

pH-Messung

Begriffe für Meßverfahren mit Verwendung galvanischer Zellen

DIN
19 261

pH measurement; terminology for measuring methods with galvanic cells

Die Norm befaßt sich mit der Festlegung von Begriffen für die Messung von pH-Werten in wäßrigen Lösungen durch Messen von Spannungen zwischen geeignet zusammengestellten Elektroden in galvanischen Zellen. Allgemeine Begriffe der pH-Messung siehe DIN 19 260.

1. Elektroden und galvanische Zellen

1.1. Elektrodensystem

Das Elektrodensystem, kurz Elektrode genannt, ist ein elektrochemisches Zweiphasensystem, bei dem zwischen den Phasen Ionen oder Elektronen übergehen können. Meist meint man mit Elektrode das spezielle System Metall/Lösung. Es wird auch lediglich das Metall des Systems als Elektrode bezeichnet. Da bisher die Definition „Elektrode“ noch nicht allgemeingültig festgelegt ist, wird in dieser Norm der Begriff „Elektrode“ entsprechend der Definition des Internationalen Komitees für elektrochemische Thermodynamik und Kinetik (CITCE) gewählt, die bei elektrochemischen Messungen verwendet wird.

1.2. Meßelektrode

Die Meßelektrode ist eine Elektrode, deren Galvanispannung eine möglichst eindeutige Funktion der Ionenkonzentration eines Bestandteiles einer Meßlösung ist. Bei pH-Messungen ist die Galvanispannung eine Funktion des pH-Wertes der Meßlösung.

1.3. Bezugslektrode

Die Bezugslektrode ist im Gegensatz zu einer Meßelektrode eine Elektrode, deren Galvanispannung sich reproduzierbar, jedoch vom Meßmedium unbeeinflußt, einstellt.
Anmerkung: Im allgemeinen besteht eine Bezugslektrode aus dem eigentlichen Elektrodensystem, eintauchend in eine Bezugslösung, die in elektrolytischem Kontakt mit der Meßlösung steht (siehe Abschnitt 1.8 und 1.9).

1.4. pH-Glaselektrode

Die pH-Glaselektrode ist eine Elektrode, die aus einem doppelten Zweiphasensystem mit Glas als gemeinsamer Phase besteht. Die Glasphase, an deren Grenzflächen sich die pH-abhängigen Spannungen ausbilden, wird als Glasmembran bezeichnet. Eine der an Glas angrenzenden Phasen ist die zu messende H-Ionen-haltige Lösung. Die zweite angrenzende H-Ionen-haltige Lösung hat in der Regel einen konstanten pH-Wert; sie wird Innenpuffer oder auch Bezugslösung genannt. Die Differenz der Galvanispannungen an den beiden Phasen-Grenzflächen ist dann ein Maß für den Unterschied der pH-Werte dieser Lösungen.

Anmerkung: Analog werden Glaselektroden, die auf andere Ionen ansprechen, als pX-Glaselektroden bezeichnet, wobei X für das entsprechende Ion steht. Z. B. werden natriumionenempfindliche Glaselektroden als pNa-Glaselektroden bezeichnet.

Wasserstoffelektrode (oder auch Platin-Wasserstoffelektrode bzw. Palladium-Wasserstoffelektrode) ist eine Elektrode, deren Galvanispannung durch die Wasserstoffionen-Aktivität der Lösung und durch den Wasserstoffdruck an der Platin- bzw. Palladiumelektrode bestimmt wird.

Standardwasserstoffelektrode ist die Elektrode, auf die die Galvanispannungen (siehe Abschnitt 2.1) elektrochemischer Elektrodensysteme bezogen werden. Sie ist eine Platin-Wasserstoffelektrode, die in eine Lösung mit der Wasserstoffionenaktivität $a_{H^+} = 1 \text{ mol/l}$ eintaucht bei einem Wasserstoffdruck von 1 atm. Ihre Galvanispannung wird bei allen Temperaturen gleich Null gesetzt.

Chinhydronelektrode ist eine Elektrode, deren Galvanispannung bei Gegenwart von Chinhydrin als Bodenkörper vom pH-Wert abhängt.

1.5. Ableitelektrode

Die Ableitelektrode ist eine Bezugslektrode (nach Abschnitt 1.3), die sich innerhalb der Glaselektrode, in deren Bezugslösung eintauchend, befindet.

Bei der Wasserstoff- und Chinhydrin-Elektrode wird auch der metallene Teil für sich, wie z. B. Platin, Ableitelektrode genannt.

1.6. Galvanische Zelle

Die galvanische Zelle (auch Elektrodenkette genannt) besteht aus zwei elektrolytisch miteinander verbundenen Elektroden.

