

Elektroden kalibrieren – ja oder nein?

Immer wieder tritt die Frage auf, wie eine Elektrode richtig geprüft werden kann bzw. wie denn Elektroden kalibriert werden.

Kurz gefasst: Nur pH-Elektroden werden kalibriert, (fast) alle anderen nicht!

Eine Elektrode (bzw. ein Elektrodensystem aus Indikator- und Bezugselektrode) liefert immer nur ein Potential in mV, auch wenn das Messgerät, an dem die Elektrode angeschlossen ist, etwas anderes, z.B. einen pH-Wert, anzeigt. Dieses Potential ist abhängig von der Konzentration (besser: der Aktivität) der Ionen, die mit der Elektrode wechselwirken. Die Abhängigkeit von Potential und Ionenaktivität beschreibt die Nernst'sche Gleichung:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{z_e F} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}$$

Der pH-Wert, der negative, dekadische Logarithmus der H^+ - Ionen Konzentration, ist nichts anderes als eine Konzentrationsangabe. Bei der Kalibration einer pH-Elektrode mit mindestens 2 verschiedenen Puffern werden die Steilheit und der Nullpunkt der Kalibrationskurve bestimmt. Anhand dieser Kalibrationskurve berechnet das Messgerät bzw. der Titrator aus dem Potential der Elektrode in der zu messenden Lösung den pH-Wert. Die Kalibration wird also nur benötigt, um aus dem Elektrodenpotential eine Konzentration (bzw. pH-Wert) zu berechnen.

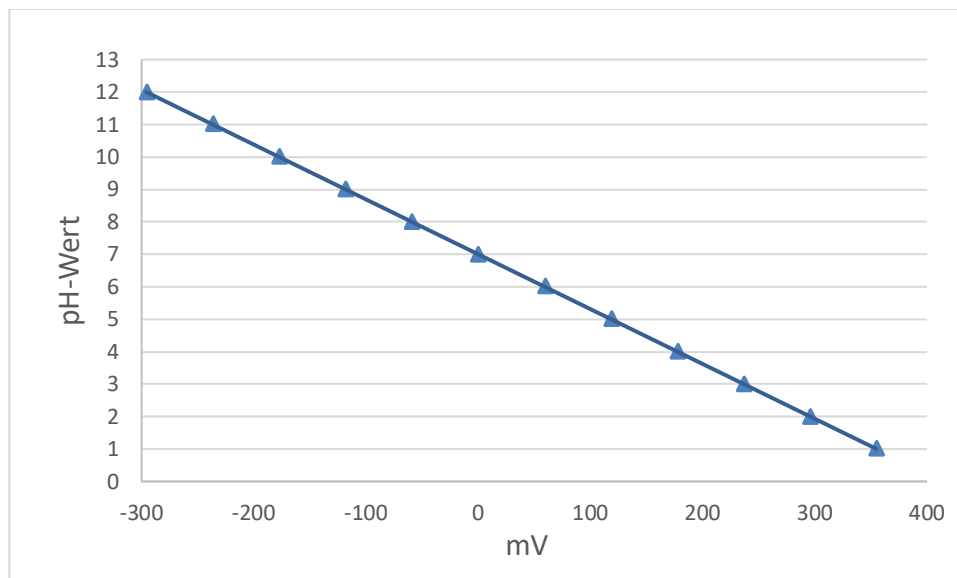


Abb: Kalibrationskurve

Aufgrund des großen Einflusses kleinster Potentialänderungen auf das Ergebnis ist eine Direktmessung des Säuregehaltes über den pH-Wert sehr ungenau, weshalb der Säuregehalt nur durch Titration schnell und genau bestimmt werden kann.

Kalibrierung einer Elektrode

Für eine Kalibration werden mehrere Lösungen (min. 2) genau bekannter Konzentration der Ionen, auf die die Elektrode anspricht, benötigt. Der Konzentrationsunterschied sollte mindestens eine Zehnerpotenz betragen! Solche Lösungen sind (fast) nur für pH-Kalibrationen (pH Puffer) erhältlich. Für andere Elektroden als pH Elektroden sind pH Puffer ungeeignet. So ist es Unsinn, zu versuchen, z.B. eine Silberelektrode mit einem pH-Puffer zu „kalibrieren“ – hier kann nichts Vernünftiges herauskommen!

Bei einer pH-Elektrode liefert die Kalibration einen guten Hinweis auf den Zustand der Elektrode: Liegt die Steilheit bei über 95% der theoretischen Steilheit (bei 25°C 59,16 mV/pH, Nernst-Gleichung), ist die Elektrode für Titrationsen noch OK. Liegt die Steilheit unter 95%, sollte die Elektrode ausgetauscht werden.

Überprüfung pH Elektroden für nichtwässriger Titration

Bei pH-Elektroden mit nicht-wässrigen Elektrolyten (z.B. N 6480 eth mit LiCl in Ethanol) ist der Nullpunkt der Elektrode so weit verschoben, dass die Elektrode vom Titrator ggf. als nicht kalibrierbar erkannt wird. In diesem Fall bestimmt man die Steilheit manuell, indem man das Elektrodenpotential in mV in 2 Puffern misst (z.B. pH 4,00 und 7,00) – die Steilheit ergibt sich als Potentialänderung in mV pro pH:

- Titrator auf eine mV-Methode umstellen
- Nachfüllöffnung der Elektrode öffnen
- Elektrode mit Wasser abspülen
- in pH-Puffer 4,00 tauchen
- Messwert nach 45 Sekunden ablesen
- Messung mit Puffer 7,00 wiederholen
- $\Delta mV / \Delta pH$ (im Beispiel mit Puffern pH 4 und pH 7: $\Delta pH = 3$)

59,16 mV/pH = 100 % Steilheit (bei 25°C)

$\Delta mV / \Delta pH$ = tatsächliche Steilheit

Außer bei pH-Messungen wird lediglich bei ISE-Messungen eine Konzentration direkt aus dem Elektrodenpotential berechnet – hierfür wird allerdings eine besondere Probenmatrix benötigt, die Einstellzeit der Elektrode liegt oft bei 10minuten und länger, bis ein stabiles Potential erreicht ist.

