

Die ionenselektive Messtechnik (ISE)

Inhaltsverzeichnis

1 Grundlagen

- 1.1 Einführung in die ionenselektive Messtechnik
- 1.2 Aufbau und Arbeitsweise von Bezugselektroden
- 1.3 Konzentration und Aktivität
- 1.4 Diffusionsspannung, Diffusionspotential
- 1.5 Rührer
- 1.6 Selektivität

2 Beschreibung der ionenselektiven Elektroden

- 2.1 Festkörperelektroden
- 2.2 PVC-Membranelektroden
- 2.3 Gassensitive Elektroden

3 Kalibrierung

- 3.1 Einpunktkalibrierung
- 3.2 Zweipunktkalibrierung
- 3.3 Mehrpunktkalibrierung

4 Probenvorbereitung

- 4.1 pH-Wert
- 4.2 Störionen
 - 4.2.1 Ausfällen
 - 4.2.2 Komplexieren
 - 4.2.3 Verkochen
- 4.3 Spurenanalyse
 - 4.3.1 Verlagerung des nichtlinearen Teils der Kennlinie
 - 4.3.2 Extraktion
 - 4.3.3 Ionenaustauscher

5 Messverfahren

- 5.1 Direktpotentiometrie
- 5.2 Inkrementverfahren
 - 5.2.1 Standardaddition
 - 5.2.2 Doppelte Standardaddition
 - 5.2.3 Standardsubtraktion
 - 5.2.4 Probenaddition
 - 5.2.5 Probensubtraktion
 - 5.2.6 Standardaddition mit Blindwertkorrektur
- 5.3 Titrationsverfahren
 - 5.3.1 Direkte Titration
 - 5.3.2 Indirekte Titration
 - 5.3.3 Rücktitration
 - 5.3.4 Endpunktsindikator

6 Wartung und besondere Hinweise

- 6.1 Vergiftung von Elektroden
- 6.2 Reinigung von Elektroden
- 6.3 Lagerung von Elektroden
- 6.4 Störungen beim Messen und Kalibrieren
- 6.5 Messbereiche

7 Literaturverzeichnis

8 Anhang: Stör-Ionen

1 Grundlagen

1.1 Einführung in die ionenselektive Messtechnik

Die ionenselektive Messtechnik stellt ein Analyseverfahren dar, das häufig gegenüber anderen Verfahren Vorteile bietet. Die wichtigsten Vorteile sind:

- 1. Verhältnismäßig geringe Anschaffungskosten**
- 2. Schnelles Erreichen eines Messergebnisses**
- 3. Die Möglichkeit in trüben und farbigen Lösungen zu messen, wo andere Verfahren wie z. B. die Photometrie nicht anwendbar sind.**

Diese Aufzählung könnte noch beliebig fortgesetzt werden.

Selbstverständlich hat dieses Verfahren auch Nachteile gegenüber anderen. So ist die Messgenauigkeit mit einem Fehler von 2-5 % nicht übermäßig groß. Aber in vielen Anwendungsfällen ist dies völlig ausreichend. Auch lässt sich leider nicht alles bestimmen. Organische Stoffe entziehen sich in der Regel dieser Messtechnik. Die besondere Stärke liegt in der Bestimmung von Ionen, also in der Bestimmung von Salzen.

Ionen, die Bausteine der Salze, sind elektrisch geladene Teilchen. Bringt man in eine Ionenlösung eine Elektrode, dann werden die Ionen mit der Elektrodenoberfläche in Wechselwirkung treten. Unter Wechselwirkung soll hier verstanden werden, dass sich Ionen an der Oberfläche der Elektrode anlagern. Das kann eine zeitweilige Adsorption der Ionen sein. Es kann aber auch vorkommen, dass die Ionen in das Material der Elektrode eindringen. Auch ist es möglich, dass sich Ionen von der Elektrode ablösen und in Lösung gehen. Eine Elektrode soll hier ein elektrischer Leiter sein, der einerseits in die Lösung eintaucht und andererseits an ein Millivoltmeter angeschlossen werden kann. Im einfachsten Fall ist dies ein einfacher Metalldraht. Übrigens nennt man Stoffe, die in wässriger Lösung frei bewegliche Ionen bilden, Elektrolyte. Der Ausdruck Elektrolyt findet häufig auch auf die Ionenlösung selbst Anwendung.

Was bedeutet nun diese Wechselwirkung der Ionen mit der Elektrode ? Ionen sind elektrisch geladene Teilchen. Sie bringen eine elektrische Ladung auf die Elektrode, und das hat zur Folge, dass sich zwischen Elektrode und Lösung eine Spannung aufbaut. Wie weiter unten gezeigt werden wird, ist bei der ionenselektiven Messtechnik diese Spannung von der Konzentration des zu messenden Ions abhängig. Aber bis jetzt können wir mit unserem Messgerät noch gar keine Spannung messen, denn der zweite Eingang am Gerät ist noch unbelegt. Ideal wäre es, wenn man den zweiten Eingang direkt mit der Lösung verbinden könnte. Dies ist aber ohne die Verwendung eines elektrischen Leiters nicht möglich. Verwenden wir einen solchen Leiter und tauchen ihn in unsere Lösung ein, dann werden sich an der Oberfläche dieses Leiters die gleichen Vorgänge abspielen wie an der ersten Elektrode. Die Praxis hat für diesen Zweck eine ähnliche Lösung gefunden. Den zweiten Eingang verbindet man mit einer Bezugs- oder auch Referenzelektrode. Im Prinzip arbeitet diese Bezugselektrode so ähnlich wie schon beschrieben. Das besondere an ihr ist jedoch eine konstante Spannungsdifferenz zwischen dem Elektrolytausgang, mit dem die Bezugselektrode in die Lösung taucht und dem Anschluss an das Gerät. Wir haben so einen festen Bezugspunkt, von dem aus wir die Spannung an der ersten Elektrode messen können.

Überziehen wir nun die Oberfläche der ersten Elektrode mit einem ionenselektiven Stoff, d.h. mit einem Stoff, der nur mit einer bestimmten Ionenart in Wechselwirkung tritt, dann haben wir den wesentlichen Bestandteil, um mit der ionenselektiven Messtechnik arbeiten zu können. Ionenselektive Elektrode und Bezugselektrode heißen zusammen Messkette. Sind beide räumlich getrennt, dann spricht man von einer Zweistabmesskette. Sind sie zu einem Stab vereint, dann handelt es sich um eine Einstabmesskette.

Wie schon oben angedeutet, geht es in der ionenselektiven Messtechnik um die Messung von Spannungsänderungen, aus denen dann Rückschlüsse auf Ionenkonzentrationen gezogen werden können. Um dies erreichen zu können, brauchen wir eine physikalisch-mathematische Beziehung zwischen diesen beiden Größen. Sie ist gegeben durch die Nernstsche Gleichung in der Form

$$E = E_0 + 2,303 \frac{RT}{nF} \log c$$

- E gemessene Spannung zwischen Mess- und Bezugselektrode
 E₀ gemessene Spannung zwischen Mess- und Bezugselektrode bei der Konzentration c = 1
 R allgemeine Gaskonstante (R = 8,314 Joule mol⁻¹ K⁻¹)
 T absolute Temperatur in Kelvin (Die absolute Temperatur ist definiert als T = 273,15 + t. Sie wird in Kelvin K angegeben. t ist der Zahlenwert der gemessenen Temperatur in °C.)
 F Faradaykonstante (F = 96485 C mol⁻¹)
 n elektrische Ladung des Ions
 c Konzentration des Ions

