

pH-Pufferlösungen: Was hinter den Kulissen passiert

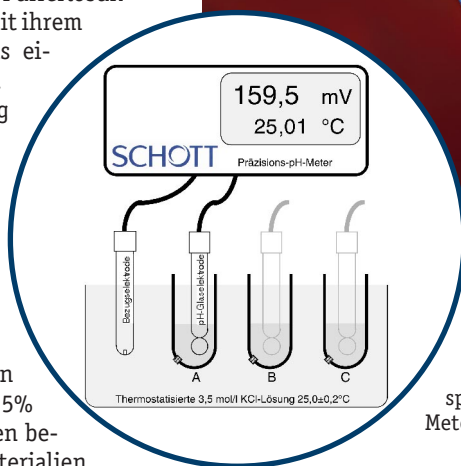
Mit ihrem Herstellerzertifikat liefern die Hersteller von Referenzmaterialien, wie z.B. Pufferlösungen für die pH-Messung, bereits einen wesentlichen Beitrag, um beim Anwender den Aufwand für die Dokumentation im Rahmen des Qualitätsmanagementssystems möglichst gering zu halten. Dieser Beitrag zeigt, wie bei der Firma Schott pH-Wert, Unsicherheit und Lagerfähigkeit ermittelt und nachgewiesen werden.

MONIKA SEIBERT* UND GÜNTER TAUBER*

Sicherheit und Zuverlässigkeit von Prüf- und Analysenergebnissen spielen im Rahmen von Qualitäts-Managementsystemen eine immer wichtigere Rolle. Um beim Anwender den Aufwand für die Dokumentation möglichst gering zu halten, liefern die Hersteller von Referenzmaterialien, wie z. B. Pufferlösungen für die pH-Messung, mit ihrem Herstellerzertifikat bereits einen wesentlichen Beitrag.

Bei der pH-Messung muss wie bei den meisten Analyseverfahren kalibriert werden, wenn eine Aussage über die Unsicherheit der Messergebnisse gemacht werden soll. Meist wird die erweiterte Unsicherheit U ($k=2$) angegeben, die einen Vertrauensbereich von 95% wiedergibt. Zum Kalibrieren benötigt man Referenzmaterialien, die für die pH-Messung in verschiedenen Qualitäten verfügbar sind [1]. Man unterscheidet zwischen Primären Referenzmaterialien, pH(PS), Sekundären Referenzmaterialien, pH(SS), Arbeitsreferenzmaterialien pH(AR) und Technischen Pufferlösungen (die hier nicht näher behandelt werden).

Primäre Referenzmaterialien sind hochreine Chemikalien, aus denen unter strenger Einhaltung der Ansatzvorschriften Pufferlösungen hergestellt werden, deren



1 Bei der pH-Messung spielt die Qualität der Referenzmaterialien eine wesentliche Rolle.

2 Schematischer Aufbau der Schott-Apparatur zur Herstellung von Arbeitsreferenz-Pufferlösungen

Drei Messgefäße A, B und C mit Diaphragma am Boden und eine Bezugslektrode tauchen in eine 3,5 mol/l KCl-Lösung ein, die dauernd mit einem Thermostat auf $25,0 \pm 0,2$ °C temperiert ist. Eine pH-Glaselektrode dient als Messelektrode, die Messketten-spannung wird gegen die Bezugslektrode mit einem Präzisions-pH-Meter mit einer Auflösung von 0,1 mV gemessen.

pH-Wert in metrologischen Instituten (z.B. PTB, NIST) nach einem Spezialverfahren ermittelt werden [2]. Die Unsicherheit der gemessenen pH-Werte wird sehr aufwändig aus den Unsicherheiten aller an der Messung beteiligter Geräte ermittelt, wie Waage, Voltmeter, Thermometer etc. Je nach Pufferzusammensetzung und Temperatur liegt die erweiterte Unsicherheit der angegebenen pH-Werte meist bei $U=0,002$ bis $U=0,004$. Diese Primären Referenzmaterialien sind entsprechend teuer und werden daher nicht in der praktischen pH-Messung eingesetzt. Se-

kundäre Referenzmaterialien sind ebenfalls hochreine Chemikalien, deren pH-Werte jedoch nach einem wesentlich einfacheren Differenzmessverfahren im Vergleich zu Primären Referenzmaterialien ermittelt werden [3]. Dieses Messverfahren erfordert Geräte, die eine sehr hohe Auflösung und Wiederholgenauigkeit haben. Bei sorgfältiger Temperierung der beiden nahezu identischen Lösungen erhöht sich die Unsicherheit der pH-Werte von Sekundären Referenzmaterialien nur um etwa 0,001. Sekundäres Referenzmaterial ist direkt rückführbar auf das Primäre Referenzmaterial.

