

Innovative pH-Elektroden mit Iod/Iodid-Referenzsystem

Dr. Michael Lange, SI Analytics

Bestimmend für die Eigenschaften einer pH-Elektrode sind neben der Glasmembran vor allem das Referenzsystem. Das Redoxpaar Iod/Iodid weist gegenüber anderen Systemen gewichtige Vorteile auf, nämlich geringe Temperaturabhängigkeit, schnellstes Ansprechverhalten und Freiheit von kontaminierenden Metallionen.

Lesen Sie hier, wie SI Analytics dieses System noch weiter verbessert hat und welche Vorzüge die neuen SCHOTT® Instruments IoLine pH-Elektroden bieten.



Aufbau der IoLine-pH-Elektroden

Augenfällig sind bei diesen Sensoren die farbigen Lösungen in der pH-Glaselektrode und dem Referenzsystem. Das hat keine ästhetischen Gründe, sondern es handelt sich um Iod/Iodid-Lösungen mit einem definierten Verhältnis von Iod zu Iodid.

Das elektrochemische Potential des Redoxpaares Iod/Iodid hängt nur vom Konzentrationsverhältnis der beiden Stoffe ab, nicht aber von deren Absolutkonzentrationen:

Nernst-Gleichung: $E = E^0 + (U_N/2) \log ([I_3^-]/[I^-]^3)$;
 $E^0 = 0.536 \text{ V}$;

Reaktionsgleichung: $I_3^- + 2 e^- \leftrightarrow 3 I^-$.

Dieses Redoxpotential kann als Referenzpotential in der pH-Glaselektrode und im Bezugssystem genutzt werden. Der in den Ableitsystemen vorhandene Platindraht dient nur zur Vermittlung

des Ladungstransports zwischen den beiden Redoxpartnern Iod und Iodid, er hat aber keinen Einfluss auf das Potential.

Ein Nachteil herkömmlicher Bezugssysteme dieser Art ist, dass sie kontinuierlich Iod aus dem Bezugselektrolyten verlieren und sich dadurch das Potential kontinuierlich verringert. Dieses Manko ist durch die Neuentwicklung der IoLine-Serie beseitigt worden.

Das gesamte Bezugssystem einer IoLine-Elektrode gliedert sich in drei Teile.

Am Anfang steht der patentierte Iod-Vorratsspeicher [1,2].

Mittels eines für Iod permeablen Kunststoffstopfens steht er mit der mittleren Kammer in Verbindung. Der Iod-Vorrat gibt kontinuierlich Iod an den Bezugselektrolyten ab und hält die Iod-Konzentration konstant, da das Iod im Gegensatz zum Iodid schneller aus der mittleren Kammer in den Elektrolyten der dritten Kammer diffundiert, der kein Iod enthält. In diese mittlere Kammer taucht auch das eigentliche Referenzelement. Es steht über ein Keramikdiaphragma mit ihr in Verbindung.

In dieser mittleren Kammer befindet sich derselbe Bezugselektrolyt wie im Referenzelement. Allerdings ist das Flüssigkeitsvolumen wesentlich größer. Durch die Stabilisierung des Iod-Gehaltes in der mittleren Kammer werden die Konzentrationsverhältnisse im eigentlichen Referenzelement, in dem das Bezugspotential generiert wird, konstant gehalten und somit bleibt dieses Potential über lange Zeit stabil.

In der dritten und letzten Kammer befindet sich der Brückenelektrolyt, der über das äußere Diaphragma mit dem Messmedium in Kontakt steht. Da der Brückenelektrolyt keinen Einfluss auf das Potential des Bezugssystems hat, kann er beliebig gewählt werden. Bedingung ist, dass der Brückenelektrolyt ionisch leitend ist und keine Substanzen enthält, die mit dem Iod-/Iodid-haltigen Bezugselektrolyten reagieren. Neben der üblichen 3 molaren Kaliumchloridlösung lassen sich z.B. Kaliumchloridlösungen geringerer

Konzentration, Natriumchloridlösungen oder Kaliumnitratlösungen einsetzen. Silberionenhaltige Lösungen kommen allerdings nicht in Frage, da sie mit den Iodid-Ionen des Bezugselektrolyten schwerlösliches Silberiodid bilden.