R und F sind Konstanten und müssen uns nicht weiter interessieren. Da die Temperatur in der Nernstschen Gleichung vorkommt, ist die gemessene Spannung temperaturabhängig. n, die Ladung des Ions, beeinflusst eine Größe, die wir Steilheit der Messkette nennen. Unter der Nernst-Steilheit versteht man den Ausdruck

$$2,303 \frac{RT}{nF}$$

Er hat je nach Ionenladung bei 20°C und 25°C folgende Werte in Millivolt:

| Ionenladung | Steilheit 20°C | Steilheit 25°C | Beispiele |
|-------------|----------------|----------------|---|
| +2 | 29,08 | 29,58 | Kupfer (Cu ²⁺), Blei (Pb ²⁺) |
| +1 | 58,16 | 59,16 | Natrium (Na ⁺), Kalium (K ⁺) |
| -1 | -58,16 | -59,16 | Fluorid (F ⁻), Chlorid (Cl ⁻) |
| -2 | -29,08 | -29,58 | Sulfid (S ²⁻) |

In der Praxis werden diese Steilheiten von vielen Messkettenarten auch erreicht. Nur bei wenigen ist dies nicht der Fall. Wenn die Steilheit jedoch mit der Zeit immer kleiner wird, dann deutet dies in der Regel auf eine Alterung der Elektrode hin. Jetzt muss noch auf den Ausdruck $\log c$ eingegangen werden. Er wird sicherlich für einige Leser schwer verständlich sein. Aber das wäre kein Grund, die ionenselektive Messtechnik abzulehnen. In der normalen Messpraxis benötigt man diesen Ausdruck ohnehin nur selten. Hinzu kommt noch, dass $\log c$ heute von jedem besseren Taschenrechner berechnet werden kann.

Beispiel:

Man nehme einen Taschenrechner, der die Funktion \log hat, gebe den Zahlenwert für die Konzentration c ein und drücke auf die \log -Taste. Auf dem Display erscheint eine Zahl. Dies ist der Wert für den $\log c$. Er kann für $\log c$ in die Nernstsche Gleichung eingesetzt werden. (Zu der Konzentration c muss noch eine kurze Bemerkung gemacht werden: Für kleine und sehr kleine Konzentrationen gilt die Nernstsche Gleichung uneingeschränkt. Bei größeren treten Abweichungen auf. Wir werden später sehen, wie dieses Problem durch Einführung der Aktivität zu lösen ist.)

Wir wollen nun versuchen, die Kennlinie einer ionenselektiven Elektrode graphisch darzustellen. Wir haben dann die Möglichkeit, auf einfachem Wege Analysen auszuführen zu können. Außerdem ist diese Aufgabe ein gutes Beispiel dafür, um das Wesen dieser Messtechnik kennenzulernen.

Unter der Kennlinie einer ionenselektiven Elektrode soll die Abhängigkeit der Spannung E von der Konzentration c verstanden werden, d.h. im Prinzip geht es um die graphische Darstellung der Nernstschen Gleichung.

Wegen des Ausdrucks $\log c$ ist es nicht zweckmäßig, die Konzentration c direkt auf eine Achse aufzutragen. Besser ist es, die Werte von $\log c$ zu verwenden. Dann ergibt sich als graphische Darstellung eine Gerade. In der Praxis lässt sich diese Aufgabe leicht bewältigen. Wir besorgen uns halblogarithmisches Papier und tragen auf die logarithmische Achse $\log c$ und auf die andere die Spannung E .

Ein Beispiel wird uns verdeutlichen, wie das geht.

Nun aber zum praktischen Teil. Aufgenommen werden soll die **Kennlinie einer Bromidmesskette**. Dafür brauchen wir wenigstens folgende Geräte und Chemikalien:

Geräte

- 1 Millivoltmeter (Auflösung 0,1 mV, Eingangswiderstand 10^{12})
- 1 Bromidelektrode (BR 500, Br 501)
- 1 Bezugselektrode (R 502)
- 1 Rührer mit Rührstab
- 1 Elektrodenstativ
- 6 Plastikbecher (Volumen 150 ml)
- 8 Messkolben (Volumen 100 ml)
- 1 Pipette (Volumen 1 ml)
- 1 Pipette (Volumen 10 ml)

Bromidstandard mit 10000 mg/l Bromid

Leitsalzlösung: Lösung von Natriumnitrat 5 mol/l oder 425 g/l
(Der Grund für die Verwendung des Leitsalzes wird später erklärt.)

Wir stellen uns durch Verdünnung des Bromidstandards zwei weitere her, nämlich einen mit 100 mg/l und den anderen mit 1 mg/l Bromid.

Herstellung des 100 mg/l Bromidstandards

Wir geben 1 ml des 10000 mg/l Bromidstandards in einen 100 ml Messkolben. Der Kolben wird mit deionisiertem Wasser bis zur Eichmarke aufgefüllt und gut gemischt.

Herstellung des 1 mg/l Bromidstandards

Wir geben 1 ml des 100 mg/l Bromidstandards in einen 100 ml Messkolben. Der Kolben wird mit deionisiertem Wasser bis zur Eichmarke aufgefüllt und gut gemischt.

In ähnlicher Weise stellen wir die Messlösungen nach folgender Tabelle her:

| Konzentration der Messlösung mg/l Bromid | Volumen der Standardlösung ml | Standardlösung mg/l Bromid | Volumen der Leitsalzlösung ml | gemessene Werte mV |
|--|-------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------------|--------------------------|
| 1000 | 10 | 10.000 | 2 | -73,7 |
| 100 | 1 | 10.000 | 2 | -15,8 |
| 10 | 10 | 100 | 2 | 43,3 |
| 1 | 1 | 100 | 2 | 101,9 |
| 0,1 | 10 | 1 | 2 | 152,8 |
| 0,01 | 1 | 1 | 2 | 170,3 |

Um Missverständnisse zu vermeiden, sei die Herstellung der 1000 mg/l Bromidmesslösung genau beschrieben.

Herstellung der 1000 mg/l Bromidmesslösung

In einen 100 ml Messkolben werden gegeben:

10 ml 10000 mg/l Bromidstandard

2 ml Leitsalzlösung

Kolben bis zur Eichmarke mit deionisiertem Wasser füllen und mischen.

Die anderen Lösungen werden analog und entsprechend der Liste hergestellt. Die Messlösungen kommen nun in einen Plastikbecher und werden nacheinander auf den Rührer gestellt, um gemessen zu werden. Die an das Millivoltmeter angeschlossenen Elektroden tauchen mit Hilfe des Elektrodenstativs in die Lösungen ein. Während der Messung wird gerührt. Warum gerührt werden muss, soll später noch näher erläutert werden.

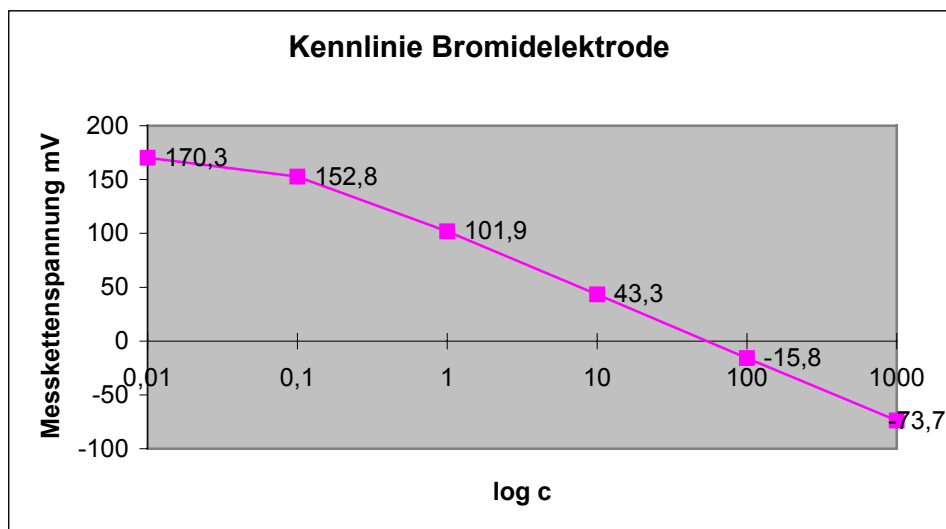
Zu Beginn der Einzelmessung driftet gewöhnlich der Messwert. Nach einiger Zeit stellt sich ein stabiler Endwert ein, der abgelesen und notiert werden kann, bevor die nächste Lösung in gleicher Weise vermessen wird. Damit keine Substanzen von einer Messlösung in die andere verschleppt werden können, werden nach jeder Messung die Elektroden mit deionisiertem Wasser abgespült und die Restwassermenge mit weichem Papier abgetupft. Sicherlich ist nicht jeder Leser in der Lage, diese Prozeduren gleich nachzuvollziehen. Aus diesem Grund sind in der Tabelle selbst gemessene Werte in Millivolt angegeben.