Überprüfung von Elektroden, bei denen eine Kalibrierung nicht möglich ist

Bei Titrationsen, die direkt mit dem Elektrodenpotential in mV als Messgröße arbeiten, wird eine Kalibration nicht benötigt, sie ist auch nicht möglich – das Potential wird nicht in eine Konzentration o.ä. umgerechnet.

Aber wie prüft man eine Elektrode, wenn keine Kalibration möglich ist? Egal um welche Elektrode es sich handelt, ob Silber-, Platin (Redox) -, Kupfer- oder Calciumelektrode, die Elektrode prüft man am besten durch die regelmäßige Titration eines geeigneten Standards.

Hierzu bietet sich die Titerbestimmung an: Führt man regelmäßig Titerbestimmungen durch, so muss man nur die aktuellen Titrationskurven mit denen mit einer frischen Elektrode vergleichen. Besonders einfach ist dies, wenn die Ergebnisse der Titration automatisch gespeichert oder gedruckt werden – so sind alle Titrationskurven vorhanden.

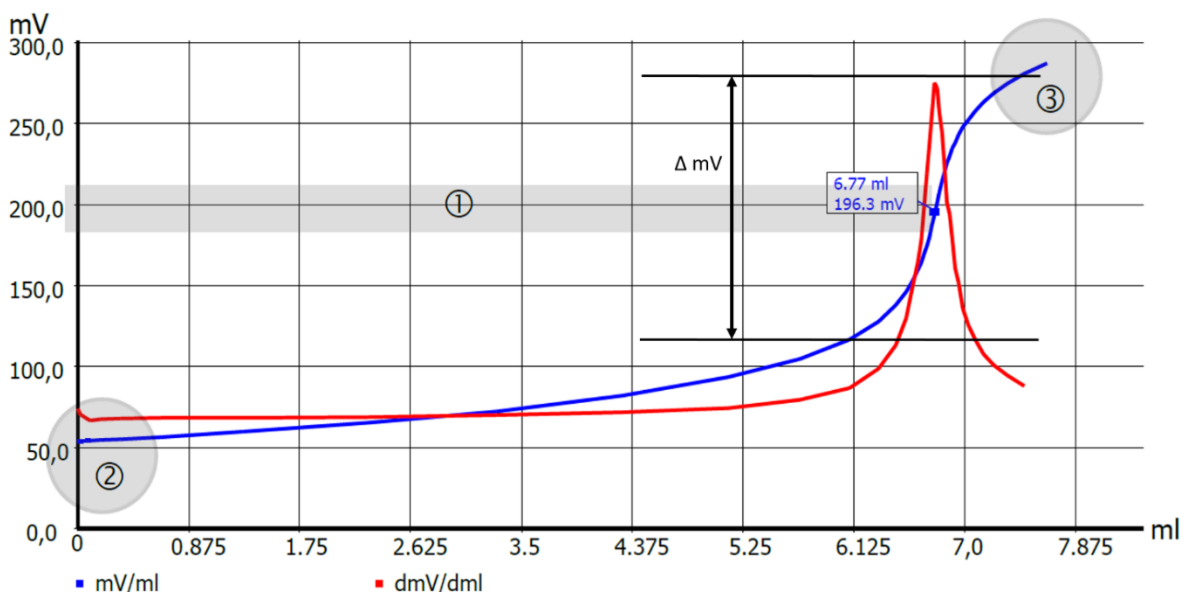
Deutlich flachere, unruhigere Titrationskurven mit geringerem Potentialsprung deuten auf eine gealterte Elektrode hin.

Die Kriterien sind dabei:

- Wird der Gehalt wiedergefunden? Die Wiederfindungsrate sollte $100 \pm 2 \%$ des spezifizierten Gehalts betragen.
- Ist der EQ in erwarteten Potential-Bereich? (1)
- Dauert die Titration länger als normal?
- Sind die Start- und Stopp- Potentiale bzw. der Potentialsprung ΔmV im erwarteten Bereich? (2 und 3)
- Hat die erste Ableitung die übliche Höhe oder den üblichen Wert im Maximum?
- Ist die Titrationskurve rauschfrei?

Bei der Titration eines Standards mit einer 0,1 mol/l Titrierlösung sollte der Potentialsprung ΔmV im steilen Bereich der Kurve über 80 mV betragen.

Meist ist der Potentialsprung deutlich größer, bei einigen Redox titrationen (z.B. Kaliumdichromat mit Fe^{2+}) kann ΔmV deutlich über 500 mV liegen!



Geeignete Applikationen zum Prüfen von Elektroden sind z.B.:

Ag-Elektrode	Ag 62 AgCl 62 AgCl 62 RG AgCl 6280 Ag 1100	Titerbestimmung von AgNO ₃
Pt-Elektrode	Pt 62 Pt 62 RG Pt 61 Pt 6280 Pt 5901	Titerbestimmung von Natriumthiosulfat
Cu - Elektrode	Cu 1100 Cu 60	Titerbestimmung von EDTA
Ca - Elektrode	Ca 1100 Ca 60	Titerbestimmung von EDTA

Die genannten Applikationen (und viele weitere) sind auf unserer Webseite zu finden.