

# Industrielle pH-Messung – Beiträge der Diffusionspotenziale zur Messunsicherheit

Industrial pH Measurement – Contribution of Diffusion Potentials to Measurement Uncertainty

Günter Tauber, SI Analytics GmbH, Mainz

**Zusammenfassung** Qualitätsmanagementsysteme stellen hohe Anforderungen an die Analytik und die Prozessführung in der chemischen und pharmazeutischen Industrie. Analyseergebnisse müssen rückführbar auf nationale Standards sein. Zur Angabe der Unsicherheit bei der wichtigen pH-Messung fehlen bisher Werte für die Liquid Junction Potentials (LJPs). Dieser Beitrag soll einen Teil dieser Lücke schließen. ▶▶▶

**Summary** Quality management systems have strong requirements for analytics and process control in chemical and pharmaceutical industry. Analytical data must be traceable to national standards. The uncertainty of the important pH measurement could not be determined so far due to missing values for the liquid junction potentials (LJPs). This contribution should help to close this gap at least partially.

**Schlagwörter** pH-Messung, Unsicherheit, Diffusionspotenziale potentials

▶▶▶ **Keywords** pH measurement, uncertainty, diffusion

## 1 Einleitung

Der pH-Wert ist eine wesentliche Einflussgröße auf die meisten biologischen und chemischen Prozesse sowohl in der Natur als auch in der chemischen Industrie. Die Messung des pH-Wertes ist daher wichtig und wird mit Hilfe von pH-Glaselektroden-Messketten seit vielen Jahren als einfaches Routineverfahren eingesetzt.

Mit zunehmendem Qualitätsbewusstsein ist auch die Anforderung an die Genauigkeit der pH-Messung gestiegen. Hersteller von Messgeräten geben durch den Einsatz von intelligenter Software eine Benutzerführung vor, die Messfehler vermeiden hilft und eine korrekte und vollständige Dokumentation fördert. Die Anzahl der Nachkommastellen in der Anzeige täuscht allerdings eine Genauigkeit des Messwertes vor, die meist nicht richtig bewertet wird.

Die Genauigkeit der pH-Messung wird im Wesentlichen durch die Eigenschaften und den Zustand der

pH-Messkette und der verwendeten Pufferlösungen beim Kalibrieren bestimmt und kann nicht an der Messwertanzeige erkannt werden.

Von der Vielzahl an möglichen Fehlerquellen sollen in diesem Beitrag die Vorgänge am Diaphragma behandelt und die Auswirkungen auf die Messunsicherheit abgeschätzt werden.

Am Diaphragma stoßen der Referenz- oder Brückenelektrolyt mit den Puffer- und Messlösungen zusammen. An diesem „Liquid Junction“ entstehen unterschiedliche Potenziale, die Liquid Junction Potentials LJPs, die Bestandteil des Messwertes sind.

Im Folgenden wird eine Anleitung zur Ermittlung der Messunsicherheit nach DIN 19268 [1] vorgestellt und die Entstehung und Größe des Diffusionspotenzials  $E_d$  als Hauptbestandteil der LJPs beschrieben. Ferner wird auf Möglichkeiten zur Verringerung der Messunsicherheit hingewiesen.

**Tabelle 1** Berechnung der erweiterten Unsicherheit U, Eingaben fett und kursiv, Ergebnisse fett und unterstrichen.

Größe	Dim.	Eingaben	Std.-Unsicherheit u	Sens.-Koeffizient	U-Beitrag	U-Beitrag in %
Referenzlösung 1	pH	<b>4,008</b>	<b>0,01</b>	0,0012	$1,42 \times 10^{-10}$	0,0%
Referenzlösung 2	pH	<b>6,865</b>	<b>0,01</b>	0,9988	$9,98 \times 10^{-5}$	81,2%
Messspannung 1	mV	<b>174,6</b>	<b>0,2</b>	0,00002	$1,64 \times 10^{-11}$	0,0%
Messspannung 2	mV	<b>6,6</b>	<b>0,2</b>	0,01699	0,00001	9,4%
Messspannung X	mV	<b>6,8</b>	<b>0,2</b>	-0,01701	0,00001	9,4%
Steilheit	mV/pH	-58,8		Summe	0,0001	100,0%
Nullpunkt	pH	6,977	kombinierte Unsicherheit $U_c(y)$		0,011	
<b>Messwert</b>	<b>pH(X) =</b>	<b><u>6,862</u></b>	<b>Erweiterte Unsicherheit U (k = 2) =</b>		<b><u>0,022</u></b>	
Temperatur	°C	25,0		Prüfer/Datum:	XY	22.07.2008

## 2 Messunsicherheit

Der gemessene pH-Wert ist wie jeder andere Mess- und Analysenwert mit einer Unsicherheit behaftet. Die Messunsicherheit charakterisiert dabei die Streuung der Werte, die der Messgröße vernünftigerweise zugeordnet werden können. [2]

Die üblicherweise angegebene erweiterte Messunsicherheit U ist die mit dem Faktor 2 multiplizierte kombinierte Unsicherheit und charakterisiert den Messwert mit einem Vertrauensniveau von etwa 95%.

Grundlagen zur Messunsicherheit sind z. B. bei [3; 4] ausführlich beschrieben und sollen hier nicht vertieft behandelt werden. Alle akkreditierten Laboratorien sind damit vertraut und die Angabe der Messunsicherheit zum Analysenwert ist für sie eine Selbstverständlichkeit. Auch in anderen Bereichen der Analysetechnik wird in zunehmendem Maße die Angabe der Unsicherheit verlangt.

Bei der pH-Messung ist die Ermittlung der Messunsicherheit nicht trivial, da die Einflussgrößen zwar weitgehend in ihrer Art bekannt sind, jedoch nicht in ihrer Größe.

Mit der bereits zitierte DIN 19268 Ausgabe 2007 wird eine Abschätzung der Messunsicherheit erleichtert durch die Vorgabe eines Excel-Rechenblattes, Tabelle 1, bei dem die Eingabe von fünf Wertepaaren in die markierten Felder bei konstanter Temperatur erforderlich ist.

Die pH-Werte der Pufferlösungen und deren Unsicherheiten sind den Angaben der Hersteller der Lösungen zu entnehmen.