Wie wird nun die Kennlinie der Bromidmesskette graphisch dargestellt?

Wenn man sich das halblogarithmische Millimeterpapier ansieht, dann fällt auf, dass es nur in eine Richtung Linien hat, die einen Abstand von 1 mm haben. In diese Richtung tragen wir die Spannungswerte ein, also Werte von ca. -80 bis ca. +180 mV. Wir empfehlen 1 mV durch den Abstand von 1 mm darzustellen. In der anderen Richtung haben die Linien unterschiedliche Abstände. Das ist die logarithmische Einteilung. Sie ist so gestaltet, dass bei Eintragung der Konzentration der Logarithmus $\log c$ automatisch linear aufgetragen ist. Das ist genau das, was notwendig ist. Aus diesem Grund haben die Linien unterschiedliche Abstände und wiederholen sich periodisch.

Ebenso ist es mit den aufgetragenen Zahlen 2 bis 10. Wir machen nun jedesmal bei der Zahl 10 einen kleinen Strich und schreiben darunter, von rechts beginnend, die Konzentration unserer Messlösungen in steigender Reihenfolge. Jetzt können wir in üblicher Weise die Messpunkte eintragen. Abb. 1 zeigt diese Darstellung.

Abbildung 1: Kennlinie einer Bromidelektrode in Abhängigkeit vom dekadischen Logarithmus der Konzentration



Aus dieser graphischen Darstellung kann folgendes entnommen werden:

- Die Messpunkte für die Konzentrationen 1, 10, 100 und 1000 mg/l Bromid liegen praktisch auf einer Geraden. Dies ist der streng lineare Teil der Kennlinie. Der Spannungsunterschied zwischen benachbarten Messpunkten wie allgemein der zwischen Konzentrationen, die im Verhältnis 1 zu 10 stehen, beträgt 58,4 mV. Ein Wert in dieser Größe ist uns schon bei der Nernst-Steilheit begegnet. Hier aber spricht man von der Steilheit der Messkette. Mathematisch gesehen ist diese Steilheit negativ, also $S = -58,4$ mV. Es ist leicht zu merken. Negative Steilheiten haben alle Kennlinien von negativ geladene Ionen, die man auch Anionen nennt. Daneben gibt es auch eine positive Steilheit. Der Kennlinienverlauf ist dann um etwa 90° verdreht. Dieser Fall kommt bei allen positiv geladenen Ionen vor, die auch den Namen Kationen tragen.
- Die Messpunkte für die Konzentrationen 0,1 und 0,01 mg/l Bromid liegen nicht mehr auf der Geraden. Die Kennlinie hat also einen nichtlinearen Bereich. Dieses Phänomen zeigen alle ionenselektiven Elektroden. Grund für dieses Verhalten ist der Aufbau der Elektroden. Die ionenselektive Membran enthält in der Regel schon das Ion, das bestimmt werden soll. Leider gibt es auf diesem Gebiet keine absolut unlöslichen Stoffe. So löst sich aus der Membran eine winzig kleine Menge auf, und bringt genau das Ion in die Lösung, das gemessen werden soll. Bei kleinen Messkonzentrationen hat die herausgelöste Ionenkonzentration eine Größe, die schon ins Gewicht fällt.

In diesem Messbereich stellt sich aber noch eine andere lästige Erscheinung ein. Die Einstellzeiten für die Spannung werden ungewöhnlich lang. Man ist sich dadurch häufig nicht mehr sicher, ob der eigentliche Endwert erreicht ist.

3. Die Kennlinie kann benutzt werden, um die Konzentration einer unbekannt Probe zu bestimmen. Man bereitet die Probe in der Regel so vor wie die Lösungen für die Aufnahme der Kennlinie. In unserem Fall gibt man auf 100 ml Probe 2 ml Leitsalzlösung dazu. Unter Rühren wird die Spannung der Lösung bestimmt. Mit diesem Spannungswert gehen wir in die Graphik der Kennlinie und bestimmen die zugehörige Konzentration. Dies geschieht in der Weise, dass man vom Spannungswert aus parallel zur Konzentrationsachse eine Linie zieht. Am Schnittpunkt mit der Kennlinie ist dann das Lot auf die Konzentrationsachse zu fallen. Der Schnittpunkt des Lotes mit der Konzentrationsachse stellt die gesuchte Konzentration dar.

Genau genommen ist dies aber nur die Konzentration der Messlösung und nicht die der Probe. Diese ist ja verdünnt worden. Wir können aber durch eine kleine Rechnung auf die Konzentration der Probe schließen. Als Beispiel sei angenommen, wir hätten den Messwert von 25 mg/l Bromid. Unsere Messlösung hatte 102 ml und die Probe 100 ml. Die absolute Bromidmenge in unserem Plastikbecher ist dann

$25 \text{ mg/l} \cdot 0,102 \text{ l} = 2,55 \text{ mg Bromid}$. In 100 ml Probe ist dann die Konzentration $2,55 \text{ mg}/0,1 \text{ l} = 25,5 \text{ mg/l Bromid}$ enthalten.

Wenn auch nicht praktisch, so doch theoretisch, haben wir die erste Analyse mit der ionenselektiven Messtechnik durchgeführt. Übrigens wurde in der Anfangszeit dieser Messtechnik ebenso gearbeitet. Später bauten dann einige Firmen die ersten Ionenmeter, so dass die Aufzeichnung von Messpunkten entfallen konnte. Die modernen Ionenmeter haben heute einen hohen Entwicklungsstand erreicht und erleichtern die Arbeit des Anwenders durch viele Zusatzfunktionen. Aber auch mit diesen Geräten müssen wenigstens zwei Punkte der Kennlinie aufgenommen werden, d.h. man braucht zwei Lösungen mit bekannten Konzentrationen. Diese muss der Anwender dem Gerät mitteilen. Das Gerät misst die zugehörigen Spannungen und ermittelt daraus die Steilheit. Sie wird gewöhnlich auf dem Display angezeigt. Diesen ganzen Vorgang nennen wir Kalibrieren. In diesem speziellen Fall spricht man auch von einer Zweipunktkalibrierung. Die meisten Anwender benutzen sie. Dabei sollte so vorgegangen werden, dass die zu erwartende Konzentration der Probe zwischen den beiden Kalibrierkonzentrationen liegt, weil dann Ungenauigkeiten der Messung sich am wenigsten auswirken.

Beim erstmaligen Einsatz von neuen ionenselektiven Elektroden kann es vor-kommen, dass die Spannungseinstellung nur sehr schleppend erfolgt. In diesem Fall muss kein Elektrodenfehler vorliegen. Die Elektrode muss vielmehr konditioniert werden. Darunter versteht man die Aufbewahrung der Elektrode in einer verdünnten Standardlösung für mehrere Stunden. Es bildet sich dann eine sogenannte Quellschicht auf der Membranoberfläche, die die Spannungseinstellung beschleunigt. Zu vielen Punkten, die bis jetzt behandelt worden sind, ließe sich natürlich viel mehr sagen. Auch von Seiten der Physik und Chemie gäbe es einiges hinzuzufügen.