*M. Seibert, G. Tauber, SCHOTT Geräte GmbH, 55014 Mainz

Tabelle 1: Typische Messwerte (in mV) aus der Praxis bei der Überprüfung der Pufferlösungen auf Basis des Differenzmessverfahrens

	Kalibration		Prüfgefäß		Re-Kalibration		Charge-Nr.	Prüfdatum	Prüfer
Gefäß	A	B	C	C	B	A			
Lösung	pH (SS)	pH (SS)	pH (SS)	Prüf-puffer	pH (SS)	pH (SS)			
Temp./°C	6,865	4,007	4,007	4,01	4,007	6,865			
25,07	-8,1	159,5	159,5	159,5	159,4	-8,1	020605/A	05.06.2002	seit
24,97	-8,5	159,1	159,2	159,2	159,1	-8,5	020611/A	11.06.2002	Koel
24,90	-5,8	161,3	161,4	161,3	161,3	-5,8	020917/A	17.09.2002	seit
25,10	-8,8	159,4	159,3	159,4	159,4	-8,7	021028/A	28.10.2002	seit
25,02	-8,6	159,3	159,3	159,3	159,3	-8,6	020423/A	23.04.2002	seit
25,05	-8,1	159,7	159,7	159,7	159,6	-8,1	020729/A	29.07.2002	seit
25,03	-5,5	162,1	162,3	162,1	162,2	-5,5	020905/A	05.09.2002	Koel
25,09	-7,6	160,3	160,4	160,3	160,3	-7,6	021121/A	21.11.2002	seit

renzmateriale. Arbeitsreferenzmaterialien sind reine Chemikalien für die Herstellung von Arbeitsreferenz-Pufferlösungen. Diese Pufferlösungen sind preisgünstig erhältlich und finden in der Praxis Anwendung. Auch für diese Pufferlösungen verlangt der Anwender immer häufiger ein Zertifikat, das den angegebenen pH-Wert mit der Unsicherheit dokumentiert.

Die Firma Schott-Geräte stellt seit vielen Jahren solche Arbeitsreferenz-Pufferlösungen her. Um die Rückführbarkeit auf Primäres Referenzmaterial sicherzustellen, wird die Pufferlösung mit einem sehr einfachen Differenzmessverfahren im Vergleich zu Sekundärem Referenzmaterial vermessen. Der Messvorgang dauert nur einige Minuten und erfüllt so einerseits die Anforderungen der Produktion an schnelle Verfügbarkeit des Prüfergebnisses und andererseits die Anforderungen der Kunden bzgl. Spezifikation und Kosten.

Differenzmessverfahren zur Überprüfung der Pufferlösungen

Der schematische Aufbau der Schott-Apparatur ist in Abbildung 2 dargestellt. Das Differenzmessverfahren soll am Beispiel des Phthalat-Puffers mit pH=4,01 erläutert werden. Wichtig ist, dass während der Messung alle Elektroden und Lösungen die gleiche Temperatur haben. Als Sekundäres Referenzmaterial wird Kaliumhydrogenphthalat, z.B. von Merck, Best.-Nr. 1.01965, eingesetzt. Für die Charge-Nr. A 112365 wurde der Wert pH=4,007 angegeben.

■ Schritt 1: In Gefäß A wird Phosphat-Puffer mit pH=6,865 gefüllt, in Gefäße B und C das Sekundäre Referenzmaterial pH(SS). In den Gefäßen A und B wird kalibriert (Ermittlung von Steilheit und Nullpunkt der Messkette).

