

pH-Messung in ionenarmen Lösungen



Orion Pure Water
pH-Test Kit

Inhalt: 4 Flaschen (je 475 mL) Pure Water pH-Puffer A, pH 6.97
2 Flaschen (je 475 mL) Pure Water pH-Puffer B, pH 4.10
2 Flaschen (je 50 mL) pHISA Einstell-Puffer
1 Spritze (1 mL)
Karte mit Gebrauchsanleitung und Applikationsvorschrift
Nr. 501.

Soll der pH-Wert einer ionenarmen Probelösung, z.B. Regen-, Prozess- oder Kesselspeisewasser usw. bestimmt werden, so treten nach Kalibrierung mit herkömmlichen Pufferlösungen Probleme auf: Die pH-Elektroden sprechen nur langsam und unstabil an, was zu schlecht reproduzierbaren und ungenauen Resultaten führt.

Problematik der Messung

Die Ungenauigkeiten werden durch die geringe Leitfähigkeit der Probe, die unterschiedliche Ionenstärke in Proben und Pufferlösungen, unstabile Diffusionspotentiale und die Aufnahme von Kohlendioxid verursacht.

Die Kalibrierung von pH-Messketten erfolgt üblicherweise in pH-Puffern mit hoher Ionenstärke. Wird anschliessend in einer ionenarmen Probe gemessen, so verlangsamt sich die Ansprechzeit der Elektrode. Für genaue Messungen sollten Kalibrier- und Messlösungen vergleichbare Ionenstärken aufweisen.

Wenn zwei unterschiedliche Lösungen (Innenelektrolyt und Messlösung) miteinander in Berührung kommen, ergibt sich eine Diffusion bis ein Gleichgewicht erreicht ist. Da verschiedene Ionen ungleiche Mobilitäten aufweisen und mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten diffundieren, bildet sich am Diaphragma zwischen dem Elektrolyten in der Referenzelektrode und der Probe ein Diffusionspotential aus. Je grösser der Konzentrationsunterschied der beiden Lösungen ist, desto grösser ist das Diffusionspotential. Konstante, reproduzierbare Diffusionspotentiale werden nur dann erreicht, wenn die Ionenstärken der Probe und der Kalibrierlösungen der Ionenstärke des Innenelektrolyten der Referenzelektrode ähnlich sind.

Die konventionelle Lösung

Die meistempfohlene und auch allgemein akzeptierte Lösung ist die Verwendung einer pH-Elektrode mit einem niedrigen Elektrodenwiderstand. Diese Elektroden zeigen denn auch tatsächlich ein verbessertes Einstellverhalten in

Reinstwasserproben, jedoch nicht, wie allgemein angenommen wird, wegen des geringen Elektrodenwiderstandes, sondern vielmehr weil dieses pH-Membranglas sich in der aggressiven Probe auflöst und damit die Ionenstärke im Messgut erhöht. Diese Technik ist für reproduzierbare Messungen nicht geeignet.

Um den Messkreis zu vervollständigen, wird für Reinstwassermessungen eine Referenzelektrode mit Schliffdiaphragma empfohlen und verwendet. Das Schliffdiaphragma liefert im allgemeinen ein stabileres Diffusionspotential als ein Keramikdiaphragma. Die erhöhte Diffusionsrate des Innenelektrolyten einer Referenzelektrode mit Schliffdiaphragma führt jedoch zu einer nicht kontrollierbaren Erhöhung der Ionenstärke der Probe. Das Ansprechverhalten wird zwar verbessert, aber es können Messfehler entstehen, die den pH-Wert verfälschen.

Unsere Lösung

ORION hat eine neue Methode unter Verwendung einer qualitativ hochstehenden ROSS pH-Einstabmesskette entwickelt, welche die oben erwähnten Probleme weitgehend vermeidet. Für die Kalibrierung werden spezielle, verdünnte pH-Pufferlösungen verwendet. Die Probe wird mit einem Additiv, pHISA, versetzt, das die Ionenstärke der Probelösung einstellt, ohne dabei den pH-Wert zu verändern. Dadurch werden die Ansprechzeiten bei der pH-Messung verringert und die Messgenauigkeit verbessert. Die minimalen pH-Verschiebungen zwischen 0.005 und 0.01 pH-Einheiten werden dadurch eliminiert, dass pH-Puffer, Probe und Innenelektrolyt vergleichbare Ionenstärken besitzen. Die Verschmutzung, welche durch das Verschleppen von pH-Pufferlösung mit höherer Ionenstärke verursacht werden könnte, wird ebenfalls reduziert.