Wir haben aber darauf bis zu diesem Zeitpunkt verzichtet, um dem Leser die Möglichkeit zu geben, das Wesentliche der ionenselektiven Messtechnik schnell und ohne Ballast zu verstehen. Auf den folgenden Seiten sollen nun die Versäumnisse dieser kurzen Abhandlung nachgeholt werden.

1.2 Aufbau und Arbeitsweise von Bezugselektroden

Die wesentliche Eigenschaft einer Bezugselektrode ist schon erwähnt worden. Sie garantiert bei einer festgelegten Temperatur eine konstante Spannung zwischen Messgerätsanschluss und Elektrolytauslauf, den wir ab jetzt Diaphragma nennen wollen. Diese konstante Spannung ist Voraussetzung, um die Spannungs-änderungen an der ionenselektiven Elektrode überhaupt messen zu können. Die Aufgabe des Diaphragmas besteht darin, den notwendigen elektrischen

Kontakt mit der Messlösung herzustellen. Dies geschieht über einen durch das Diaphragma fließenden Elektrolyt. Es gibt verschiedene Ausführungen von Diaphragmen z. B. Schliff-, Keramik-, Loch- und Platindrahtdiaphragma.

In der ionenselektiven Messtechnik ist das Schliffdiaphragma üblich. Es hat eine relativ hohe Auslaufrate und lässt sich leicht reinigen. Außerdem sorgt es am besten für definierte elektrische Bedingungen zur Messlösung. Auf dieses Problem wird unter dem Begriff Diffusionspotential oder Diffusionsspannung noch eingegangen. Da ständig Elektrolyt aus der Bezugs elektrode ausläuft, muss darauf geachtet werden, dass sich immer genügend Elektrolyt in der Bezugs elektrode befindet. Der Elektrolytspiegel in der Bezugs elektrode sollte beim Messen etwa 1 cm höher sein als der Spiegel der Messlösung.

Wie wird nun die konstante Spannung von der Bezugs elektrode erzeugt ? Besonders wichtig dafür ist bei der Silber-Silberchlorid-Bezugs elektrode ein mit Silberchlorid überzogener Silberdraht. Er taucht gewöhnlich in eine Chloridlösung ein. Je nach Chloridkonzentration kommt es zu einer konstanten Silberionenkonzentration in der Chloridlösung (s. Chemiebücher unter dem Begriff Löslichkeitsprodukt). Diese Silberkonzentration erzeugt nach der Nernstschen Gleichung eine konstante Spannung zwischen Chloridlösung und Silberdraht. Die einzelnen Vorgänge am Silberdraht sind so zu deuten, wie in der Einleitung bereits schon beschrieben. Dies wäre der Aufbau einer einfachen Bezugs elektrode. Für viele Anwendungen erfüllt sie ihre Aufgaben sehr gut.

Was geschieht nun aber, wenn wir kleine Chloridionenkonzentrationen messen wollen ? Dann läuft uns durch das Diaphragma gerade das Ion in die Lösung, das wir bestimmen wollen. Eine genaue Messung ist offensichtlich so nicht möglich. In der Praxis baut man deshalb die Bezugs elektroden zweiteilig. In einer Innenkammer ist die eigentliche Bezugs elektrode untergebracht. Über ein zusätzliches Diaphragma führt der Weg in eine Außenkammer, die ihrerseits über das Schliffdiaphragma mit der Messlösung Kontakt hat.

Die Innenkammer hat ein Chlorid als Elektrolyt (Innenelektrolyt, meist gefärbt), während in die Außenkammer ein Elektrolyt nach eigener Wahl zur Anwendung kommt (Außenelektrolyt). Wir können somit den Elektrolyten, der in die Messlösung fließt, dem Messproblem anpassen. Für die Außenkammer sind auch die Namen Stromschlüssel, Brücke und Elektrolytbrücke gebräuchlich und der Elektrolyt heißt dann auch Brückenelektrolyt.

Wie schon angedeutet, ist die Spannung zwischen Geräteanschluss und Schliffdiaphragma nur bei einer bestimmten Temperatur konstant. Ändert sich die Temperatur, dann ändert sich auch die Spannung. Diese Änderung findet ihre Ursache in der Nernstschen Gleichung und in der temperaturabhängigen Löslichkeit des Silberchlorids auf dem Silberdraht.

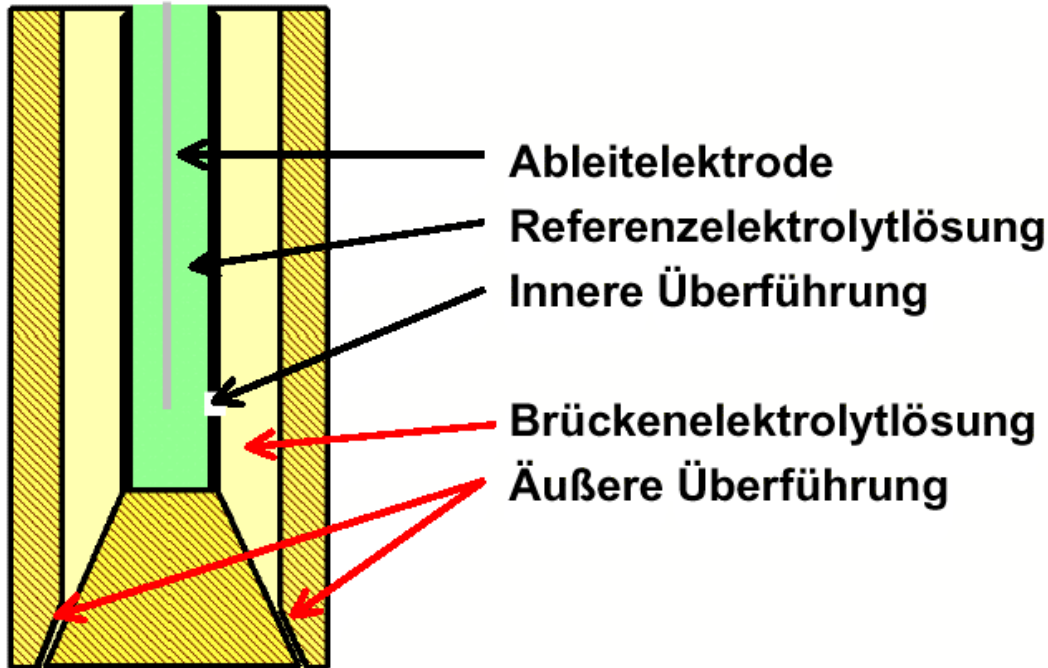


Abbildung 2: Referenzelektrode

Leider sind alle Spannungen, die die Messkettenspannung aufbauen, von der Temperatur abhängig. Für die Messelektrode haben wir schon auf die Temperaturabhängigkeit der Messkettensteilheit hingewiesen. Um durch Temperaturänderungen verursachte Messfehler zu minimieren, gilt der Grundsatz, nach dem zwischen Kalibriertemperatur und Messtemperatur höchstens ein Unterschied von 2°C auftreten sollte. Die modernen WTW-Ionenmeter weisen bei Überschreitung dieser Grenze durch eine blinkende Anzeige darauf hin. Neben der hier beschriebenen und heute am häufigsten benutzten Silber-Silberchlorid-Elektrode gibt es noch andere Arten von Bezugselektroden. Sie unterscheiden sich durch die zur Anwendung kommenden elektrochemischen Reaktionen. Die bekanntesten sind die Kalomel-Elektrode und die Thalamid-Elektrode.

