

Genauigkeit der pH-Messung

DR. GÜNTER TAUBER, SI ANALYTICS

Problemstellung

Die Frage nach der Genauigkeit der pH-Messung ist nicht einfach zu beantworten, da es viele Einflussgrößen gibt, die oft selbst dem Fachmann nicht oder nicht genau bekannt sind. Eins ist jedoch sicher: Der am pH-Meter angezeigte pH-Wert sagt nichts über seine Genauigkeit aus. Die Anzahl der Nachkommastellen täuscht immer eine zu hohe Genauigkeit vor.

Frage

Welches sind die wesentlichen Einflussgrößen und wie lässt sich die Genauigkeit ermitteln?

Antwort

In der Metrologie wird gern die Unsicherheit als Maß für die Messgenauigkeit gewählt. Je kleiner die Unsicherheit, desto höher ist die Messgenauigkeit. Diese Unsicherheit ist Bestandteil eines jeden Messwertes.

Sie setzt sich zusammen aus den Unsicherheiten der einzelnen Beiträge zum Messwert.

Für die pH-Messung wird dieses schwierige Thema in der Norm DIN 19268 [1] für den Anwender leicht verständlich dargestellt. In der Norm bleibt der wichtige Temperatureinfluss der Einfachheit halber unberücksichtigt, und es wird die Einhaltung von Temperaturkonstanz vorausgesetzt. Dann bleiben noch zu berücksichtigen:

- pH-Wert der Pufferlösungen mit Unsicherheit,
- Unsicherheit der Messwerte in den Pufferlösungen sowie
- Unsicherheit des Messwertes in der Probenlösung.

Um eine hohe Messgenauigkeit zu gewährleisten, sind für die Kalibrierung Pufferlösungen nach DIN 19266 [2] zu empfehlen, bei denen die verschiedenen Hersteller die Messunsicherheit bereits angegeben (spezifiziert) haben.

Nun stellt sich die Frage nach der Unsicherheit der Messwerte in diesen Pufferlösungen beim Kalibrieren oder Justieren. Für das pH-Meter wird eine Auflösung von ± 1 Digit angenommen. Dies entspricht 0,2 mV oder 2 mV (anhängig von der Auflösung des pH-Meters und seiner Stellenanzeige). Dann bleibt die Frage nach der Unsicherheit der pH-Messkettenspannung. Nimmt man an, dass die pH-Glaselektrode linear bis $\text{pH} < 12$ vor dem Einsetzen des „Alkalifehlers“ arbeitet, bleibt als kritischer Punkt die Referenzelektrode mit dem Diaphragma und den Störpotenzialen, den Liquid Junction Potentials (LJPs).

Die LJPs in Pufferlösungen nach DIN 19266 betragen bei Referenz-/Brückenelektrolyten mit 3-4 mol/L KCl etwa -2,5 mV. Hat die Messlösung ungefähr die gleiche Zusammensetzung (würde eine Pufferlösung die Probe sein), so liegt auch das LJP

Tabelle 1: Beispiele für Messunsicherheiten

Berechnung nach DIN 19268		Erw. Unsicherheit $\pm U$ ($k=2$)		
Messgröße	Wert	Fall 1	Fall 2	Fall 3
Puffer 1	4,008	0,01	0,02	0,02
Puffer 2	6,865	0,01	0,02	0,02
Messspannung 1 [mV]	174,6	0,2	0,2	2
Messspannung 2 [mV]	6,6	0,2	0,2	2
Messspannung x [mV]	-1,4	0,2	0,4	3
Messspannung x [pH]	7,001	0,023	0,045	0,131

in der gleichen Größenordnung. Ist die Zusammensetzung der Messlösung nicht gleich, aber ähnlich, wird (willkürlich) 0,2 mV zur Unsicherheit der Messwerte beim Kalibrieren addiert. Ist die Art und Konzentration an Salzen, Säuren oder Laugen in der Messlösung deutlich unterschiedlich, steigen die LJPs und können nur nach aufwändigen Gleichungen (z.B. Henderson) berechnet bzw. abgeschätzt werden. Die Berechnung von Messunsicherheiten nach DIN 19268 sind in Tabelle 1 für drei unterschiedliche Fälle aufgeführt. Nun muss der Anwender entscheiden, welcher Fall für seine Messung zutreffend ist.

Fazit

Bei erhöhten Anforderungen an die Genauigkeit der pH-Messung sind Kenntnis über Art und Größe der einzelnen Beiträge zur Messunsicherheit erforderlich. Die Auswahl der optimalen pH-Elektrode und Pufferlösungen sowie die Kenntnis von DIN 19268 sind dringend zu empfehlen.

Die Excel-Datei „Unsicherheit nach DIN19268.xls“ zur Berechnung der erweiterten Unsicherheiten ist per E-Mail erhältlich (redaktion@laborpraxis.de).

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 dem Einfluss der Temperatur auf die pH-Messung.

Literatur

- [1] DIN 19268, pH-Messung – pH-Messung von wässrigen Lösungen mit pH-Messketten mit pH-Glaselektroden und Abschätzung der Messunsicherheit, Beuth Verlag, (2007)
- [2] DIN 19266, Referenzpufferlösungen zur Kalibrierung von pH-Messeinrichtungen, Beuth Verlag, (2000)