Das Nachfüllen der Brückenelektrolyte ist mit dem im Kopf integrierten Nachfüllloch ein Kinderspiel. Die Elektrolytlösung lässt sich mit jeder üblichen Laborspritze in die Elektrode einfüllen. Mittels des integrierten Schiebers lässt sich der Bezugsraum der Elektrode sicher verschliessen. Bei einer Messung muss der Schieber natürlich geöffnet werden, damit der Brückenelektrolyt ausfließen und das Messmedium nicht eindringen kann.

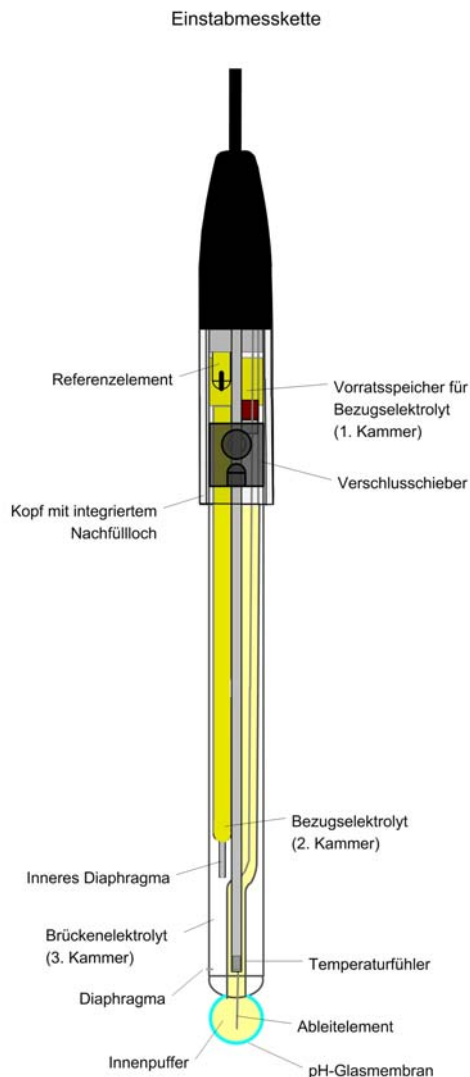


Abbildung 1: Schematischer Aufbau eines IoLine-Sensors

Genaue und schnelle pH-Messungen mit IoLine-pH-Elektroden

Das System Iod/Iodid bietet aber noch eine weitere interessante Besonderheit gegenüber anderen Redoxsystemen wie Silber/Silberchlorid oder Quecksilber/Kalomel. Die Temperaturabhängigkeit, genauer gesagt der Temperaturkoeffizient dieses Bezugssystems, ist nahe Null. Dieser Koeffizient ist ein Maß dafür, wie stark sich das Potential mit jedem Grad Celsius ändert im Vergleich zu einem identischen Bezugssystem, das auf einer konstanten Temperatur gehalten wird. Stellt man das Verhältnis von Iod/Iodid passend ein, lässt sich ein Bezugspotential generieren, dessen Wert bei ca. +420 mV gegen die Normalwasserstoffelektrode liegt und zwischen 25 ... 75 °C nur einen Unterschied von weniger als einem Millivolt aufweist [3]. Zum Vergleich: ein übliches Silber/Silberchlorid Bezugssystem mit 3mol/l Kaliumchloridlösung weist in diesem Temperaturbereich einen Potentialunterschied von ca. 6 mV auf.

Klassische Metall/Metallchlorid-Ableitsysteme weisen noch einen weiteren Nachteil gegenüber einem Iod/Iodid-System auf. Bei Temperaturänderungen müssen sich die Gleichgewichte zwischen den Ableitelektroden, schwerlöslichem Salz und Lösung erst neu einstellen, Ionen müssen über Phasengrenzen wechseln, wobei Löse- oder Fällungsvorgänge stattfinden, die eine gewisse Zeit erfordern. Bei einem Iod/Iodid-System erfolgt dieser Einstellprozess spontan, da beide potentialbestimmenden Redoxpartner Iod und Iodid in Lösung, also einem homogenen System vorliegen und die Austauschstromdichte am ableitenden Platindraht sehr hoch ist. Aus diesen zwei besonderen Eigenschaften des Iod/Iodid-System lässt sich ein Sensor aufbauen, dessen Ansprechverhalten bei Temperaturwechseln nicht mehr von der Trägheit der Ableitsysteme dominiert wird,

sondern nur noch vom Einstellverhalten der pH-Glasmembran abhängt.