Die Messspannungen in den Pufferlösungen werden am pH-Meter abgelesen. Sie sind ebenfalls mit Unsicherheiten behaftet, wobei der Beitrag des Messgerätes zur Unsicherheit meist vernachlässigbar ist. Die Messkette liefert mit ihren Störpotenzialen am Diaphragma den Hauptanteil zur Messunsicherheit. An der Grenzfläche von Elektrolyt und Messlösung liefert das Diffusionspotenzial  $E_d$  den wesentlichen Beitrag. In den häufig verwendeten hochgenauen Pufferlösungen nach DIN 19266 [5] mit einer Konzentration von 0,05 mol/l beitragen die Diffusionspotenziale etwa -2 mV.

Soll der pH-Wert einer frisch hergestellten Pufferlösung mit nominell gleicher Zusammensetzung und

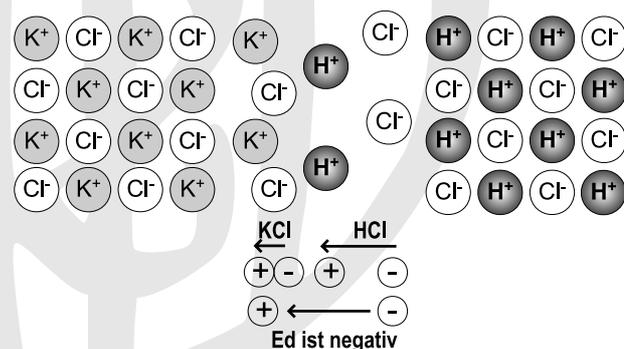
Konzentration bestimmt werden, ist auch das Diffusionspotenzial von etwa der gleichen Größe. Dadurch reduziert sich die Unsicherheit der Messspannung wesentlich. Bei einer solchen Differenzmessung in zwei nominell gleichen Lösungen kann bei geeigneter Messeinrichtung und sorgfältiger Messung mit Thermostatisierung der Lösungen eine Unsicherheit von kleiner 0,02 erreicht werden.

Bei Messlösungen unbekannter Zusammensetzung kann das Diffusionspotenzial nicht berechnet werden, weil Art und Konzentration der anwesenden Ionen dazu erforderlich wären.

Durch die folgenden Berechnungen und Messungen von Diffusionspotenzialen an ausgewählten Grenzflächen ist es jedoch möglich, den Zustand des Messsystems zu prüfen, die Messunsicherheit abzuschätzen und durch geeignete Maßnahmen zu verringern.

## 3 Diffusionspotenziale – Entstehung und Berechnung

Diffusionspotenziale entstehen an der Kontaktstelle zweier Elektrolyte mit unterschiedlicher Art und/oder Konzentration an Ionen. Durch die unterschiedliche Beweglichkeit der Ionen entsteht eine Ladungstrennung und damit verbunden eine Potenzialdifferenz. In Bild 1 ist die Entstehung schematisch dargestellt.



**Bild 1** Entstehung des Diffusionspotenzials  $E_d$  beim Kontakt der Lösungen von KCl und HCl. Die Polarität von  $E_d$  ist deutlich zu erkennen.

Wenn Konzentration, Beweglichkeit und Ladung aller beteiligten Ionen bekannt sind, kann das Diffusionspotenzial nach der Hendersongleichung [6] berechnet werden.

$$E_d(25^\circ\text{C}) = 59,16 \text{ mV} \frac{(U_1 - V_1) - (U_2 - V_2)}{(U'_1 + V'_1) - (U'_2 + V'_2)} \log \frac{(U'_1 + V'_1)}{(U'_2 + V'_2)} \quad (1)$$

Index 1: Referenzelektrolyt  
Index 2: Messlösung

$$U = \sum_i c_+ u_+ \quad U' = \sum_i c_+ u_+ z_i \quad \text{Kationen}$$

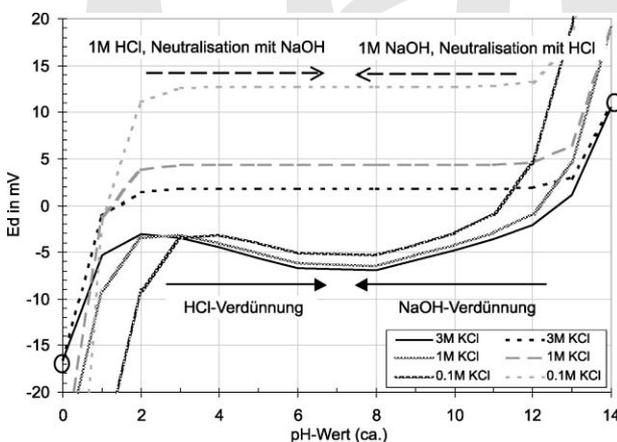
$$V = \sum_i c_- u_- \quad V' = \sum_i c_- u_- z_i \quad \text{Anionen}$$

$c$  = Konzentration der Ionen in mol/kg oder mol/l  
 $u$  = Mobilität der Ionen in  $\text{cm}^2/(\text{V s})$   
 $z$  = absolute elektrische Ladung des Ions

Wenn die exakten Werte nicht bekannt sind und  $E_d$  nicht berechnet werden kann, hilft in erster Näherung eine Abschätzung der Werte. Die Berechnung einiger Extrembeispiele soll dazu dienen, die Größenordnung der auftretenden Diffusionspotenziale zu ermitteln. Folgende Randbedingungen wurden gewählt:

- $\text{H}^+$  und  $\text{OH}^-$  sind die Ionen mit den größten Beweglichkeiten in wässrigen Lösungen und müssen daher die größten Diffusionspotenziale erzeugen.
- KCl-Lösungen sind die gebräuchlichsten Bezugs- bzw. Brückenelektrolyte und kontaktieren die Messlösung am Diaphragma von pH-Messketten.
- Die Konzentrationen auf beiden Seiten des Liquid Junction sollen variiert werden, um deren Einfluss kennenzulernen.

Die Beweglichkeiten aller Ionen von KCl, HCl und NaOH sind aus der Literatur [7] bekannt und einige Diffusionspotenziale wurden für diese Systeme bereits berechnet und veröffentlicht.



**Bild 2** Diffusionspotenziale im System KCl-, HCl- und NaOH-Lösungen bei Verdünnung und bei Neutralisation.

In Bild 2 sind die nach der Hendersongleichung berechneten Diffusionspotenziale  $E_d$  aufgetragen gegen die ungefähren pH-Werte der unterschiedlich konzentrierten HCl- und NaOH-Lösungen im Kontakt mit unterschiedlich konzentrierten KCl-Lösungen. Die hier berechneten Diffusionspotenziale stimmen mit den Literaturwerten überein.

Zusätzlich sind in Bild 2 die Diffusionspotenziale aufgetragen, die bei der Neutralisation einer 1 M HCl mit NaOH und umgekehrt entstehen.