Eine Sonderstellung nimmt die Normalwasserstoffelektrode ein. Sie wird hauptsächlich für wissenschaftliche Arbeiten eingesetzt. Sie besteht aus einem mit Platinmohr bedecktem Platinblech, das in Salzsäure mit einer Konzentration von 1 mol/l taucht und mit reinstem Wasserstoffgas umspült wird, dessen Druck $p = 1$ bar ist. Definitionsgemäß hat diese Bezugselektrode ein Potential von 0 mV bei allen Temperaturen. Die Handhabung dieser Elektrode ist schwierig. Daher wird sie für normale Praxisarbeiten nicht eingesetzt. Stattdessen arbeitet man mit der Silber-Silberchlorid-Elektrode, die mit 3 mol/l Kaliumchlorid bei 25°C eine Spannung von 208 mV oder mit der Kalomelektrode, die bei 25°C und mit einer gesättigten Kaliumchloridlösung eine Spannung von 244 mV gegen die Normalwasserstoff-elektrode hat.

Soll eine gegen eine bestimmte Bezugselektrode gemessene Spannung in den der Normalwasserstoffelektrode entsprechenden Wert umgerechnet werden, dann wird folgende einfache Umrechnungsformel benutzt:

$$U_H = U_{\text{gem}} + U_{\text{Ref}}$$

U_H = Spannung, die man mit der Normalwasserstoffelektrode messen würde.

U_{gem} = gemessene Spannung gegen die verwendete Bezugselektrode

U_{Ref} = Spannung, die die verwendete Bezugselektrode gegen die Normalwasserstoffelektrode hat.

Welche Bezugselektrode bei der ionenselektiven Messtechnik eingesetzt wird, ist ohne Belang, denn der Verlauf der Kennlinie ändert sich dadurch nicht. Die Verwendung einer anderen Bezugselektrode bewirkt nur eine Parallelverschiebung der Kennlinie zu größeren oder kleineren Spannungswerten.

1.3 Konzentration und Aktivität

Wir haben schon festgestellt, dass für kleine Konzentrationen eines Ions die Nernstsche Gleichung zu richtigen Spannungswerten führt. (Ausgenommen sind natürlich die Konzentrationen im nichtlinearen Teil der Kennlinie. Die berechneten Werte stimmen mit den gemessenen gut überein. Beim Übergang zu höheren Konzentrationen treten aber zunehmend Abweichungen auf. Die Lösungen der Ionen verhalten sich dann so, wie wenn ein Teil der Ionen nicht mehr vorhanden wäre. Es ist scheinbar ein Verlust an Ionen eingetreten. Dies ist in der Chemie eine häufig vorkommende Erscheinung. Sie hängt damit zusammen, dass sich die Ionen bei höheren Konzentrationen gegenseitig behindern. Um diesen Fehler weitgehend zu beheben, ist eine neue Größe, nämlich die Aktivität, eingeführt worden. Die Aktivität ist der Anteil der Ionen, der frei wirksam ist. Mathematisch wird die Aktivität durch folgende Gleichung definiert:

$$a_i = f_i \cdot c_i$$

a_i = Aktivität des Ions i

c_i = Konzentration des Ions i

f_i = Aktivitätskoeffizient des Ions i

Der Aktivitätskoeffizient ist konzentrationsabhängig und nähert sich mit zunehmender Verdünnung dem Wert $f_i = 1$. Die Aktivität wird dann mit der Konzentration gleich. Mit zunehmender Konzentration fällt der Aktivitätskoeffizient auf Werte < 1 , so dass die Aktivität kleiner wird als die Konzentration. Es hat sich nun gezeigt, dass die Aktivitätskoeffizienten nicht nur von der Konzentration, sondern auch von der Ladung der Ionen abhängen. Eine Größe, die dies berücksichtigt, ist die Ionenstärke J . Sie ist definiert durch folgende Gleichung:

$$J = 0,5 \sum c_i z_i^2$$

c_i = Konzentration des Ions i

z_i = Ladung des Ions i

Eine Weiterführung dieser Überlegungen führte schließlich zu einer Beziehung zwischen Aktivitätskoeffizient f_i und Ionenstärke J .

$$\log f_i = -A\sqrt{J}$$

A = Konstante

Diese Gleichung drückt mathematisch aus, was wir schon kennen, nämlich die Abhängigkeit des Aktivitätskoeffizienten über die Ionenstärke von der Konzentration und der Ladung aller Ionen einer Lösung. Durch Zugabe eines Leitsalzes zu Kalibrier- und Messlösungen wird in allen Fällen derselbe Aktivitätskoeffizient erzeugt. Unter diesen Bedingungen ist die Aktivität, die richtigerweise in der Nernstschen Gleichung vorkommt, der Konzentration proportional, so dass wir auch mit dieser arbeiten können. Der vorhandene Unterschied zwischen Aktivität und Konzentration fällt bei der Kalibrierung heraus.

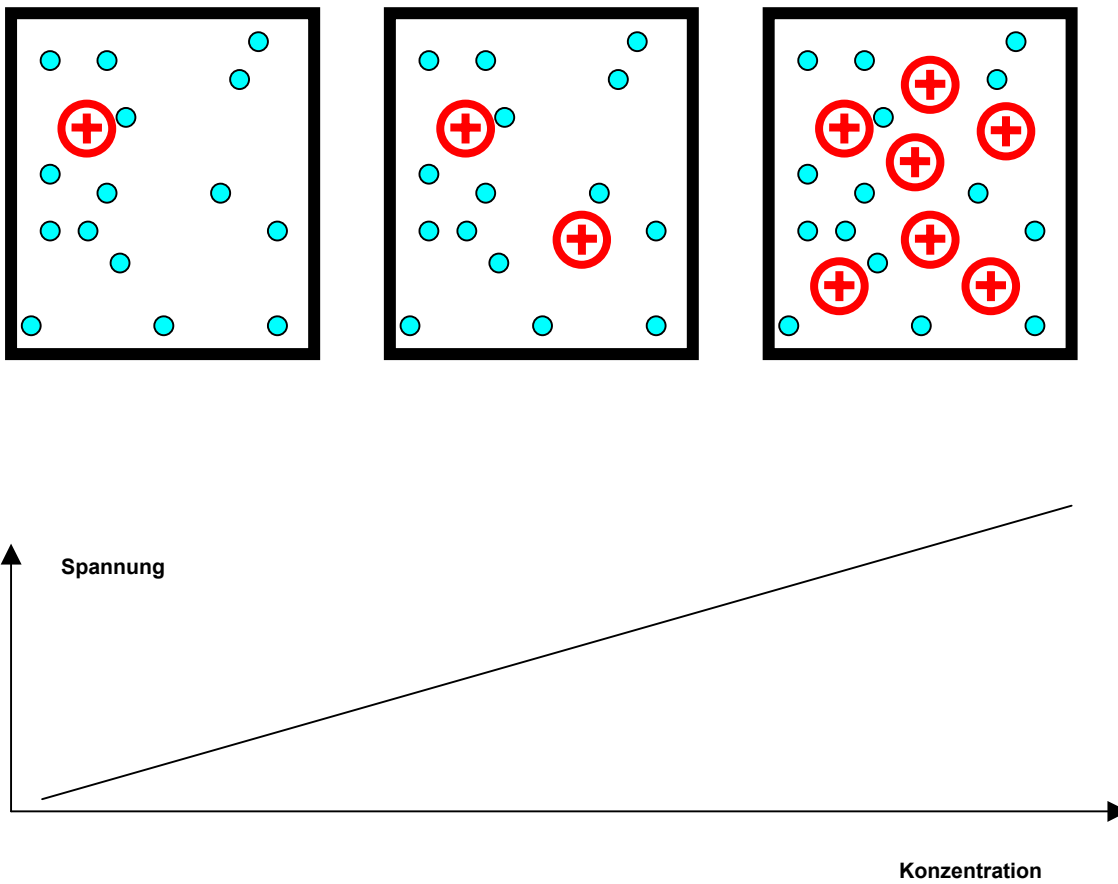
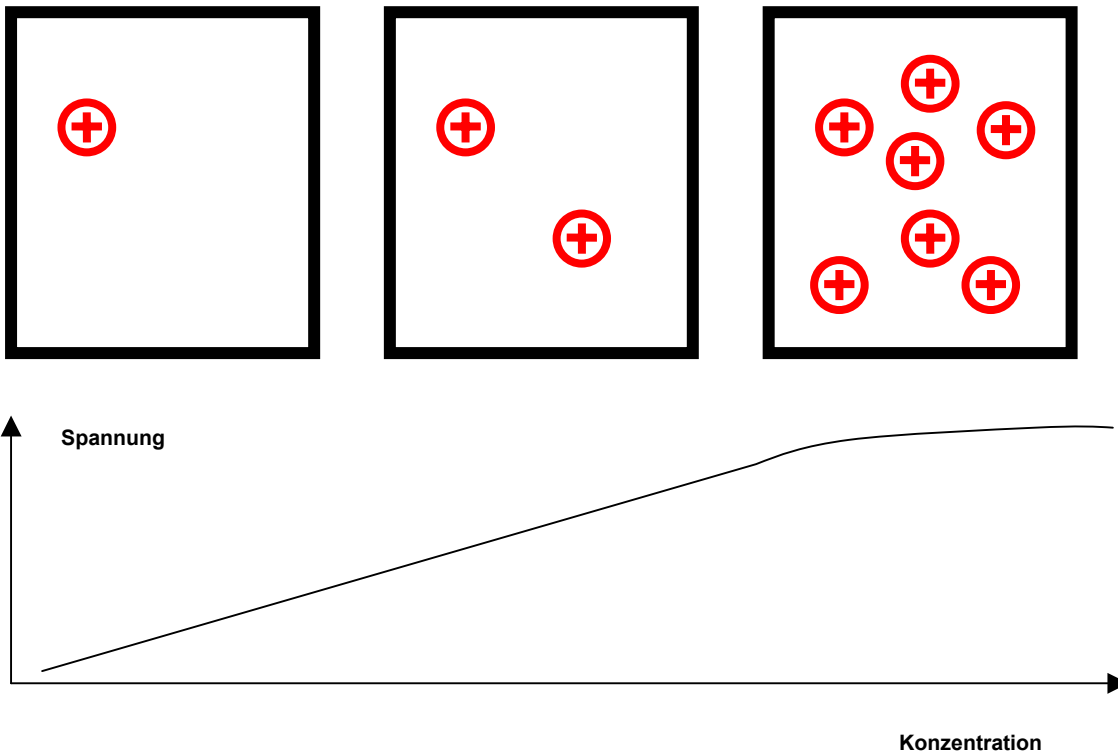