Beim Thema Temperaturabhängigkeit der pH-Messung fällt oft das Stichwort „Temperaturkompensation“. Dahinter verbirgt sich eine automatische Rechenfunktion, die in allen modernen pH-Metern integriert ist. Das Gerät rechnet dabei die temperaturabhängige Nernst-Steilheit von der Temperatur bei der Kalibrierung auf die aktuelle Temperatur der Probe um. Die Temperaturkompensation bedeutet somit nicht eine Umrechnung des pH-Wertes von einer auf eine andere Temperatur. Außerdem kann bei dieser Kompensation nicht berücksichtigt werden, dass sich auch der Nullpunkt der pH-Elektrode mit der Temperatur ändern kann. Eine Nullpunktverschiebung bei herkömmlichen Elektroden tritt auf, wenn sich die Bezugspotentiale von Glaselektrode und Referenzsystem temperaturabhängig ändern, aber sich nicht gegenseitig kompensieren. Das beschriebene Verhalten findet sich in der Fachliteratur unter dem Begriff „Isothermenschnittpunkt“ wieder. Diese Charakteristik der Messkette kann erheblich zur Unsicherheit bei der pH-Messung beitragen. IoLine-pH-Elektroden zeigen dieses Verhalten nicht. Denn das besondere Temperaturverhalten des Iod/Iodid-System, nämlich der kaum vorhandene Temperaturgang des Potentials, trägt somit neben einer schnelleren Messung maßgeblich zu deren Zuverlässigkeit bei. Außerdem wird der Arbeitsaufwand bei der Messung deutlich reduziert. Will man exakte pH-Messungen mit einer Messunsicherheit von $\pm 0,05\text{pH}$ oder besser bei verschiedenen Temperaturen durchführen, muss mit den üblichen Ableitsystemen wie Silber/Silberchlorid das Messsystem (pH-Sensor – pH-Meter) bei der Temperatur kalibriert werden, bei der dann auch gemessen werden soll. Dieser Mehraufwand lässt sich bei den IoLine-Elektroden sparen.

Die Unterschiede der beiden Bezugssysteme sollen an der pH-Messung in einem DIN-Puffer 4,01 pH bei verschiedenen Temperaturen verdeutlicht werden. Der Puffer ändert seinen pH-Wert von 4,01 pH bei 25 °C auf 4,09 pH (60 °C) bzw. 4,00 pH (5°C). Vor dem Start des Versuchs werden alle Messketten kalibriert und zeigen am Ausgangspunkt einen Wert von 4,01 pH bei 25 °C. Anschließend werden die verschiedenen Sensoren in denselben Puffer allerdings bei verschiedenen Temperaturen eingetaucht und das pH-Signal aufgezeichnet. Die rote Linie ist der Sollwert des Puffers bei den drei verschiedenen Temperaturen, die schwarze und blaue Kurve ist das pH-Signal der IoLine-Sensoren, die grüne Kurve sind die Messwerte eines Sensor mit Silber/Silberchlorid-System.

Die durchschnittliche pH-Abweichung der IoLine-Sensoren beträgt über den gesamten Temperaturzyklus weniger als +/- 0,02pH und die Messkurve überlagert sich am Ende des Versuch fast genau mit dem Sollwert. Die Messabweichungen des anderen Sensors mit Silber/Silberchlorid Bezugssystem sind etwa um den Faktor 2 größer. Das Einstellverhalten des konventionellen Systems ist insbesondere bei niedrigen Temperaturen träger und zeigt einen Überschwinger auf. Solche Überschwinger sind bei einer Messung sehr kritisch. Moderne pH-Meter haben üblicherweise eine integrierte Stabilitätskontrolle. Ändert sich der gemessene pH-Wert in einem vorgegebenen Zeitintervall nur gering, wie es eben der Fall ist, wenn bei einem Überschwinger das Maximum/Minimum durchlaufen wird, „glaubt“ das Messgerät, dass nun der Endwert erreicht sei, erklärt die Messung für beendet und gibt den Messwert aus. Wie aus dem Diagramm ersichtlich, kann dieser Wert um etliche Hunderstel-pH daneben liegen.