Aus diesem Diagramm können folgende Erkenntnisse gewonnen werden bzw. finden ihre Bestätigung:

1. Im stark Sauren entstehen negative Diffusionspotenziale, d. h. es werden zu hohe pH-Werte angezeigt.
2. Im stark Alkalischen entstehen positive Diffusionspotenziale, d. h. es werden zu niedrige pH-Werte angezeigt.
3. Bei hohen Ionenstärken wie bei  $\text{pH} < 2$  und  $\text{pH} > 12$  sind die Diffusionspotenziale vom Betrag her geringer, wenn die KCl-Konzentration höher ist.
4. Bei sehr starker Verdünnung betragen die Diffusionspotenziale von konzentrierten KCl-Lösungen  $-5$  bis  $-7$  mV, bei verdünnteren KCl-Lösungen sind sie geringer.
5. In 1 mol/l NaCl-Lösungen betragen die Diffusionspotenziale bei 0,1 bis 3 mol/l KCl-Lösungen  $+13$  mV bis  $+2$  mV. Bei sehr starker Verdünnung der NaCl-Lösung verringert sich  $E_d$  bis ca.  $-7$  mV.
6. Im häufig vorkommenden Bereich von  $2 < \text{pH} < 12$  betragen die Diffusionspotenziale etwa  $\pm 6$  mV entsprechend  $\text{dpH} = \pm 0,1$ , wenn die KCl-Konzentration  $> 1$  mol/l beträgt.

Andere Störpotenziale durch Strömungen, Suspensionen etc. sind hier nicht berücksichtigt.

#### 4 Messungen von Diffusionspotenzialen

Einzelpotenziale können nicht gemessen werden, nur Potenzialdifferenzen, also Diffusionsspannungen. Zur Messung von Diffusionsspannungen wird eine Referenzelektrode benötigt, bei der nun ebenfalls ein Diffusionspotenzial am Diaphragma entsteht und stört. Nur in speziellen Fällen (z. B. in HCl-, NaCl-Lösungen) ist es möglich, Diffusionspotenziale ohne Überführung, d. h. ohne Liquid Junction und ohne Diffusionspotenzial an der Referenz zu messen. Dabei ist der Messaufwand aber recht hoch, der Anwendungsbereich stark eingeschränkt und deshalb für die Praxis ohne Bedeutung.

Die folgenden Messwerte sind also relative Diffusionspotenziale und werden gegen eine  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ,  $\text{KCl}_{\text{sat}}$ -Bezugselektrode B1181 von SI Analytics als Referenz gemessen. Die Referenzelektrode steht über einen Elektrolytschlüssel mit Platin-Diaphragma (B4471) und 4 mol/l KCl-Lösung als Brückenelektrolyt mit ca. 60 cm Wassersäule Überdruck mit der Messlösung in Verbindung. Dieses Referenzsystem liefert gut reproduzierbare und kleine Diffusionspotenziale, ist aus theoretischen Überlegungen gut geeignet und hat sich über viele Jahre

in der Praxis bewährt. Die gute Eignung als Referenzsystem wird später bei der Diskussion der Messergebnisse bestätigt.

Zunächst soll der Einfluss der KCl-Konzentration im Brückenelektrolyt auf das Diffusionspotenzial untersucht werden. Als Messelektroden werden die gleichen Bezugselektroden verwendet, die über Elektrolytschlüssel mit ebenfalls Platin-Diaphragmen, in weiteren Versuchen auch mit Keramik-Diaphragmen, ausgestattet sind und unterschiedliche Brückenelektrolyte enthalten.

Gemessen wird in einem Durchflusssystem, das in Bild 3 schematisch dargestellt ist. Durch Variation der Pumpgeschwindigkeit kann der Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit auf die Liquid Junction Potentials ermittelt werden.

Die Potentiale von allen vier Messelektroden werden unter gleichen Umgebungsbedingungen gegen die gemeinsame Referenzelektrode mit einem hochohmigen 8-Kanal-1:1-Vorverstärker verstärkt und mit einem digitalen Messdatenerfassungssystem aufgezeichnet. Die Messwerte sind also direkt miteinander vergleichbar und enthalten alle den gleichen Betrag des (teilweise unbekanntes) Diffusionspotenzials der Referenzelektrode.

Bild 4 zeigt beispielhaft die graphische Darstellung von Versuchsergebnissen aus dieser Durchflussapparatur. Als Brückenelektrolyte wurden KCl-Lösungen mit den molaren Konzentrationen von 2, 1, 0,1 und 0,01 verwendet. Als Testlösungen wurden Pufferlösungen mit pH = 6,87, pH = 4,01, pH = 9,18, pH = 10,01 sowie 0,1 mol/l HCl, 0,1 mol/l NaOH und erneut Puffer pH = 6,87 gewählt. Vor und nach jeder Testlösung wurde 5 Minuten lang mit 3 mol/l KCl-Lösung gespült, um die Reproduzierbarkeit der Messwerte bei Vorliegen sehr kleiner Diffusionspotenziale zu prüfen bzw. zu bestätigen. Die gute Reproduzierbarkeit der Messungen wird auch durch die Wiederholung der Messung in Puffer pH = 6,87 am Ende des Versuchs bestätigt. In jeder Testlösung wurde nach etwa 10 Minuten die Durchflussgeschwindigkeit geändert, um den Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit auf die Messwerte zu prüfen.

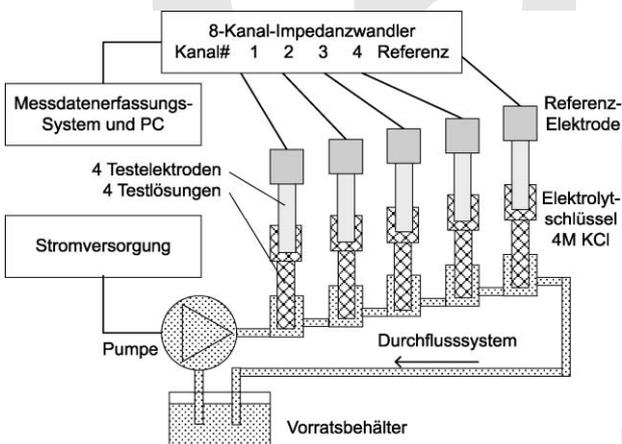


Bild 3 Durchflussapparatur zur Messung von Diffusionsspannungen.