Abbildung 3: Zusammenhang zwischen Konzentration und gemessenem Signal ohne und mit Zugabe eines Leitsalzes

1.4 Diffusionsspannung, Diffusionspotential

Am Schlifffdiaphragma der Bezugselektrode berühren sich zwei verschiedene Elektrolytlösungen, nämlich die Brückenlösung und die Messlösung. In der Regel werden sich diese in der Zusammensetzung und in der Konzentration unterscheiden. An solchen Übergängen entsteht gewöhnlich eine elektrische Spannung. Ursache dieser Spannung ist die unterschiedliche Diffusionsgeschwindigkeit der einzelnen Ionenarten. Diffundieren z. B. die Kationen der einen Lösung schneller in die andere Lösung als die Anionen, dann wird sich eine positiv geladene Flüssigkeitsfront aufbauen, der eine negativ geladene folgt. Getrennte elektrische Ladungen verursachen aber immer eine elektrische Spannung. Leider liegt diese Spannung im Messkreis und wird vom Messsystem miterfasst. Die Diffusionsspannung oder auch das Diffusionspotential, wie diese Spannung auch genannt wird, kann unter gewissen Bedingungen Werte bis 30 mV annehmen. Dies ist besonders immer dann anzunehmen, wenn in ihrem Diffusionsverhalten sehr unterschiedliche Lösungen wie z. B. Säuren und Neutralsalzlösungen aneinander grenzen. Bedenkt man, dass ein Messfehler von 1 mV einen Fehler im Messergebnis von 4% bei einwertigen Ionen und einen Fehler von 8% bei zweiwertigen Ionen verursacht, dann ist die Diffusionsspannung das schwächste Glied im Messkreis. Zum Glück kann solchen Fehlern vorgebeugt werden. Dies geschieht z. B. durch Anhebung der Salzkonzentration in der Messlösung. Die im letzten Abschnitt beschriebene Aufsalzung der Messlösung, die man schon als eine Probenvorbereitung bezeichnen kann, wird dieser Forderung gerecht. Aber es kann noch mehr getan werden. Die Ausbildung der Diffusionsspannung lässt sich vermindern durch eine passende Wahl der Salze. Wandern Kationen und Anionen etwa gleich schnell, dann bildet sich nur eine kleine Diffusionsspannung aus. Dies ist gegeben bei den Salzen Kaliumchlorid, Kaliumnitrat, Ammoniumchlorid und eingeschränkt bei Natriumnitrat und Natriumchlorid. Die Beachtung gleicher Kalibrier- und Messbedingungen erscheint auch unter diesem Aspekt als äußerst wichtig. In der Praxis ist es üblich, die Lösungen für die Aufsalzung der Kalibrier- und Messlösungen ISA-Lösungen zu nennen. Das Wort ISA ist eine Abkürzung für Ionic Strength Adjustor.

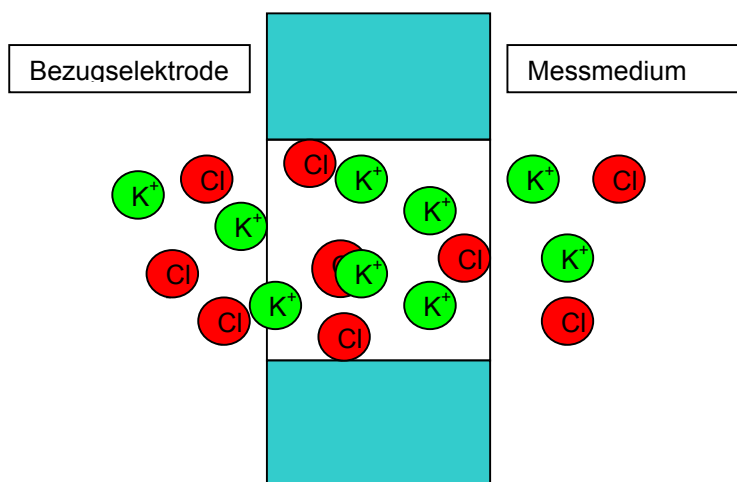


Abbildung 4: Ausgeglichene Diffusion am Diaphragma der Bezugselektrode

1.5 Rührer

Beim Arbeiten mit ionenselektiven Elektroden verwenden wir in der Regel einen Magnetrührer, der ein gleichmäßiges und vergleichbares Rühren in allen Lösungen erlaubt. Auf die Diffusionsspannung macht sich das Rühren stabilisierend, d. h. hinzu konstanten Werten bemerkbar, was ja angestrebt wird. Da auch die Transportvorgänge an der Messelektrode und am Diaphragma beschleunigt werden, kommt es zu kürzeren Einstellzeiten der Spannungen. Nachteilig wirkt sich eine Erwärmung der Lösungen durch den Rührer aus. Eine isolierende Platte zwischen Rührer und Gefäß kann diesen Einfluss erfolgreich zurückdrängen.