pH-Dynamik bei Temperaturwechsel

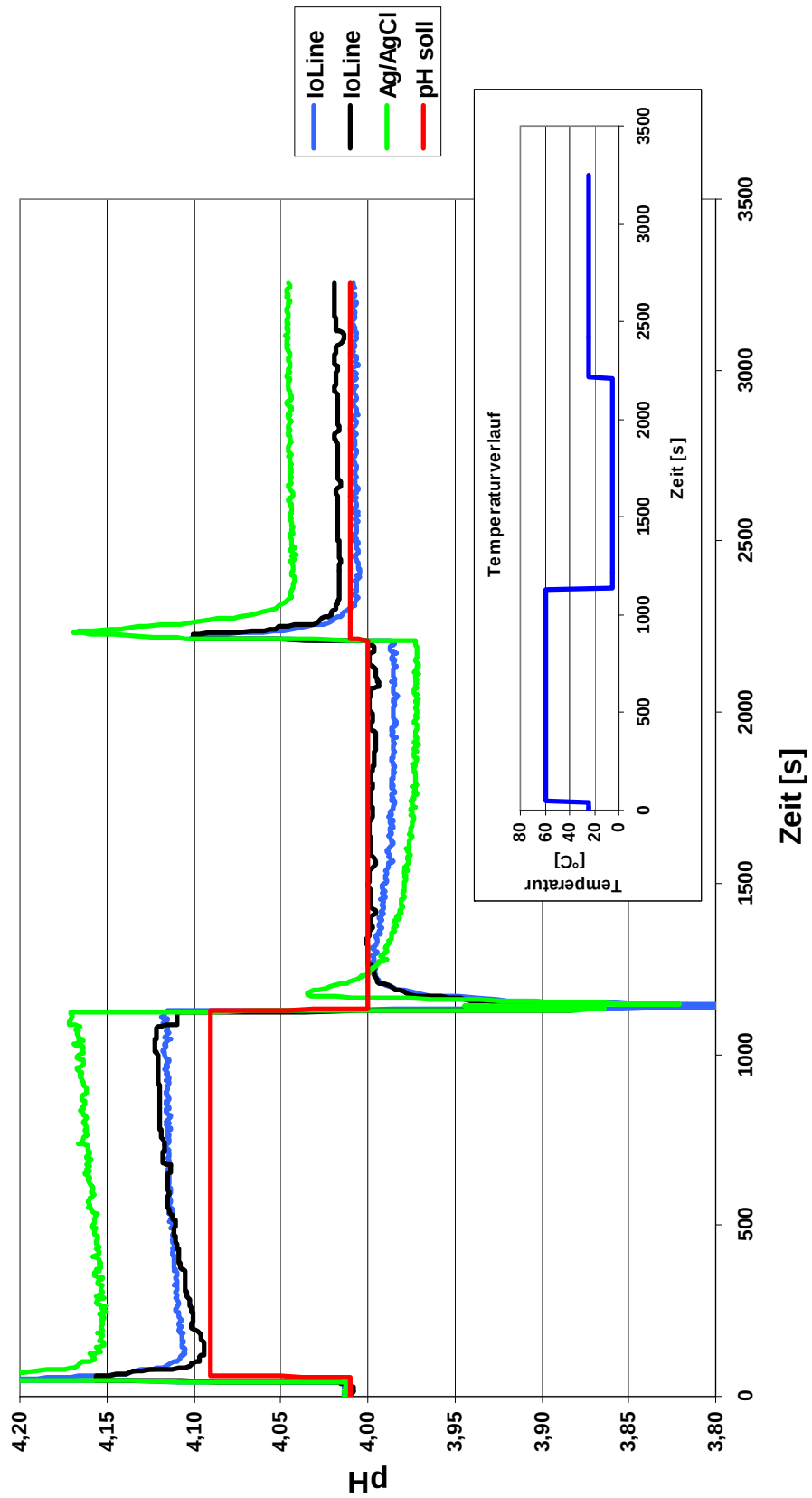


Abbildung 2: Einstellverhalten bei Temperaturwechseln

Längere Lebensdauer in anspruchsvollen Messmedien

Die konventionellen Silber/Silberchlorid-Bezugssysteme können durch bestimmte Ionen vergiftet werden, was zu erheblichen Störpotentialen und damit Messabweichungen führt. Ein besonderes Problem stellen dabei z.B. Sulfid-Lösungen dar. Das Löslichkeitsprodukt von Silbersulfid ist so niedrig, dass quasi jedes Ion Sulfid, welches in das Diaphragma oder Bezugssystem eindringt, mit den vorhandenen Spuren von Silberionen sofort als schwerlösliches schwarzes Silbersulfid ausfällt. Dies führt zu starken Störungen, die eine verlässliche Messung unmöglich machen. Sogar eine Zerstörung des Referenzsystems ist möglich.

Moderne Silber/Silberchlorid-Ableitsysteme besitzen heutzutage zwar gekapselte Ableitelemente, aus denen praktisch keine Silberionen mehr austreten. Aber selbst diese „homöopathischen“ Silbergehalte reichen immer noch aus, um eine Schwarzfärbung der Diaphragmen mit Silbersulfid zu verursachen.

Um die Vorteile der IoLine-Sensoren gegenüber Elektroden mit Silber/Silberchlorid-Referenzsystem zu zeigen, wurden im folgenden Dauerversuch die Sensoren mehrere Wochen einer heißen konzentrierten Sulfid-Lösung ausgesetzt.

Das Ergebnis ist erschreckend. Die Silber/Silberchlorid-Bezugssysteme wurden sofort in Mitleidenschaft gezogen und der Nullpunkt dieser Messketten driftete stark. Dabei wird aber nicht das eigentliche Referenzelement sofort vergiftet, sondern die Sulfid-Ionen reagieren direkt am Diaphragma und verursachen dort Verstopfungen durch das schwerlösliche Silbersulfid. Dies führt dann zu hohen Störpotentialen am Diaphragma und somit starken Nullpunktverschiebungen sprich Messfehlern bis hin zum letztendlichen Ausfall der Elektrode.