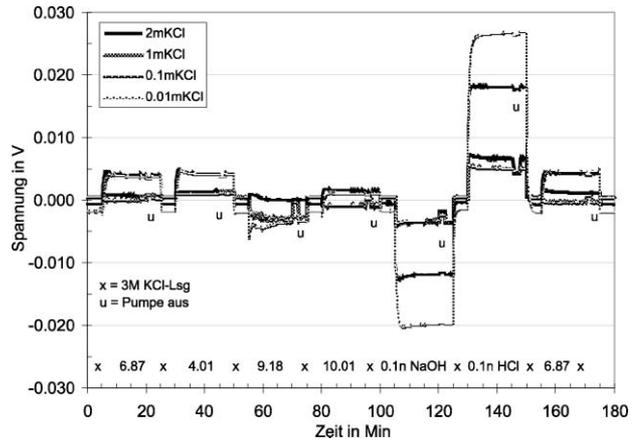


Bild 4 Messung von Diffusionsspannungen bei 24 °C.

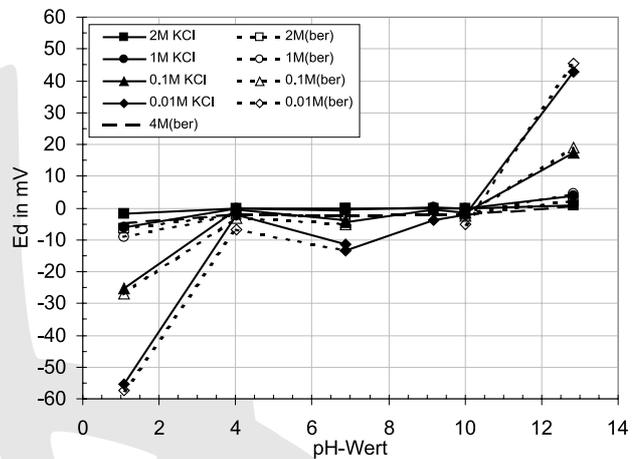


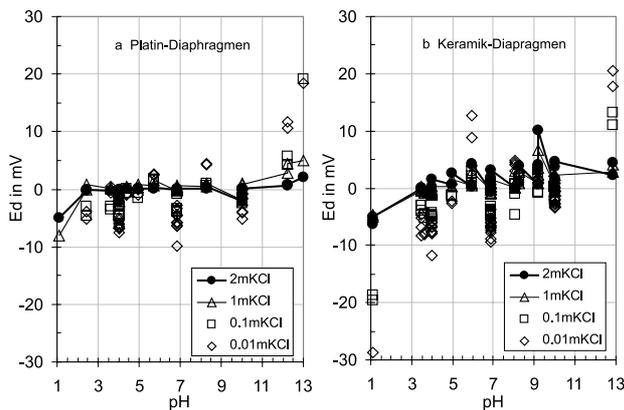
Bild 5 Gemessene Diffusionsspannungen und nach der Hendersongleichung berechnete Diffusionspotenziale.

Um die Abhängigkeit der gemessenen Diffusionsspannungen von Art und Konzentration der beteiligten Ionen darzustellen, sind in Bild 5 die stabilen Messwerte aus Bild 4 ca. 10 Minuten nach Lösungswechsel gegen den pH-Wert der Lösungen aufgetragen. Bild 5 enthält zusätzlich die nach der Hendersongleichung berechneten Diffusionspotenziale.

Die Auftragung von  $E_d$  gegen den pH-Wert liegt nahe, da hier der Einfluss der Diffusionspotenziale auf die Unsicherheit der pH-Messung interessiert. Eine automatische Kompensation der Störpotenziale wäre wünschenswert. Leider ist dies nicht generell möglich, da im mittleren pH-Bereich Art und Konzentration der Ionen im Messmedium zu sehr unterschiedlichen Diffusionspotenzialen führen.

Da  $H^+$ - und  $OH^-$ -Ionen die mit Abstand höchsten Beweglichkeiten haben, ist in starken Säuren und Laugen eine Aussage über das Vorzeichen des Diffusionspotenzials möglich, die Größe hängt jedoch stark von der KCl-Konzentration ab.

Die Messungen bestätigen, dass im gesamten pH-Bereich die Diffusionspotenziale niedrig sind, wenn die



**Bild 6** Relative Diffusionspotenziale in den verschiedenen Lösungen mit unterschiedlichen pH-Werten, gemessen mit a) Platin- bzw. b) Keramik-Diaphragmen.

KCl-Konzentration hoch ist, wodurch die Eignung der gewählten Referenz bestätigt wird. Lediglich bei stark verdünnten Messlösungen sind die Diffusionspotenziale bei niedriger KCl-Konzentration teilweise kleiner.

Da die meisten pH-Messungen zwischen  $\text{pH} = 2$  und  $\text{pH} = 12$  stattfinden, ist in diesem Bereich der Einfluss der Diffusionspotenziale auf die Messunsicherheit von besonderem Interesse. Es wurden daher weitere Messungen mit der beschriebenen Messeinrichtung durchgeführt. Als Messlösungen kamen nicht nur Pufferlösungen, sondern auch willkürlich ausgewählte Proben wie Reinigungslösungen, Fruchtsäfte, Tee, Kaffee, Bier, Tafelwasser etc. zum Einsatz. Die Messergebnisse an Elektrolytschlüsseln mit Platin- und mit Keramik-Diaphragmen sind in den Bildern 6a und 6b dargestellt. Die Streuung der relativen Diffusionspotenziale ist bei Platin-Diaphragmen geringer als bei Keramik-Diaphragmen, wodurch die Eignung des Elektrolytschlüssels mit Platin-Diaphragma bei der Referenz ebenfalls bestätigt wird.

Alle dargestellten Messergebnisse deuten darauf hin, dass Referenzelektroden mit mindestens 1 mol/l KCl-Elektrolyt im pH-Bereich 2 bis 12 nur geringe Diffusionspotenziale von ca.  $\pm 3$  mV aufweisen. Da alle kommerziellen pH-Messketten diese Bedingungen erfüllen, sollten die Anforderungen der Anwender in der chemischen Industrie nach einer Unsicherheit von kleiner 0,1 bei der pH-Messung gegeben sein.

Leider gibt es mehrere Gründe dafür, dass dies nicht generell zutrifft, weil

1. die hohe KCl-Konzentration von  $> 1$  mol/l bei gebrauchten Elektroden nach Dauereinsatz im Allgemeinen nicht gegeben ist,
2. der Einfluss von wechselnden Temperaturen unberücksichtigt ist und
3. weitere Störpotenziale an Glas- und Referenzelektroden entstehen können.