1.6 Selektivität

Bis jetzt sind wir davon ausgegangen, dass jede ionenselektive Elektrode auch wirklich nur auf eine einzige Ionenart anspricht und von anderen nicht beeinflusst wird. Dies ist leider nicht der Fall. Es gibt fast bei allen Elektroden Ionen, die zwar nicht gemessen werden sollen, die aber das Messkettensignal beeinflussen. Solche Ionen heißen häufig auch Störionen, und man spricht dann von Querempfindlichkeiten. Ausgehend von der Nernstschen Gleichung, hat Nikolsky eine Gleichung, die seinen Namen trägt, aufgestellt, so dass der Störeinfluss auch mathematisch behandelt werden kann.

$$U = U_0 + 2,303 \frac{RT}{n_i F} \log \left(a_i + \sum_{a_j \neq a_i} K_{is} * a_j^{n_i/n_s} \right)$$

- n_i Ladung des Messions
- n_s Ladung der Störionenarten
- a_i Aktivität des Messions
- a_j Aktivitäten der Störionenarten.
- Summe über alle Störionenarten
- K_{is} Selektivitätskonstante (Mession-Störion)

Die Selektivitätskonstante K_{is} ist strenggenommen keine Konstante, denn sie hängt von der Ionenstärke ab. Darüber hinaus ist K_{is} auch von der Bestimmungsmethode abhängig. Dies gilt besonders für PVC-Membranelektroden. Hingegen ist bei reinen Festkörpermembranelektroden die Selektivitätskonstante in eindeutiger Weise von den Löslichkeitsprodukten abhängig. Aus der Nikolskygleichung geht hervor, dass der Störeinfluss mit zunehmender Konzentration der Störionen und größer werdenden Selektivitätskonstanten wächst. Kleine Selektivitätskonstanten sind daher von Vorteil.

Eine kleine Selektivitätskonstante von z.B. 0,001 besagt, dass das Störion bei gleicher Konzentration wie das Mession nur zu 1/1000 an der resultierenden Spannung beteiligt ist. Erwähnt sei hier aber, dass manche Hersteller ionenselektiver Elektroden die Selektivitätskonstante als Kehrwert angeben. Dies ist immer dann der Fall, wenn die Formulierung „empfindlicher als“ Verwendung findet. In der Praxis ist es auch möglich, Selektivitätskonstanten > 1 anzutreffen. Das bedeutet: Das Störion trägt mehr zur Spannungsbildung bei als das eigentliche Mession. Solche Verhältnisse liegen häufig bei Calciumelektroden vor, die das Zinkion um den Faktor 3 empfindlicher anzeigen als das Calcium. Solange man das Calciumion nicht in Gegenwart von Zinkionen misst, was in der Regel der Fall sein dürfte, ist dieser Umstand jedoch ohne Bedeutung.

2 Beschreibung der ionenselektiven Elektroden

Nach der Bauform lassen sich die ionenselektiven Elektroden in 3 Gruppen einteilen:

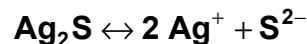
1. Festkörperelektroden
2. PVC-Membranelektroden (Matrixelektroden)
3. Gassensitive Elektroden

2.1 Festkörperelektroden

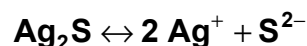
Bei diesen Elektroden ist die ionenselektive Membran ein fester Stoff, der direkten Kontakt mit der Messlösung hat. Geeignet als Membranmaterial sind nur Stoffe, die wenigstens eine sehr kleine aber dennoch nachweisbare elektrische Leitfähigkeit besitzen, ionenselektive Eigenschaften haben und in Wasser sehr schwerlöslich sind, d.h. das Löslichkeitsprodukt äußerst klein ist. Bei der Fluoridmessung wird dafür Lanthanfluorid verwendet, das sich in Wasser nur mit 19,5 g/l löst. Diese winzige Menge liegt dissoziiert vor, d.h. sie ist vollständig in Ionen zerfallen.



Die Ionen stehen mit der festen Membran im Gleichgewicht und erzeugen auf der Membran je nach Fluorid- bzw. Lanthankonzentration eine Spannung. Die Membran hat glasiges Aussehen und ist sehr hart. Ähnlich ist die Silberelektrode aufgebaut. Hier benutzt man eine Membran aus Silbersulfid, Ag_2S . Die Löslichkeit dieser Verbindung ist fast um den Faktor 10^{-10} kleiner als die Löslichkeit des Lanthanfluorids. Die Dissoziation erfolgt nach folgender Reaktion:



So wie die Fluoridelektrode auf Lanthan und Fluorid anspricht, so spricht die Silberelektrode auf Silber und Sulfid an. Das Silbersulfid eignet sich gut, um Elektroden dritter Art zu erstellen. Das sind Elektroden, deren Membran aus einer Mischung von Silbersulfid, Ag_2S und einem Sulfid eines Schwermetalls, MeS oder einem Silberhalogenid, AgX bestehen. Beide Verbindungstypen sind im Wasser schwerlöslich. Elektroden, deren Membranen so aufgebaut sind, sprechen entweder auf das Schwermetall oder auf das Halogenidion an. Die Palette der bestimmbar Ionen wird so sinnvoll erweitert. Die Funktionsweise dieser Elektroden lässt sich durch eine Gleichgewichtsbetrachtung erklären. Bei den Elektroden, die auf Schwermetalle ansprechen, haben wir in der Membran die Komponenten Ag_2S und MeS . Beide liegen in der Lösung dissoziiert vor:



Das 2. Gleichgewicht wird bei Zugabe des Schwermetallions, Me^{2+} nach links verschoben, d.h. es bildet sich unlösliches Schwermetallsulfid und die Konzentration des Sulfidions, S^{2-} nimmt ab. Dieser Vorgang wirkt sich auf das 1. Gleichgewicht aus. Bei Abnahme der Sulfidkonzentration wird dieses Gleichgewicht nach rechts verschoben. Das bedeutet: Es löst sich Silbersulfid, Ag_2S auf und die Konzentration des spannungsbestimmenden Silberions, Ag^+ wird größer. Ähnlich kann die Empfindlichkeit der Mischungen $\text{Ag}_2\text{S}/\text{AgX}$ auf die Halogenide erklärt werden. Als Beispiele für die Elektroden mit einem Schwermetallsulfid seien hier die Elektroden für Blei, Cadmium und Kupfer und mit einem Silberhalogenid die Elektroden für Chlorid, Bromid, Jodid und Rhodanid genannt.

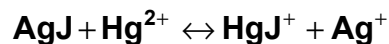
Zur Kupferelektrode muss noch gesagt werden, dass ihre ionenselektive Membran photoempfindlich ist. Je nach Beleuchtungsstärke im Labor ändert sich die Messkettenspannung, was unter Umständen vom Annahmekriterium moderner Ionenmeter nicht mehr toleriert wird. Auch sollte man vermeiden, für die Kalibrierung einen Kupferchloridstandard zu benutzen, denn es bildet sich dann folgendes Gleichgewicht:



Das Silberchlorid auf der Membran der Elektrode ist schwerlöslich und macht die Kupferelektrode langsam zu einer Chloridelektrode, die in Abhängigkeit von der Chloridkonzentration eine Störspannung liefert. Bei der Messung in der Probe können kleine Chloridkonzentrationen bis zu einem gewissen Grade toleriert werden. Es kommt dabei auf die Konzentrationsverhältnisse an. Man informiere sich in den Bedienungsanleitungen für die Kupferelektrode. Ein Sonderfall ist die Cyanid-elektrode. Eigentlich ist sie eine ganz normale Jodidelektrode, deren Membran aus Silbersulfid, Ag_2S und Silberjodid, AgJ besteht. Das Cyanidion ist ein guter Komplexbildner für Schwermetalle und löst das Silberjodid der Elektrode langsam auf:



Die Jodidelektrode spricht auf dieses freigesetzte Jodid an. Elektroden, die sich im Messmedium langsam auflösen, nennt man auch Korrosions-elektroden. Man achte darauf, dass sie nicht länger als notwendig sich in der Mess-lösung befinden. Die Jodidelektrode kann aber noch mehr. Wie das Cyanidion bildet auch das Thiosulfation mit Silberionen stabile Komplexe, so dass eine Bestimmung von Thiosulfat möglich ist. Sogar Quecksilberionen können mit der Jodidelektrode im Konzentrationsbereich von 10^{-4} bis 10^{-8} mol/l bestimmt werden. Quecksilber-II-salze lösen auch Silberjodid auf. Nur wird bei diesem Vorgang das Silberion und nicht das Jodidion in Freiheit gesetzt. Für die Messung ist dies jedoch zweitrangig.



