messkette, Funktionen des Messgerätes, Kalibrierung
- Messbedingungen, z. B. Temperatur, Anströmung, Pufferkapazität, Ionenstärke bei wässrigen Lösungen oder Phasengrenzspannung bei rein organischen Lösungen.

Probenvorbereitung: Die Messung kann entweder direkt in der Flüssigkeit erfolgen oder bei mit Wasser nicht verdünnbaren Flüssigkeiten, nach einer Extraktion (mischen mit Wasser) in der wässrigen Phase.

Bei rein organischen Flüssigkeiten treten in einigen Fällen störende Phasengrenzspannungen auf. Es kommt zu langen Einstellzeiten aufgrund einer Entwässerung der Membran. Häufig wird daher die Probe definiert mit Wasser gemischt (Messung in der wässrigen Phase) bzw. verdünnt. Das Ergebnis ist nun nicht mehr der pH der Probe, sondern der pH des Extraktes bzw. der Verdünnung. Ein Umrechnen auf die Bedingungen der Probe ist praktisch nicht möglich, dennoch können diese Werte nützliche Größen zur Beurteilung der Proben sein.

Wässrige Lösungen organischer Flüssigkeiten weisen in der Regel eine geringe Ionenstärke auf, dies führt zu Problemen bei der Überführungsspannung (5). Die Werte sind instabil und die Einstellzeit sehr lang. Bei verschiedenen Anwendungen (z. B. Boden, Regenwasser) wird dies durch Zugabe eines Salzes (Kaliumchlorid, Natriumchlorid oder Calciumchlorid) behoben. Auch die Salzzugabe ändert den pH der Messlösung. Nach der Salzzugabe entspricht der pH-Wert dem pH der Salzlösung und nicht dem der Probe. Allerdings kann auch dieser pH-Wert eine nützliche Größe zum Charakterisieren der Probe sein.

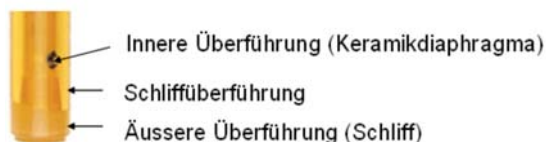


Abb. 2 Referenzelektrode mit Elektrolytbrücke und Schliffüberführung.

Messeinrichtung: Bei der Messeinrichtung spielt die pH-Messkette eine wesentliche Rolle. Am vielseitigsten lassen sich die Aufgaben mit einer Zeitabmesskette bewältigen. Die Referenzelektrode sollte eine Elektrolytbrücke mit Schliffüberführung sein. Auch eine Hochalkali-Glasmenbran kann mit ihrer dünnen Quellschicht vorteilhaft für das Einstellverhalten sein. Bei der Referenzelektrode kann die Brückenelektrolytlösung auf die Messlösung angepasst und so die Überführungsspannung verringert werden.

Eine neutrale Elektrolytlösung verhindert, dass eine saure Elektrolytlösung den pH einer Messlösung mit geringer Pufferkapazität senkt.

Ein wichtiger Faktor ist die Kalibrierung der Messeinrichtung (5). Insbesondere bei reinen organischen Flüssigkeiten oder hohen Anteilen organischer Flüssigkeiten, kommt es zur

Entwässerung der Membran. Während dieser Zeit nimmt die Einstellzeit zu. Bei mit Wasser verdünnbaren Flüssigkeiten kommt es vorübergehend zu Phasengrenzspannungen an der Membran und dauerhaft an der Überführung der Messkette. Nach dem Wechseln von der Referenzlösung in die organische Flüssigkeit entstehen zwischen der Referenzlösung in der Quellschicht sowie der Überführung und der organischen Messlösung Phasengrenzen mit entsprechenden Störspannungen. Beim Wechsel von der Messlösung in die Referenzlösung entsteht dieser Effekt in umgekehrter Richtung. Eine Referenzelektrode mit hoher Ausflussrate (Schliff) und einer angepassten Referenzelektrolytlösung hilft, diesen Effekt zu reduzieren.

In einigen Fällen sind Kontrollmessungen mit einem Kontrollstandard sinnvoll. Dieser Kontrollstandard sollte eine den Proben entsprechende organische Flüssigkeit, mit stabilem pH sein. Hierdurch lassen sich die zeitaufwendigen Wechsel zwischen den unterschiedlichen Messmatrices reduzieren.

Von einem Nachjustieren der Messeinrichtung ist abzusehen, da normalerweise keine justierbaren systematischen Abweichungen ersichtlich sind.

Messbedingungen

Neben den bereits beschriebenen Bedingungen; Pufferkapazität und Ionenstärke kommen der Temperatur, der Anströmung und dem elektrischen Widerstand noch Bedeutung zu. Die Temperatur beeinflusst praktisch alle anderen Einflussgrößen auf die pH-Messung, daher sollte ein Arbeitsbereich festgelegt werden.

Ein Anströmen (z. B. Rühren) verbessert grundsätzlich das Einstellverhalten der Messkette, allerdings entsteht auch ein Anströmfehler, der entsprechend den Anforderungen an die Unsicherheit der Messergebnisse begrenzt werden sollte. Bei organischen Flüssigkeiten, mit sehr hohem elektrischen Widerstand, kann das Anströmen elektrostatische Aufladungen verursachen. Weiterhin verursacht ein zu hoher Widerstand, an der Überführung instabile Messwerte.