In diesem Beitrag soll nur der Einfluss der geringeren KCl-Konzentrationen auf  $E_d$  behandelt werden, weil dies bei der kontinuierlichen pH-Messung mit

„wartungsarmen“ Gel- oder Polymer-Elektroden im Prozess häufig zu unerwünscht großen Messabweichungen führt.

### 5 Messabweichungen in der Prozessmesstechnik

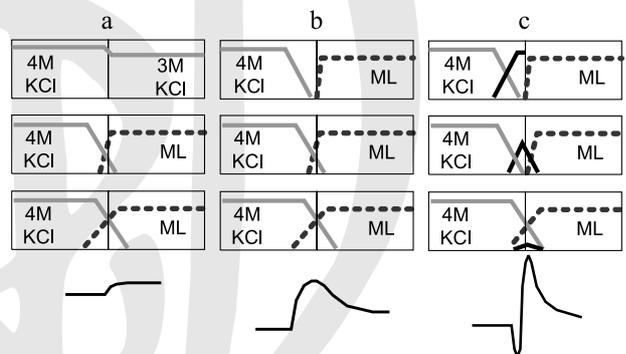
Ideal ist die Verwendung von flüssigem KCl-Elektrolyt, wie bei der pH-Messung im Labor üblich oder bei aufwendigen pH-Messeinrichtungen in der chemischen Industrie, wo der Referenzelektrolyt möglichst noch mit einem Differenzdruck zum Medium beaufschlagt wird. Unter solchen Bedingungen entstehen wohldefinierte Grenzflächen zwischen Referenzelektrolyt und Messlösung außerhalb des Diaphragmas und es können sich kleine Diffusionspotenziale schnell und reproduzierbar einstellen.

Ungünstige Bedingungen entstehen in der Praxis durch die Verwendung von Gel- oder Polymerelektrolyten und durch Diffusionsvorgänge am Diaphragma beim kontinuierlichen Einsatz, besonders bei hohen und wechselnden Temperaturen.

In Bild 7a–c sind die Vorgänge am Liquid Junction schematisch dargestellt. Oben: während der Lagerung bzw. Belastung, Mitte: kurz nach dem Wechsel in Pufferlösung, unten: einige Minuten später nach Konzentrationsausgleich durch Diffusion.

Bei der „idealen“ Messkette fließt 4 mol/l KCl-Lösung aus dem Diaphragma und es bildet sich eine scharfe Grenzfläche zur Messlösung aus. Dadurch entsteht in kurzer Zeit ein kleines und konstantes Diffusionspotenzial (a).

Bleibt eine Messkette mit Gel- oder Polymerelektrolyt für längere Zeit z. B. in einer Trinkwasseranlage eingebaut, so diffundiert KCl aus dem Elektrolyten in das Trinkwasser und es entsteht ein Konzentrationsgradient mit der KCl-Konzentration null an der Grenzfläche. Wird diese Messkette nun in eine Pufferlösung getaucht, entsteht ein erhöhtes Diffusionspotenzial, weil die KCl-Konzentration an der Grenzfläche sehr niedrig ist. Durch



**Bild 7** Konzentrationsprofile von Elektrolyt (grau), Messlösung ML (gepunktet) und Belastungslösung (schwarz) und der zeitliche Verlauf des Referenzpotenzials am Diaphragma, a) mit Flüssigelektrolyt, b) mit Gel- oder Polymerelektrolyt nach Dauereinsatz in Wasser und c) wie b), jedoch in unbekannter Belastungslösung beim Wechsel in eine Puffer- oder Messlösung L.

Diffusion von KCl aus dem Elektrolyten zur Grenzfläche stellt sich langsam wieder das Gleichgewichtspotenzial ein (b).

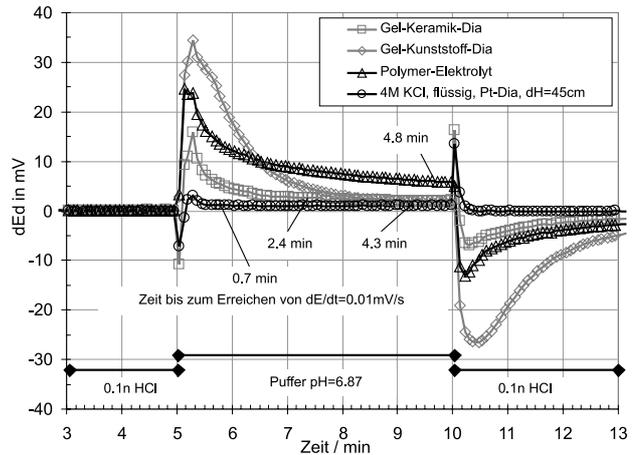
Beim Dauereinsatz in sauren oder alkalischen Medien in der chemischen Industrie erfolgt zusätzlich zur KCl-Auslaugung ein Eindiffundieren von Messmedium in den Elektrolyten. Wird die Messkette nun in eine Pufferlösung zum Kalibrieren getaucht, kann an der Grenzfläche ein großes positives oder negatives Diffusionspotenzial entstehen. Das Gleichgewichtspotenzial stellt sich verbunden mit einem Konzentrationsausgleich nur langsam durch Diffusion ein (c).

Dieser Vorgang kann so lange dauern, dass der Endwert beim Kalibrieren nicht abgewartet wird. So werden am pH-Meter „Kalibrier-Werte“ justiert, die keine Gleichgewichtswerte sind. Die anschließenden pH-Messungen sind dann mit unterschiedlich großen Fehlern behaftet. Die Größe des Fehlers hängt von der Zusammensetzung des verdünnten Elektrolyten an der Grenzfläche und der Pufferlösung ab. Bei Messgeräten mit automatischer Messwertübernahme beim Kalibrieren hängt die Größe dieses „Justierfehlers“ von dem eingestellten Stabilitätskriterium  $dE/dt$  ab.

Die Grenzfläche am Diaphragma von Gel- und Polymerelektroden ist nach längerem Einsatz in der Praxis nicht klar definiert. Es bildet sich in Abhängigkeit von der Temperatur, wechselnden Drücken und Lösungszusammensetzungen ein breiter Übergangsbereich vom KCl-Elektrolyten zur Messlösung, der sich in das Diaphragma bzw. den Polymerelektrolyten hinein erstreckt.