1.7. Meßkette

Meßkette wird eine galvanische Zelle genannt, wenn eine der beiden Elektroden eine Meßelektrode, die zweite eine Bezugslektrode ist.

Anmerkung: Eine aus Glaselektrode und Bezugslektrode bestehende Meßkette, bei der die Ableitelektrode der Glaselektrode von gleicher Art (z. B. gesättigte Silber-Silberchlorid-Elektrode) wie die Bezugslektrode ist, wird symmetrische Glaselektrodenkette genannt.

1.8. Elektrolytbrücke

Die Elektrolytbrücke oder auch Flüssigkeitsbrücke ist eine zwischen zwei Elektrolytlösungen eingefügte elektrolytische Verbindung.

1.9. Diaphragma

Das Diaphragma vermittelt den elektrolytischen Kontakt zwischen zwei Lösungen bei gleichzeitiger Erschwerung des Elektrolytaustausches.

Fortsetzung Seite 2 bis 5
Erläuterungen Seite 5

Arbeitsausschuß pH-Meßtechnik im Deutschen Normenausschuß (DNA)

Frühere Ausgaben: 3.61

Nachdruck, auch auszugsweise, nur mit Genehmigung des Deutschen Normenausschusses, Berlin 30, gestattet.

Änderung März 1971:
Inhalt überarbeitet und dem Stand der Technik angepaßt, siehe auch Erläuterungen.

2. Spannungen in galvanischen Zellen

2.1. Galvanispannung

Die Galvanispannung ist die allein nicht meßbare Differenz der elektrischen Potentiale der beiden Phasen einer Elektrode.

2.2. Diffusionsspannung

Die Diffusionsspannung (auch Überführungsspannung genannt) ist die Galvanispannung an der Grenzfläche zweier Elektrolytlösungen.

2.3. Asymmetriespannung

Die Asymmetriespannung ist die Differenz der Galvanispannungen einer Glasmembran, an deren beiden Seiten die gleiche Lösung vorhanden ist.

2.4. Kettenspannung

Die Kettenspannung U ist die meßbare Spannung einer Meßkette bei Leerlauf. Sie ist gleich der Summe sämtlicher Galvanispannungen der Meßkette.

3. Meß- und Betriebseigenschaften von Meßketten

3.1. Elektrodenfunktion

Die Elektrodenfunktion beschreibt die Abhängigkeit der Kettenspannung U vom pH-Wert. Der Ausdruck dU/dpH heißt Elektrodensteilheit.

3.2. Nernstspannung

Die Nernstspannung U_N ist die theoretische Elektrodensteilheit $\frac{dU}{dpH}$.

Anmerkung: Für das einwertige Wasserstoff-Ion ist die Nernstspannung

$$U_N = \frac{RT}{F} \ln 10 = 2,3026 \frac{RT}{F}$$

T = abs. Temperatur (K)

$$R = 8,31439 \frac{\text{Joule}}{\text{Grad} \cdot \text{Mol}}$$

$$F = 96493,1 \frac{\text{Coulomb}}{\text{Val}}$$

Die Temperaturabhängigkeit der Nernstspannung gibt folgende Tabelle wieder:

t °C	U_N mV	t °C	U_N mV	t °C	U_N mV
0	54,20	35	61,14	70	68,08
5	55,19	40	62,13	75	69,08
10	56,18	45	63,12	80	70,07
15	57,17	50	64,12	85	71,06
20	58,16	55	65,11	90	72,05
25	59,16	60	66,10	95	73,04
30	60,15	65	67,09	100	74,04

3.3. Kettennullpunkt

Der Kettennullpunkt ist bei pH-Meßketten der pH-Wert, bei dem die Kettenspannung gleich Null ist.

3.4. Isothermenschnittpunkt

Der Isothermenschnittpunkt ist der gemeinsame oder angenäherte Schnittpunkt aller pH-Spannungs-Kurven einer Meßkette mit der Temperatur als Parameter. Die zugehörigen Koordinaten werden mit dem Index „is“ (pH_{is} , U_{is}) bezeichnet.

Anmerkung: Hieraus ergibt sich, daß nur bei solchen Meßketten, bei denen $U_{is} = 0$ ist, der Kettennullpunkt nicht von der Temperatur abhängt. Diese Bedingung ist für symmetrische Meßketten (siehe Anmerkung zu Abschnitt 1.7) meist erfüllt.

3.5. Meßkettenfehler

3.5.1. Meßelektrodenfehler

Meßelektrodenfehler sind Steilheitsfehler, Alkalifehler, Säurefehler, Nullpunktdrift.

3.5.2. Bezugslektrodenfehler

Der Bezugslektrodenfehler ist die Abweichung und/oder die zeitliche Veränderung der Galvanispannung der Bezugslektrode von ihrem Sollwert.