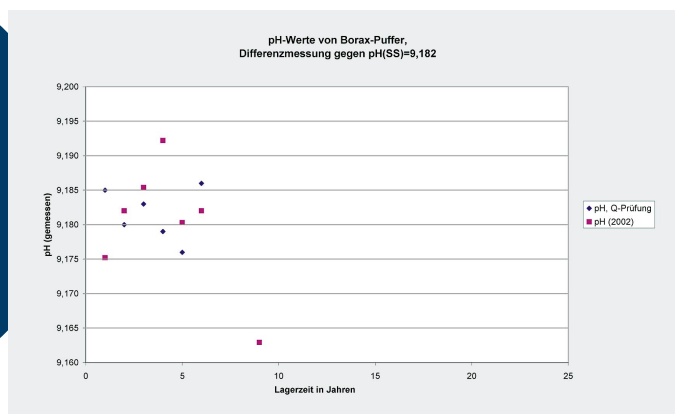
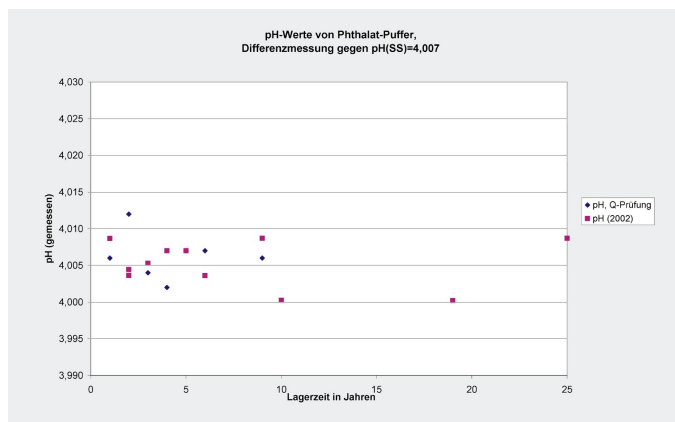
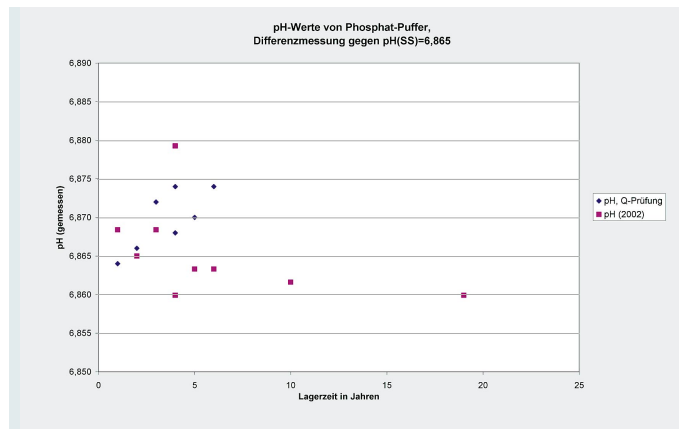
■ Schritt 2: In Gefäß C wird geprüft, ob es eine Abweichung zu dem Messwert in Gefäß B gibt. Eine Abweichung könnte nur auf das unterschiedliche Diaphragma oder auf eine Verunreinigung im Gefäß C (oder B) zurückgeführt werden, denn alles andere ist konstant geblieben. Eine maximale Abweichung von $\pm 0,2$ mV ist in Ausnahmefällen erlaubt und liefert noch akzeptable Ergebnisse. Üblicherweise werden aber die Gefäße in diesem Fall gereinigt oder ausgetauscht.

■ Schritt 3: Der pH(SS) in Gefäß C wird durch den frisch produzierten Puffer pH(AR) ersetzt und die Kettenspannung gemessen. Eine Abweichung vom Messwert im pH(SS) kann dann nur durch eine Abweichung im pH-Wert der produzierten Pufferlösung pH(AR) zustande kommen, und man kann ihren pH-Wert ermitteln.

■ Schritt 4: In Gefäß B und A wird geprüft, ob die Kalibration des Messsystems noch gegeben ist. Typische Messwerte aus der Praxis sind ausschnittsweise in Tabelle 1 dargestellt.

Im Schritt 2 des Messverfahrens wird die Wiederholgenauigkeit der Messeinrichtung in unterschiedlichen Gefäßen geprüft. Die Differenzen zwischen den Messwerten von pH(SS) in Gefäß C und B setzen sich zusammen aus unterschiedlichen Diffusionspotentialen, der Unsicherheit des Messgerätes und evtl. aus Verunreinigungen in den Gefäßen.

Im Schritt 3 wird nun die zu prüfende Pufferlösung pH(AR) mit der gleichen nominellen Zusammensetzung wie pH(SS) und unter denselben Bedingungen vermessen. Die Wiederholgenauigkeit des Messverfahrens hat sich nicht geändert. Zusätzliche Messabweichungen sind damit auf Abweichungen des pH-Wertes von dem des Sekundären Referenzmaterials



3 Die Überprüfung von Rückstellmustern sowie von Mustern aus Museen und „Abstellkammern“ zeigt: Die heißdampfsterilisierten Pufferlösungen von Schott-Geräte sind weit länger als die garantierten fünf Jahre haltbar.

zurückzuführen. Man erkennt, dass die Übereinstimmung des pH(AR) mit dem Sekundären Referenzmaterial sehr gut ist und die Kalibrierwerte auch nach der Messung (Schritt 4) wiedergefunden werden, d.h. das Messsystem hat ohne Drift und mit einer hohen Wiederholgenauigkeit gearbeitet.

In Tabelle 2 sind die Auswertungen von 43 Messungen zusammengestellt. Sie zeigt die gute Eignung des Messverfahrens, die geforderte Spezifikation von $\text{pH}=4,01 \pm 0,01$ nachzuweisen und zu dokumentieren. Es sei darauf hingewiesen, dass es bei diesem Messverfahren weitere Beiträge zur Messunsicherheit gibt, auf die aber wegen ihres geringen Betrages hier nicht näher eingegangen wird.