Bei Elektroden mit Polymerelektrolyt wird häufig von Referenzsystemen ohne Diaphragma gesprochen. Man könnte auch den gesamten Polymerelektrolyten als ein Diaphragma bezeichnen, in dem kein Ausfluss von KCl-Lösung stattfindet. Der KCl-Verlust findet ausschließlich durch Diffusion statt. Auch bei Gelelektrolyten mit Überdruck und selbst bei Flüssigelektrolyt mit Überdruck kann bei erhöhten Temperaturen Messgut in den Elektrolyten diffundieren, denn es gibt im Diaphragma immer Bereiche nahe der inneren Oberflächen der feinen Kanäle, an denen die Diffusionsgeschwindigkeit (aus der Messlösung) in den Elektrolyten größer ist als seine Ausflusgeschwindigkeit [8].

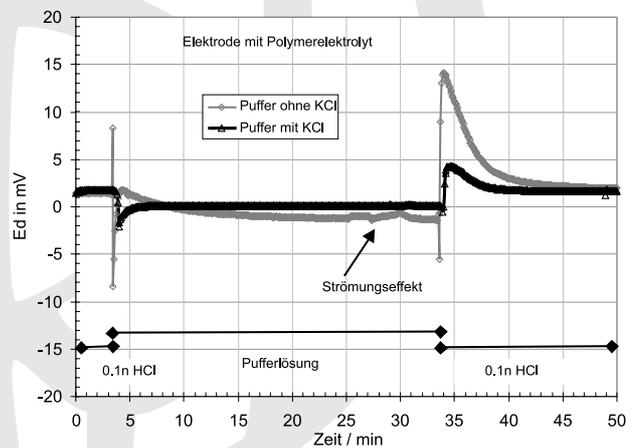
Das hier beschriebene Phänomen lässt sich leicht mit der oben beschriebenen Durchflussapparatur nachweisen. Im Experiment werden die Messelektroden und Elektrolytschlüssel aus Bild 3 ganz oder teilweise durch Messketten mit unterschiedlichen Elektrolyten und Diaphragmen ersetzt. Nach einer Haltezeit von z. B. einer Stunde in 0,1 mol/l HCl wird zur Phosphatpufferlösung mit  $pH = 6,87$  gewechselt und nach nur 5 Minuten wieder zurück zur Salzsäure. In Bild 8 ist dargestellt, wie unterschiedlich groß die Diffusionspotenziale bei verschiedenen Elektrolyten und Diaphragmen sind und wie unterschiedlich schnell sich die Gleichgewichtswerte einstellen.



**Bild 8** Einstellverhalten unterschiedlicher Referenzelektroden beim Wechsel von 0,1 mol/l HCl nach  $pH = 6,87$  und zurück.

Als Stabilitätskriterium für die automatische Messwertübernahme beim Kalibrieren wird häufig der Wert  $dE/dt = 0,01$  mV/s verwendet. Dieser Wert ist sinnvoll und leicht nachzuvollziehen, wenn man sich vorstellt, dass das zehntel mV in der Anzeige für mindestens 10 Sekunden stabil ist.

Bei der Testelektrode mit 4 mol/l KCl-Lösung und Platindiaphragma ist ein stabiler Messwert von ca. 1 mV nach 0,7 Minuten erreicht. Bei den zwei Elektroden mit sehr ähnlichen Gelelektrolyten gibt es große Unterschiede bei Verwendung unterschiedlicher Diaphragmenmaterialien. Beide Elektroden erreichen einen kleinen Endwert von ca. 2 mV. Der Endwert wird beim Keramik-Diaphragma nach 2,4 Minuten, beim Kunststoff-Diaphragma aber erst nach 4,3 Minuten erreicht. Bei manueller Kalibrierung übersteigt diese Zeit oft die Geduld des Anwenders und es wird bereits vor Erreichen des Endwertes justiert. Die Elektrode mit Polymerelektrolyt erfüllt das Stabilitätskriterium erst nach 4,8 Minuten. Der bis dahin eingestellte Wert von 6 mV



**Bild 9** Einstellzeit und Diffusionspotenzial bei Verwendung von Pufferlösung ohne und mit KCl-Zusatz; Messelektrode ist eine Referenzelektrode mit Polymerelektrolyt.

**Tabelle 2** Rechenbeispiele für erweiterte Unsicherheiten U (k = 2).

Std-Unsicherheit u für sechs Beispiele	Größe	Dim.	Werte	1	2	3	4	5	6
Referenzlösung 1	pH		4,01	0,01	0,01	0,05	0,05	0,05	0,03
Referenzlösung 2	pH		6,87	0,01	0,01	0,05	0,05	0,05	0,03
Messspannung 1	mV		175	0,5	0,5	1	3	4	2
Messspannung 2	mV		7	0,5	0,5	1	3	4	2
Messspannung X	mV		137	3	6	6	6	9	2
Messwert pH(X)	pH			4,66	4,66	4,66	4,66	4,66	4,66
Erw. Unsicherheit U (k = 2)	pH			0,10	0,21	0,22	0,23	0,34	0,10

ist aber noch recht weit vom Endwert entfernt. Bei automatischer Kalibration wird nach Erreichen des Stabilitätskriteriums das pH-Meter mit fehlerhaften Werten justiert, was zu großen Messabweichungen führen kann.

Beim Wechsel zurück zur Salzsäure ergibt sich ein ähnliches Einstellverhalten mit umgekehrtem Vorzeichen der Diffusionspotenziale.

Es ist zu berücksichtigen, dass nach Belastung in anderen Lösungen als 0,1 mol/l HCl sich die unterschiedlichen Gel- bzw. Polymerelektroden und die unterschiedlichen Diaphragmen wesentlich anders verhalten können. Die Unterschiede sind wahrscheinlich auf Änderungen der Diffusionsvorgänge durch selektive Adsorption an den inneren Oberflächen der Diaphragmen oder auf Wechselwirkungen von einzelnen Ionensorten mit den Polymeren zurückzuführen.

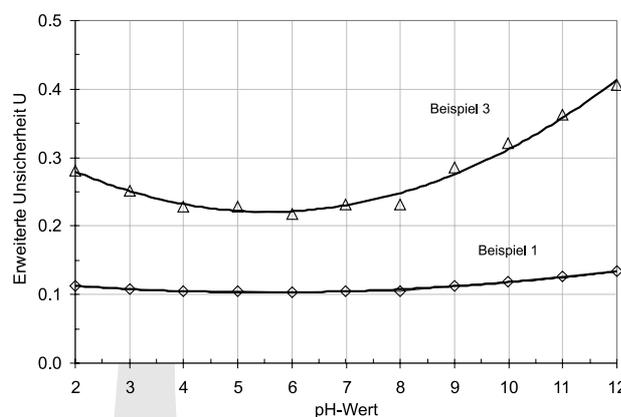
Beim Wechsel von 0,1 n HCl in den Phosphatpuffer pH = 6,87 bewirkt nicht nur die hohe H<sup>+</sup>-Konzentration die großen Diffusionspotenziale, sondern auch die geringe Ionenstärke in der Pufferlösung. Wird der Pufferlösung z. B. KCl zugesetzt und damit die Ionenstärke erhöht, verbessern sich sowohl die Einstellzeit als auch das Diffusionspotenzial, wie in Bild 9 zu sehen ist.