Anmerkung: Die Veränderung der Diffusionsspannung ist bei einwandfreiem Diaphragma kein Elektrodenfehler. Sie ist durch die Art und Konzentration der aneinandergrenzenden Lösungen gegeben.

3.6. Betriebsbereich

Der Betriebsbereich gibt an, innerhalb welcher unteren und oberen Grenze die Meß- oder Bezugslektrode bezüglich pH-Wert, Temperatur und Druck verwendet werden kann.

3.7. Betriebswiderstand

Der Betriebswiderstand R_i ist der innere Widerstand einer Elektrode oder der Meßkette bei der Betriebstemperatur.

3.8. Nennwiderstand

Der Nennwiderstand R_{25} ist der innere Widerstand der betriebsfertigen Elektrode bzw. der betriebsfertigen Meßkette bei 25 °C.

4. Bauform von Elektroden

4.1. Membranform

Die Membranform einer Glaselektrode kennzeichnet die Art der Membranausführung. Vor das Wort Membran wird das die Membranform kennzeichnende Wort gesetzt, z. B. Kugelmembran, Nadelmembran, Zylindermembran (Bild 1).

4.2. Meßfertige Elektrode

Die meßfertige Elektrode ist eine mit allen zur Messung erforderlichen Bestandteilen ausgerüstete Elektrodenanordnung einschließlich Anschlußkabel.

4.3. Vorratsgefäß

Das Vorratsgefäß ist ein mit einer Elektrode fest (Bild 2b) oder beweglich verbundenes Gefäß, das mit einer Elektrolytlösung, z. B. gesättigter KCl-Lösung, gefüllt werden kann, um die durch das Diaphragma ausgetretene Lösung zu ersetzen.

4.4. Meßfertige Bezugslektrode

Eine meßfertige Bezugslektrode (Bild 2a) besteht aus einem Elektrolytgefäß (Bild 2b) und einem Elektrodeneinsatz (Bild 2c).

Das Elektrolytgefäß ist der Teil einer Bezugslektrode, der aus Schaft mit Diaphragma und gegebenenfalls mit dem Schaft fest verbundenen Vorratsgefäß besteht und zur Aufnahme der Elektrolytlösung bestimmt ist.

Der Elektrodeneinsatz besteht aus dem Elektroden-Innenteil mit Bezugslektrodensystem, dem Kopf mit Nachfüllstutzen, gegebenenfalls Lüftungsöffnung mit Verschluß und dem Anschlußkabel.

Das Bezugslektrodensystem wird z. B. bei einer Silber-Silberchlorid-Elektrode aus einem chlorierten Silberdraht, eintauchend in eine AgCl-Paste, gebildet. Dieses taucht nach Einbau des Elektrodeneinsatzes in das Elektrolytgefäß und nach Füllung des Elektrolytgefäßes in die Elektrolytlösung, welche ihrerseits über das Diaphragma mit der Meßflüssigkeit in Verbindung steht.

4.5. Demontierbare meßfertige Bezugslektrode

Die demontierbare meßfertige Bezugslektrode ist eine Bezugslektrode, bei der Elektrolytgefäß und Elektrodeneinsatz durch Demontage austauschbar sind.

4.6. Abgeschirmte Elektrode

Die abgeschirmte Elektrode enthält eine gegen elektrische Störspannungen wirksame Abschirmung.

4.7. Einstabmeßkette

Die Einstabmeßkette besteht aus einer Meß- und einer Bezugselektrode, die zu einer fest verbundenen Einheit zusammengebaut sind (z. B. pH-Einstabmeßkette, pH-Glaseinstabmeßkette u. a.).

4.8. pH-Geber

Der pH-Geber ist die mit den notwendigen Zubehöriteilen meßfertig zusammengebaute Meßkette.

pH-Eintauchgeber ist ein pH-Geber, der in Behälter, Gerinne oder dergleichen eingetaucht wird.

pH-Durchlaufgeber besteht aus einem Eintauchgeber und zugehörigem Durchlaufgefäß.

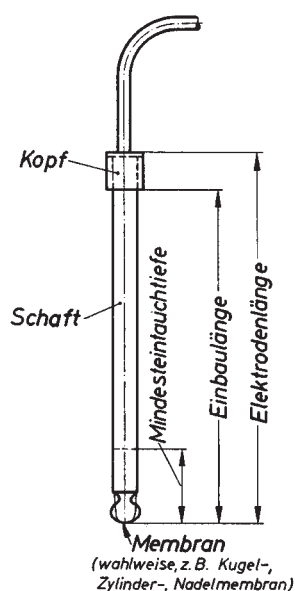


Bild 1. pH-Glaselektrode

5. Benennung von Elektrodenmaßen

(siehe Bild 1 und 2)

5.1. Elektrodenlänge

Die Elektrodenlänge ist die Länge der gesamten Meß- oder Bezugselektrode einschließlich Kopf und des etwa mit der Elektrode fest verbundenen Vorratsgefäßes.