Die Iod/Iodid-Systeme der IoLine-Sensoren zeigten sich dagegen wesentlich robuster d.h. langlebiger gegen die Sulfide. Geringe Spuren von reaktionsfähigem Iod finden sich zwar im Brückenelektrolyten. Dieses Iod ist zwar auch in der Lage mit eindringenden Sulfid-Ionen zu reagieren und diese zu oxidieren. Dabei entstehen aber nur lösliche Spezies, die keine Störungen des Bezugspotentials verursachen. Damit ist auch die Zuverlässigkeit der Messergebnisse der IoLine-pH-Elektroden deutlich höher. Denn die Ag/AgCl-Elektroden verändern sich so schnell, dass sie spätestens im Stundentakt neu kalibriert werden und im Tagesrhythmus ausgetauscht werden müssten.

Fazit/Zusammenfassung

Die neuen IoLine-Sensoren mit dem Iod/Iodid-Bezugssystem sind die Experten für zuverlässige und schnelle Messungen auch in schwierigen Applikationen. Sie sind die erste Wahl, wenn nur metallionenfreie Referenzsysteme zum Einsatz kommen dürfen und bieten dem erfahrenen Praktiker, was er für eine erfolgreiche und schnelle pH-Messung braucht:

- schnelles Ansprechverhalten bei pH- und/oder

- Temperaturänderung, unabhängig von der
Probenzusammensetzung

- ein genaues Messen bei verschiedenen Temperaturen ist
gewährleistet, auch wenn die Messtemperatur nicht der
Temperatur bei der Kalibrierung entspricht

- für fast jede Anwendung bietet die IoLine-Serie eine
passende Sensorvariante

- der Brückenelektrolyt ist austauschbar und lässt sich an das
Messmedium anpassen

- Kompatibilität mit Messmedien (Tris-Puffer), bei denen
Silberionen im Bezugssystem stören.