## 6 Beitrag der Diffusionspotenziale zur Messunsicherheit

### 6.1 Messunsicherheiten – Beispiele

Wenden wir uns noch einmal der Messunsicherheit zu. In Tabelle 1 ist ein Beispiel für die Ermittlung der Messunsicherheit dargestellt, bei dem die Standardunsicherheit u für die Messwerte in den Pufferlösungen und in der Messlösung mit 0,2 mV angegeben ist. Solch niedrige Werte können nur bei sorgfältigen Labormessungen erreicht werden und wenn die Zusammensetzung einer der Pufferlösungen und die der Messlösung annähernd gleich ist. Dies trifft beispielsweise bei der Prüfung von Pufferlösungen zu. In diesem Fall sind auch die Diffusionspotenziale gleich groß und die Standardunsicherheit entsprechend klein.

Aus den Messergebnissen in Bild 6 ist zu erkennen, dass bei Vorliegen einer KCl-Konzentration von > 1 mol/l die relativen Diffusionspotenziale mit ca. ±1 mV recht klein sind im Vergleich zu > ±3 mV bei < 0,1 mol/l KCl. Setzt man diese höheren Werte für die



**Bild 10** Erweiterte Unsicherheit U in Abhängigkeit vom pH-Wert der Messlösung für die Beispiele 1 und 3 aus Tabelle 2. Kalibriert wurde bei pH = 6,87 und pH = 4,01.

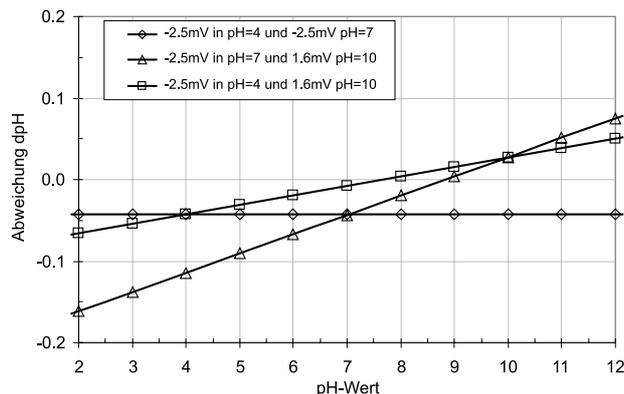
Standardunsicherheiten in Tabelle 1 ein, ergeben sich die in Tabelle 2 dargestellten erweiterten Unsicherheiten U. An den Rechenbeispielen wird anschaulich, wie sich die Unsicherheiten U ändern, wenn die Beiträge u in den Pufferlösungen und Messlösungen variieren.

An den Beispielen 2 bis 4 wird deutlich, dass bei Messungen mit erhöhten Unsicherheiten U > 0,2 die Beiträge u in den Pufferlösungen an Bedeutung verlieren. Der Beitrag u in der Messlösung X bestimmt hauptsächlich die erweiterte Unsicherheit U, wie ein Vergleich der Beispiele 1 und 2 oder 4 und 5 zeigt.

Die Beispiele 1 und 6 lassen erkennen, dass bei unkritischen Messlösungen mit einem Unsicherheitsbeitrag von u < 3 für die Messspannung X erweiterte Unsicherheiten U < 0,1 erreichbar sind und damit die Anforderungen der Industrie erfüllt werden.

Tabelle 2 lässt nicht direkt erkennen, dass U auch vom pH-Wert bzw. der Messspannung X abhängt. Diese Abhängigkeit ist in Bild 10 dargestellt für die Beispiele 1 und 3 aus Tabelle 2. Aus dieser Darstellung wird auch deutlich, dass die pH-Werte der Pufferlösungen und der Messlösungen ähnlich sein sollten (Einklammerungsverfahren bei der Kalibrierung), wenn eine hohe Messgenauigkeit angestrebt wird.

**ACHTUNG:** In diesen Betrachtungen sind keine systematischen Messfehler berücksichtigt!



**Bild 11** Messfehler durch Diffusionspotenziale beim Kalibrieren/Justieren.

### 6.2 Systematische Messabweichungen (Messfehler)

Für systematische Messfehler durch Diffusionspotenziale gibt es verschiedene Ursachen. Es wurden bereits die Beispiele für extreme pH-Bereiche mit  $\text{pH} < 2$  und  $\text{pH} > 12$  genannt. Die Messabweichungen führen zu höheren Messwerten im sauren und niedrigeren Messwerten im alkalischen Milieu. Die Größe der Abweichungen hängt unter anderem von der KCl-Konzentration des Elektrolyten am Liquid Junction ab.

Weitere systematische Fehler entstehen häufig durch Fehler beim Kalibrieren/Justieren. Einflüsse durch unterschiedliche Temperaturen, Drücke, Suspensionen, Bedienfehler etc. sollen hier nicht betrachtet werden.

In Bild 8 z. B. ist dargestellt, dass nach Einsatz von „wartungsarmen“ Elektroden in Belastungslösungen mit extremen pH-Werten die Referenzpotenziale um mehrere mV von ihrem Gleichgewichtswert abweichen können. Sind diese Abweichungen in den zwei Referenzpufferlösungen gleich groß, ergibt sich für den gesamten Messbereich ein konstanter Messfehler. Dieser kann positiv oder negativ sein, je nach Art der Belastungslösung bzw. des entstehenden Diffusionspotenzials. Ist die Größe der Abweichungen in den beiden Pufferlösungen unterschiedlich, kommt ein systematischer Messfehler hinzu, der proportional zur Differenz zwischen Messwert und Mittelwert  $(\text{pH}_1 + \text{pH}_2)/2$  der beiden Pufferlösungen ist.

Je zwei Beispiele für diese systematischen Messabweichungen sind in Bild 11 dargestellt. Die gleichen Effekte treten auch auf bzw. addieren sich durch Abweichungen der tatsächlichen pH-Werte der Pufferlösungen von den nominellen pH-Werten.