5.2. Mindesteintauchtiefe

Die Mindesteintauchtiefe ist die Länge desjenigen Teiles der Elektrode einschließlich Diaphragma oder Membran, der mindestens in die Meßlösung eintauchen muß.

5.3. Einbaulänge

Die Einbaulänge ist der Abstand vom unteren Ende der Elektrode bis zum Beginn des Kopfes oder bis zum Beginn der ersten Veränderung des Schaftdurchmessers (z. B. bei Bezugselektroden des Vorratsgefäßes).

6. Meßumformer

6.1. pH-Messer

Der pH-Messer (auch pH-Meter genannt) ist die die Meßschaltung einschließlich Anzeigegegerät enthaltende Baueinheit einer pH-Meßeinrichtung.

6.2. pH-Meßzusatz

Der pH-Meßzusatz ist die die Meßschaltung enthaltende Baueinheit einer pH-Meßeinrichtung ohne Anzeigegegerät.

6.3. pH-Meßverstärker

Der pH-Meßverstärker ist der für die Verstärkung der Meßkettenspannung im pH-Meßzusatz oder pH-Messer eingebaute Gleichspannungsverstärker.

6.4. Einstellpotentiometer

Einstellpotentiometer dienen zum Angleichen der Meßanordnung an die Eigenschaften der Meßkette.

Koordinatenpotentiometer dienen zum Verschieben der pH-U-Kennlinien.

Das Koordinatenpotentiometer mit dem Kurzzeichen U_{is} dient zum Verschieben der pH-U-Kennlinien in Richtung der Spannungsordinate, das Koordinatenpotentiometer mit

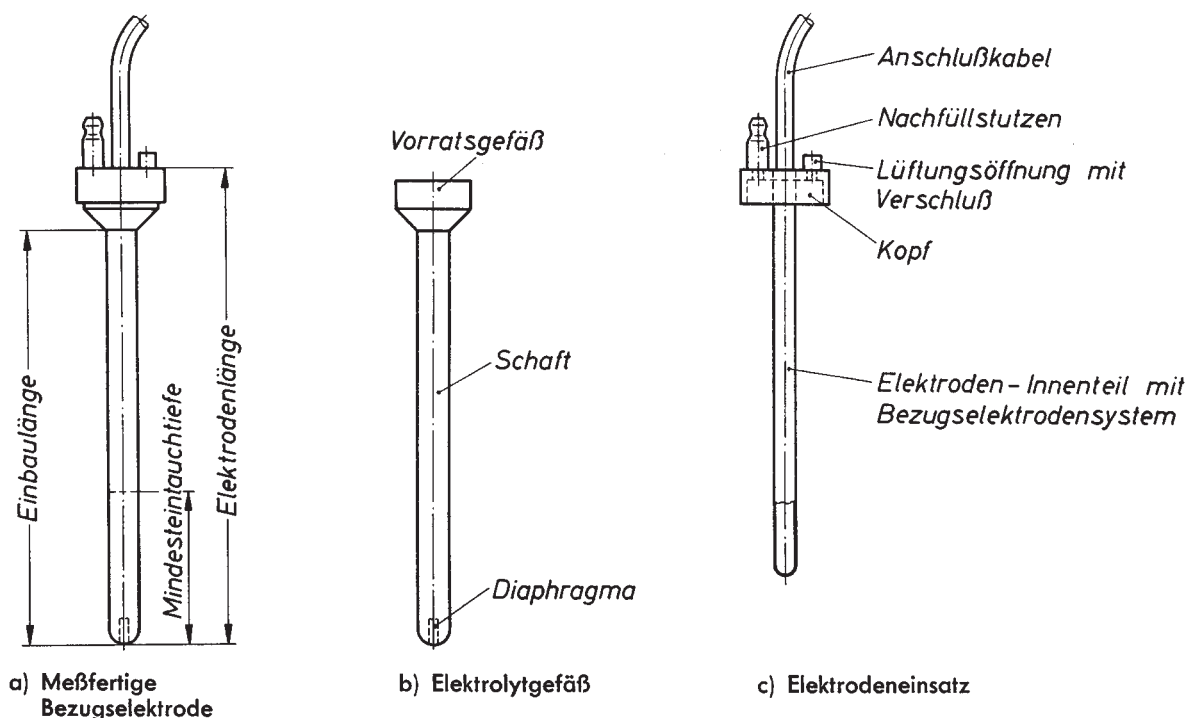


Bild 2. pH-Bezugselektrode