

Kalibrierung als Basis der pH-Messung

DR. IRIS SOUND UND
HELMUT BECKER, SI ANALYTICS

Problemstellung

Zur Kalibrierung von pH-Messeinrichtungen werden Lösungen mit bekanntem pH-Wert eingesetzt, die auch als Referenz- oder Pufferlösungen bezeichnet werden. Da die Genauigkeit der pH-Messung letztendlich von der Kalibrierung abhängt, sollte auf deren Durchführung ein besonderer Augenmerk liegen. Aufgrund der Vielzahl an Pufferlösungen herrscht z.B. Unsicherheit darüber, welche und wie viele Pufferlösungen verwendet werden sollen.

Frage

Was ist eine Pufferlösung? Wie viele Kalibrierpunkte sind sinnvoll?

Antwort

Eine Pufferlösung besteht aus einer Mischung einer schwachen Säure und der konjugierten Base oder aus einer schwachen Base mit der konjugierten Säure. Sie hat die Eigenschaft, dass der pH-Wert der Lösung sich

bei Zugabe einer geringen Menge Säure oder Base nur wenig ändert [1]. In Abhängigkeit der verwendeten Komponenten und deren Konzentration ändert sich der pH-Wert der Lösung zum Teil in einem weiten Bereich z.B. bei HCl, Natriumcitrat (pH 1–5), Zitronensäure, Natriumcitrat (2,5–5,6), Essigsäure, Natriumacetat (3,7–5,6), Na_2HPO_4 , NaH_2PO_4 (6–9) oder Borax, Natriumhydroxid (9,2–11). Der pH-Wert einer Lösung ändert sich aber nicht nur mit deren Zusammensetzung sondern auch bei Temperaturveränderungen. In der DIN 19266 [2] sind Referenzpufferlösungen, die auch als DIN-19266-Pufferlösungen bezeichnet werden, genau spezifiziert. Das Temperaturverhalten dieser Referenzpufferlösungen wurde von metrologischen Instituten ermittelt (s. Tab. 1).

Im Unterschied zu Referenzpufferlösungen ist die Zusammensetzung von technischen Pufferlösungen nicht in Normen festgelegt. Es ist somit zu beachten, dass der Temperaturgang dieser Pufferlösungen variieren kann, selbst wenn für sie bei 25 °C derselbe nominelle pH-Wert spezifiziert ist: Gerade bei einer von 25 °C abweichenden Kalibriertemperatur können durch Nichtbeachtung dieser Unterschiede beachtliche Fehler in den Messergebnissen auftreten. Neben den unterschiedlichen Arten von Pufferlösungen spielt auch das Kalibrierverfahren eine große Rolle für die Genauigkeit der Messung. Diese Verfahren sind in der DIN 19268 [3] exakt beschrieben. Sie besitzen Vor- und Nachteile:

■ **Einpunkt-Kalibrierung:** Die Kalibrierung wird mit einer Pufferlösung durchgeführt. Hierbei wird nur der Nullpunkt der

pH-Elektrode überprüft und angenommen, dass die Steigung der verwendeten Elektrode in etwa der Nernststeigung entspricht. Der Zeitaufwand ist für diese Form der Kalibrierung am geringsten. Dieses Kalibrierverfahren ist nur für die Überprüfung von Pufferlösungen gleicher Zusammensetzung zu empfehlen und nicht für die Durchführung exakter pH-Messungen unbekannter Lösungen geeignet.

■ **Zweipunkt-Kalibrierung:** Es wird mit zwei Pufferlösungen kalibriert, welche sich vorzugsweise mindestens um zwei pH-Einheiten unterscheiden. Hierbei werden Steigung und Nullpunkt durch Legen einer Geraden durch die beiden Messpunkte ermittelt. Da pH-Elektroden in der Regel eine sehr gute Linearität besitzen, ist diese Form der Kalibrierung bereits ausreichend, um eine hohe Genauigkeit zu gewährleisten.

■ **Mehrpunkt-Kalibrierung:** Hierzu werden mindestens drei Referenzpufferlösungen eingesetzt. Der Abstand sollte möglichst $\Delta\text{pH} > 0,5$ pH-Einheiten sein. Die Kalibriergerade wird hierbei entweder mittels linearer Regression durch alle Messpunkte bestimmt oder es werden zwischen benachbarten Puffern Segmente gebildet, innerhalb derer Nullpunkt und Steilheit errechnet werden. Zur Beurteilung der Sicherheit des Verfahrens kann das Bestimmtheitsmaß (R^2) herangezogen werden. Es gibt an, wie gut die Übereinstimmung der Messwerte mit der Theorie ist und sollte einen Wert nahe 1 haben. Um eine Mehrpunkt-Kalibrierung durchzuführen, kommen sehr häufig alkalische Pufferlösungen zum Einsatz. Diese sind aber bezüglich ihrer Frische zu prüfen und deren prozentuale Fehlerauswirkung muss abgeschätzt werden.

In der Regel ist eine Zweipunkt-Kalibrierung mit den DIN-Puffern 4,01 und 6,87 ausreichend, da diese sehr stabil sind und pH-Elektroden aufgrund ihrer hohen Linearität auch über die Kalibrierpunkte hinaus eine hohe Messsicherheit bieten. Zur weiteren Absicherung kann die Zweipunkt-Kalibrierung auch noch durch eine anschließende Messung in einer Pufferlösung im Bereich des erwarteten pH-Wertes überprüft werden.

Fazit

Je höher die Genauigkeitsanforderungen an die pH-Messung sind, desto eher empfiehlt sich der Einsatz von DIN-19266-Pufferlösungen, die eine Genauigkeit von unter 0,01 pH besitzen. Mehrpunkt-Kalibrierungen können die Genauigkeit weiter steigern. Für die meisten Anwendungen ist eine Zweipunkt-Kalibrierung ausreichend.

Alle bisher erschienenen Tipps & Tricks finden Sie online unter www.laborpraxis.de/tippsandtricks.

+ 49 (0) 61 31 / 66 - 51 19

Die nächste Ausgabe beschäftigt sich mit der Genauigkeit der pH-Messung.

Literatur:

- [1] Römpp, Chemie-Lexikon, 9. Auflage, Thieme (1990)
- [2] DIN 19266, Referenzpufferlösungen zur Kalibrierung von pH-Messeinrichtungen, Beuth Verlag, (2000)
- [3] DIN 19268, pH-Messung - pH-Messung von wässrigen Lösungen mit pH-Messketten mit pH-Glaselektroden und Abschätzung der Messunsicherheit, Beuth Verlag, (2007)

Tabelle 1: Temperaturverhalten von Referenzpuffern

Temperatur in °C	pH		
10	3,997	6,923	9,332
20	4,001	6,881	9,225
25	4,005	6,865	9,180
40	4,027	6,838	9,068
50	4,050	6,833	9,011