### 6.3 Möglichkeiten zur Verringerung von Messfehlern und -unsicherheiten

In den Abschnitten 5, 6.1 und 6.2 werden Beispiele für Messabweichungen beschrieben, die auf Diffusionspotenziale am Liquid Junction zurückzuführen sind.

Diffusionspotenziale lassen sich nicht vermeiden, aber verringern.

Bei der Messung in Lösungen mit sehr geringen Ionenstärken von kleiner  $0,0001 \text{ mol/l}$ , z. B. in Kesselspeisewas-

ser, kann es vorteilhaft sein, einen Brückenelektrolyten mit  $0,1 \text{ mol/l}$  KCl zu verwenden. Noch geringere KCl-Konzentrationen haben den Nachteil, dass der Diaphragmenwiderstand stark ansteigt und die pH-Messung störanfällig wird. Die etwas geringeren Diffusionspotenziale bewirken aber nur eine etwas geringere Abweichung vom wahren pH-Wert, sie verringern nicht die Messunsicherheit.

In den meisten Fällen ist es sinnvoll, einen flüssigen KCl-Elektrolyten mit möglichst hoher Konzentration aus dem Diaphragma ausfließen zu lassen, damit sich eine definierte Grenzfläche zwischen Elektrolyt und Messlösung ausbildet und kontinuierlich erneuert. Dadurch entstehen kleine und reproduzierbare Diffusionspotenziale, wie es beim Platin-Diaphragma der Fall ist.

Die kleinen „inneren Oberflächen“ des Platin-Diaphragmas mit geringer Wechselwirkung mit den Ionen der Lösungen macht es unempfindlich gegen Strömungen im Messmedium.

Bei der Verwendung von wartungsarmen Elektroden mit Gelelektrolyt ist es vorteilhaft, wenn das Gel mit Druck beaufschlagt ist, sodass es aus dem (Keramik-) Diaphragma austritt und stetig eine frische Grenzfläche mit dem Messmedium bildet. In das Diaphragma eindiffundierende Ionen können zu großen Diffusionspotenzialen und langsamen Einstellzeiten beim Kalibrieren führen. Dies ist auch die Ursache des sogenannten Memory-Effekts. Es besteht ferner die Gefahr von systematischen Messfehlern. Eine Verbesserung erreicht man hier entweder durch die Verwendung von Pufferlösungen mit hohen Salzkonzentrationen oder eine Lagerung der Elektrode in konzentrierter KCl-Lösung vor der Kalibrierung. Schnellere Einstellzeit und geringe Diffusionspotenziale werden dabei beobachtet.

Bei Elektroden mit Polymerelektrolyt findet kein Elektrolytfluss statt, nur Diffusion. Die Verwendung von Pufferlösungen mit hohen Salzkonzentrationen oder eine Lagerung der Elektrode in konzentrierter KCl-Lösung vor der Kalibrierung bringen hier den gleichen Vorteil wie bei den Gelelektroden.

## 7 Zusammenfassung

Mit steigenden Qualitätsanforderungen an Produkte der chemischen und pharmazeutischen Industrie werden auch höhere Anforderungen an die Genauigkeit der pH-Messung gestellt.

Parallel dazu gibt es in zunehmendem Maße die Erwartung, Wartungs- und Betriebskosten zu senken. Als Problemlösung wird meist der Einsatz von wartungsarmen Elektroden angesehen.

Diese Gel- oder Polymerelektroden können die gestellten Anforderungen erfüllen, wenn die Einsatzbedingungen wie pH-Bereich, Temperatur, Druck und die Beschaffenheit des Messmediums unkritisch sind.

Unter ungünstigen Bedingungen bezüglich pH-Bereich, Konzentration und Zusammensetzung der Messlösung können unerwünscht hohe Messunsicherheiten

durch Diffusionspotenziale auftreten, speziell bei der Kalibrierung von dauerbelasteten Elektroden.

Die in ihrer Art allgemein bekannten Diffusionspotenziale werden in diesem Beitrag auch nach ihrer Größe beschrieben. Durch die funktionalen Zusammenhänge zwischen KCl-Konzentration des Elektrolyten und der Zusammensetzung der Messlösung lassen sich die verschiedenen Unsicherheitsbeiträge abschätzen.

Eine genaue Berechnung der Diffusionspotenziale ist meist nicht möglich, da Konzentrationsangaben aller Inhaltsstoffe und deren Ionenbeweglichkeiten erforderlich sind. Eine Abschätzung der Beiträge für  $u$  und eine Berechnung der erweiterten Messunsicherheit  $U$  nach Tabelle 1 geben eine erste Näherung zur Angabe der Genauigkeit von industriellen pH-Messungen. Dieser Beitrag soll helfen, das optimale System für eine anspruchsvolle pH-Messstelle auszuwählen.

#### Literatur

- [1] DIN 19268, pH-Messung in wässrigen Lösungen mit pH-Messketten mit pH-Glaselektroden und Abschätzung der Messunsicherheit, Beuth Verlag GmbH, Berlin, Mai 2007.
- [2] <http://www.ptb.de/de/dienstleistungen/messunsicherheit.htm>

- [3] Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement (GUM). International Organization for Standardization ISO, Genf (1993), korrigierter Neudruck 1995. Leitfaden zur Angabe der Unsicherheit beim Messen, Beuth, Berlin, Köln (1995).
- [4] PTB Mitteilungen, Themenschwerpunkt Messunsicherheit, Teil 1, (2001).
- [5] DIN 19266, Referenzpufferlösungen zur Kalibrierung von pH-Messeinrichtungen, Beuth Verlag GmbH, Berlin, Januar 2000.
- [6] P. Henderson, Z. Phys. Chem. **63**, 325 (1908).
- [7] G. Milazzo, Elektrochemie, Springer-Verlag, Wien (1952).
- [8] G. Tauber, Das Platin-Diaphragma, CIT-plus 2, 52 (1999).

Manuskripteingang: 21. Oktober 2008, Überarbeitung eingegangen: 6. November 2008, zur Veröffentlichung angenommen: 11. Dezember 2008



**Dr. rer. nat. Günter Tauber** ist Leiter der Forschung bei SI Analytics GmbH Mainz. Hauptarbeitsgebiete: pH-Messtechnik, Entwicklung und Produktion von pH-Gläsern, Referenzsystemen und Sensoren sowie die automatisierte Versuchsdurchführung.

Adresse: SI Analytics GmbH, Hattenbergstr. 10, 55122 Mainz,  
E-Mail: [guenter.tauber@si-analytics.com](mailto:guenter.tauber@si-analytics.com)