Standzeitversuch Bezugssysteme in heißer alkalischer Sulfidlösung

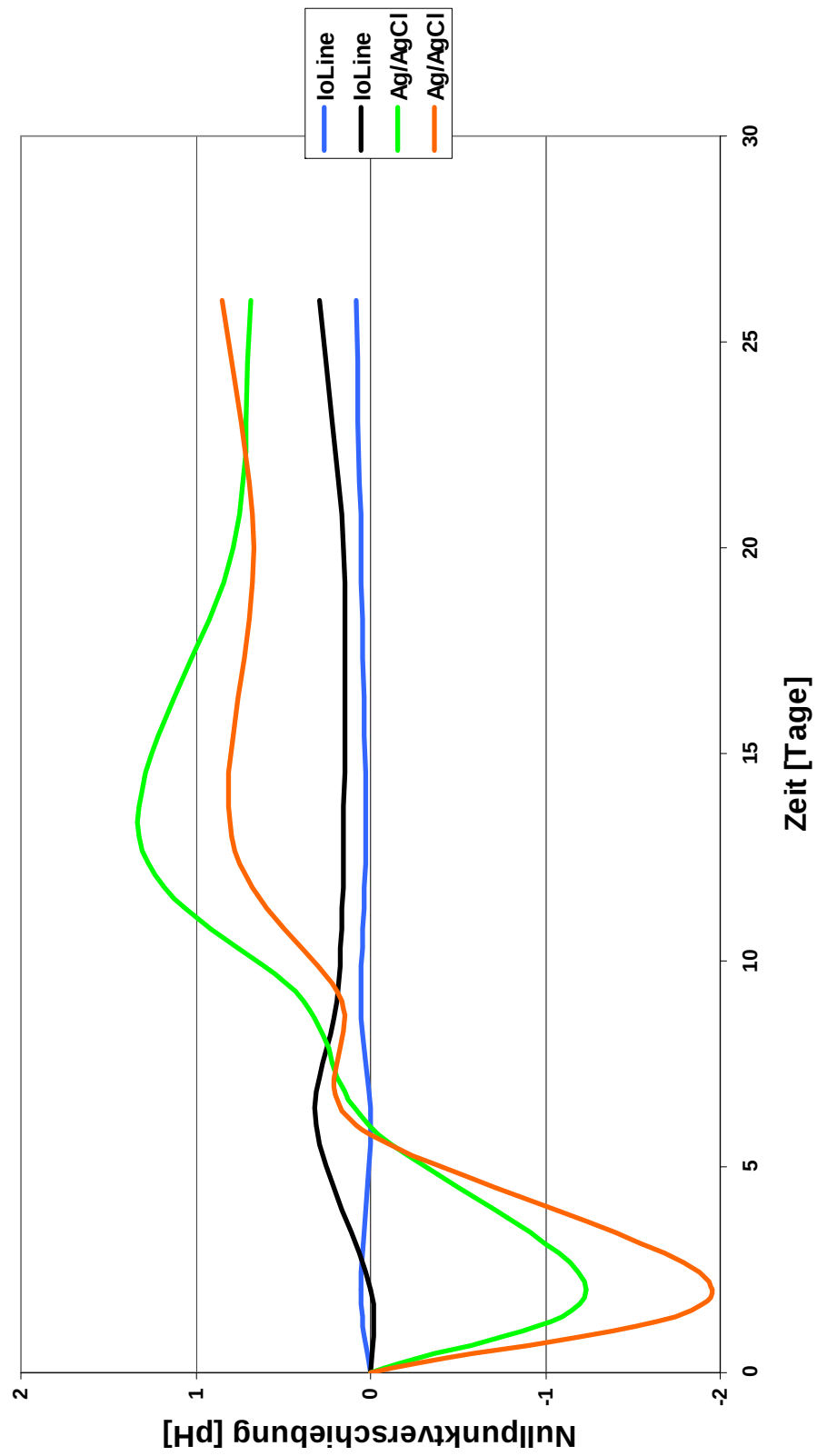


Abbildung 3: Nullpunktdrift in heißer Sulfidlösung

Literatur

1. G. Tauber, Referenzsystem auf Iod-/Iodid-Basis, Fachvortrag ELACH7, Waldheim 2006
2. G. Tauber, Potentiometrische Messkette, Patentschrift DE 10 2006 012 799 B4
3. J. W. Ross, Potentiometric electrode, UK Patent Application GB 2 088 565 A