Arbeitsreferenz-Pufferlösungen werden bei Schott-Geräte unter Verwendung von entionisiertem Wasser, das zusätzlich destilliert und mit Stickstoff vor CO_2 -Aufnahme geschützt wird, in einer 100 L Duran-Glaskugel hergestellt.

Es werden nur geeignete Pufferchemikalien verwendet, ohne jegliche Zusätze zur Einföhrung oder Konservierung, nach Vorschrift entsprechend DIN 19266. Nach erfolgreicher Prüfung und Freigabe nach o.g. Messverfahren werden die Pufferlösungen in Glasgebinde abgefüllt und hermetisch verschlossen.

Tabelle 2: Auswertung von 43 Messungen nach dem Differenzmessverfahren

Kalibration bei 25 °C in Gefäßen A und B		
pH(SS)	4,007	
U(k=2)	0,004	
Aus 43 Messungen bei 25 °C in Gefäß C wurden ermittelt:		
	pH(SS)	pH(AR)
StAbw (mV)	0,0799	0,1995
StAbw (pH)	0,0014	0,0034
pH-Wert	4,0075	4,0051
U(k=2)	0,0048	0,0078

Pufferlösungen sind praktisch unbegrenzt lagerfähig

Die 20 ml Fiolax-Doppelspießampullen werden zugeschmolzen, die Chargen-Nr. mit einem Spezial-Tintenstrahldrucker aufgedruckt und dann heißdampfsterilisiert. Dadurch sind die Pufferlösungen von Schott praktisch unbegrenzt lagerfähig und garantieren dem Anwender bei Gebrauch immer den richtigen Kalibrierwert – eine beruhigende Basis für eine Präzisions-pH-Messung.

Die Arbeitsreferenz-Pufferlösungen in Duran-Glasflaschen stehen denen in Doppelspießampullen um nichts nach. Jedoch hat eine angebrochene Flasche nur noch eine begrenzte Haltbarkeit, denn nun kann z.B. CO_2 in die Lösung eindringen und den pH-Wert verändern. Angebrochene Pufferlösungen in Duran-Glasflaschen sollten immer gut verschlossen aufbewahrt und möglichst innerhalb von vier Wochen verbraucht werden.

Schott-Geräte garantiert bis fünf Jahre nach Herstellung die Einhaltung des angegebenen pH-Wertes innerhalb der Toleranz und bescheinigt dies in der Konformitätserklärung. Die aufgedruckte Chargen-Nr. 021121/A erklärt das Herstellungsdatum 21.11.02, „A“ ist die erste Charge dieser Art, die an diesem Tag hergestellt wurde. Um auch später noch den Nachweis der korrekten Herstellung und Prüfung nach-

weisen zu können, werden neben den Produktions- und Prüfaufzeichnungen auch Rückstellmuster jeder Charge aufbewahrt. Diese Vorgehensweise wird im Qualitätsmanagementsystem dokumentiert und seit über sieben Jahren praktiziert.

Die Wirksamkeit der Heißdampfsterilisation bei Pufferlösungen nach DIN 19266 ist bereits seit vielen Jahren bekannt [4]. Der Nachweis der Haltbarkeit wurde jetzt durch die erneute Prüfung von Rückstellmustern sowie von Mustern aus Museen und „Abstellkammern“ erbracht.

Die Grafiken in Abbildung 3 zeigen, dass die heißdampfsterilisierten Pufferlösungen über weit mehr als die garantierten fünf Jahre haltbar sind. **LP**

Weitere Informationen über:

www.laborpraxis.de

- Jede Menge gut sortiertes Wissen über die pH-Messung
- Literatur-Tips zur pH-Messung

Kennziffer:

321

Literatur

- [1] DIN 19266, pH-Messung, Standardpufferlösungen, Beuth Verlag Berlin
- [2] Buck RP, Rondinini S, Covington AK, Baucke FGK, Camoes MF, Milton MJT, Mussini T, Naumann R, Pratt KW, Spitzer P, Wilson GS (2002) <http://www.iupac.org/report/provisional/archives.html>. Cited 15 Jan 2002
- [3] F.G.K. Baucke, Differential-potentiometric cell for the restandardization of pH reference material, Journal of Electroanalytical Chemistry, 368 (1994) 67-75
- [4] Friedrich G. K. Baucke, Heiß-sterilisierte lagerfähige NBS-(DIN)-pH-Standardpufferlösungen - Untersuchung ihrer thermischen Stabilität, Chem.-Ing.-Tech. 49 (1977) Nr. 9, S. 739-740