Fazit

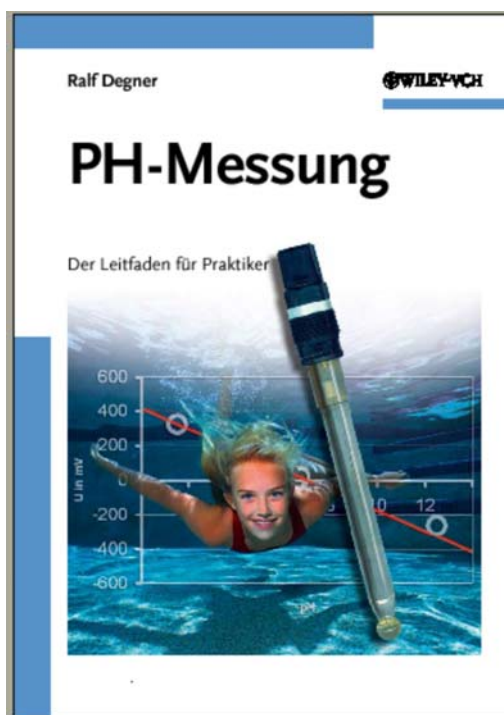
Für sinnvolle Messungen sollte eine Verfahrensanweisung erstellt werden, die alle relevanten Unsicherheitskomponenten berücksichtigt. Die Unsicherheit sollte im Rahmen

einer Validierung ermittelt und im Rahmen regelmäßiger Kalibrierungen sowie zusätzlicher Prüfungen regelmäßig bestätigt werden.

Literatur

- 1) pH-Messung Allgemeine Begriffe, DIN 19260:2005
- 2) Referenzpufferlösungen zur Kalibrierung von pH-Meßeinrichtungen, DIN 19266:2000
- 3) Kalibrieren und Justieren von Prüf- und Messeinrichtungen, www.APPL-SYSTEM.de, Publikation 003/12 2. Jul. 2012, Ergänzte Version 10. Jul. 2012
- 4) Bestimmung des pH-Werts, DIN 38404-5:2009
- 5) Offsetspannung der pH-Messkette, www.APPL-SYSTEM.de, Publikation 001/12 Mai 2012

Buch pH-Messung - Der Leitfaden für Praktiker



Autor: Dipl.-Ing. Ralf Degner

Preis: € 55,- zzgl. € 3,- Versand zzgl. MwSt.

1. Auflage - Oktober 2008

250 Seiten, Softcover

Ein Buch für Praktiker, das auch dem erfahrenen Profi noch einiges Neues zu bieten hat. Themen wie die Kalibrierung und die Qualitäts-

sicherung bei der pH-Messung werden Sie aus einem neuen Blickwinkel betrachten.

Anwendung: Sie erhalten eine Vielzahl an Beispielen für die praktische pH-Messung in den verschiedensten Materialien, sei es die Online-Messung im Abwasser, die Kontrollmessung von Textilien oder die Profil-Messung in Seen.

Grundlagen: Sie bekommen erklärt, was der pH ist, wie die Messkette funktioniert und wie sich Störungen auswirken, praktisch alle Kenntnisse, um das Verhalten einer pH-Messkette richtig beurteilen zu können.

Qualitätssicherung: Die Umsetzung der Prüfmittelüberwachung beeinflusst erheblich die bisher gewohnten Verfahrensabläufe. Lesen Sie wie die Qualitätssicherung speziell für die pH-Messung abläuft und welche Unsicherheit Ihre Messergebnisse haben können.

Seminar: Potentia Hydrogenii pH (pH-Wert)

Die gute Reproduzierbarkeit vieler Messungen täuscht eine gute Qualität der Messung vor. Die Wahrheit ist häufig unerwünscht, da diese zu unangenehmen Erkenntnissen und einer geänderten Arbeitsweise führen kann. Wer gesteht sich und anderen schon gerne ein, dass alle bisherigen Messergebnisse mehr oder weniger zweifelhaft sind, zumal die Messungen ja nach allgemein gängiger Praxis erfolgten.

Bei diesem Seminar geht es also nicht um die gängige Praxis, sondern um korrekte pH-Messungen. Auf der Grundlage der internationalen Normung, Veröffentlichungen anerkannter Autoren und eigener Untersuchungen erhalten Sie Informationen, aus welchen Gründen die gängige Arbeitsweise unkorrekt ist und wie Sie es besser machen können.

Basis für eine korrekte Arbeitsweise ist die Qualitätssicherung, also die Wahl der Messeinrichtung, des Messverfahrens und des Kalibrierverfahrens. Beim Kalibrier- und Messverfahren zeigt bereits eine kurze Betrachtung der Forderungen der Normen zur allg. Qualitätssicherung, die Angaben des metrologischen Instituts oder der Akkreditierungsstelle die Schwachpunkte der Messpraxis gemäß Gebrauchsanweisung auf.

Sofern Sie noch nach der herkömmlichen Gebrauchsanweisung messen, sollten Sie überwinden und sich informieren, wie die pH-Messung korrekt erfolgt.