Als letzte zu besprechende Festkörperelektrode sei hier die Natriumelektrode noch genannt. Sie ist rein äußerlich schon anders aufgebaut als die bisher besprochenen Elektroden und hat mit den pH-Elektroden große Ähnlichkeit. Dies ist kein Zufall, ist sie doch eine Elektrode, die sich aus den pH-Elektroden entwickelt hat. Bei den pH-Elektroden gibt es Abweichungen der Messkettenspannung vom linearen Verlauf unter den Namen Alkali- und Säurefehler. Der Alkalifehler kann durch geeignete Wahl der Glassorte vergrößert werden. Kommt eine solche Elektrode in eine Lösung mit hohem, konstanten pH-Wert, dann wird diese Elektrode sensitiv auf Natriumionen. Um den pH-Wert zu erreichen und aufrecht zu erhalten, sind Pufferlösungen auf der Basis von organischen Aminen notwendig. Mit einer Natriumelektrode sind noch Natriumkonzentrationen von 0,02 bis 0,002 mg/l bestimmbar. Allerdings braucht man für die Herstellung der Puffer sehr gutes, d. h. natriumarmes Wasser, und es muss sehr sauber gearbeitet werden, da Natrium-spuren weit verbreitet sind.

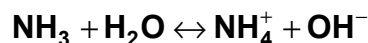
2.2 PVC-Membranelektroden (Matrixelektroden)

Zum Bau von Festkörperelektroden sind für viele Ionen keine Membransubstanzen bekannt, die ausreichend schwerlöslich sind. Es existieren aber zum Teil organische Substanzen, die mit den zu bestimmenden Ionen Komplexe bilden oder Ionen-austauschereigenschaften haben. Solche Substanzen werden in organischen Lösungsmitteln gelöst. Dabei sollen Substanz und Lösungsmittel im Wasser schwerlöslich sein. Das zu bestimmende Ion kann die Grenzfläche zwischen dem organischen Lösungsmittel und dem Wasser in beide Richtungen überschreiten, so dass sich hier ein Spannungssprung aufbaut. Um zu praktisch handhabbaren Elektroden zu kommen, wird das organische Lösungsmittel gemeinsam mit der ionenselektiven organischen Substanz in eine PVC-Membran einpolymerisiert. Viele Herstellerfirmen bauen die PVC-Membranelektroden vom Aussehen her ähnlich wie die Festkörperelektroden, nur dass die PVC-Membran sich auf der Stirnseite eines Kopfes befindet, der an den übrigen Teil der Elektrode, auch Schaft genannt, angeschraubt wird. Die Herstellung eines separaten, auswechselbaren Messkopfes verbilligt das Messen mit diesen Elektroden, denn nach ¼ bis spätestens 1 Jahr ist die PVC-Membran erschöpft. Dabei spielt die Häufigkeit der Benutzung eine wesentliche Rolle.

2.3 Gassensitive Elektroden

Eigentlich zählen diese Sensoren nicht zu den ionenselektiven Elektroden, da sie vom Prinzip her auf Gase ansprechen. Man kann mit ihnen aber auch Ionen-Konzentrationen bestimmen, und so sollen sie hier kurz abgehandelt werden.

Als Beispiel sei die Ammoniak elektrode herausgegriffen, mit der auch Ammonium-konzentrationen bestimmbar sind. Von der Chemie her besteht zwischen dem Ammoniumion, NH_4^+ und Ammoniak, NH_3 folgendes Gleichgewicht:



Dieses Gleichgewicht besagt, dass in stark saurer Lösung das Ammoniumion, in stark alkalischer Lösung das Ammoniakgas überwiegt. Beide Formen sind durch pH-Verschiebung ineinander überführbar. Dazwischen gibt es einen Bereich, in dem das Ammoniumion neben dem Ammoniak in einem bestimmten Verhältnis zueinander vorliegt. Bei pH 9,25 ist dieses Verhältnis 1:1. Bei pH 12,25 kommt nur noch 1/1000 als Ammoniumion vor, d.h. es sind praktisch alle Ammoniumionen in Ammoniak überführt worden.

Wie kann nun das Ammoniak bestimmt werden, um auf die Konzentration des Ammoniumions zu kommen? Im Prinzip lässt man das Ammoniak, gelöst in der alkalischen Lösung, durch eine Teflonmembran in eine Kammer diffundieren, in der sich eine Ammoniumchloridlösung von relativ hoher Konzentration befindet. Hier stellt sich nun das obige Gleichgewicht erneut ein, d.h. das Ammoniak reagiert mit Wasser unter Bildung von Ammoniumionen und OH^- -Ionen. Die Formulierung des Gleichgewichts über das Massenwirkungsgesetz führt uns zu folgendem Ausdruck:

$$a_{\text{OH}^-} = K * \frac{a_{\text{NH}_3}}{a_{\text{NH}_4^+}}$$

| | |
|---------------------|------------------------------------|
| a_{OH^-} | Aktivität der OH^- -Ionen |
| K | Gleichgewichtskonstante |
| a_{NH_3} | Aktivität des Ammoniaks |
| $a_{\text{NH}_4^+}$ | Aktivität des Ammoniumions |

Gehen wir davon aus, dass die Aktivität des Ammoniumions konstant ist, dann kommen wir zu folgender Beziehung:

$$a_{\text{OH}^-} = K' * a_{\text{NH}_3}$$

Diese Gleichung besagt:

Im Gleichgewicht ist die Aktivität der OH⁻-Ionen der Aktivität des Ammoniaks proportional und über das Diffusionsgleichgewicht gilt dies auch für die Aktivität der Ammoniumionen in der ursprünglichen Probe. Wir können daher durch Messung der Spannung an einer pH-Elektrode auf die Ammoniumkonzentration schließen. Die praktische Ausführung unterscheidet sich nur unwesentlich von der ionenselektiven Messtechnik. Wir schließen die Ammoniak-Elektrode an unser Ionenmeter, kalibrieren das Gerät mit zwei alkalisch gemachten Ammonium-standards und messen in der alkalisch gemachten Probe direkt die Ammonium-Konzentration. Damit kein Ammoniak aus der Lösung entweicht, was zu einem Minderbefund führen würde, ist es sinnvoll, in einem geschlossenen Gefäß zu kalibrieren und zu messen. Verwendet man ein geschlossenes Gefäß, dann muss die Ammoniak-Elektrode nicht einmal in die alkalische Lösung tauchen. Es kann auch in der Gasphase gemessen werden, weil auch für sie sich ein Gleichgewicht aufbaut.

Elektroden, die nach dem gleichen Prinzip arbeiten, wie die hier näher beschriebene Ammoniak-Elektrode, sind auch für andere Systeme gebaut worden. Die wichtigsten sind:

Kohlendioxid/Hydrogencarbonat

Schwefeldioxid/Hydrogensulfit

Blausäure/Cyanid

Fluorwasserstoff/Fluorid

Schwefelwasserstoff/Hydrogensulfid

Natürlich ist je nach System die Probenvorbereitung anders, und die Lösungen zur Erzeugung eines definierten pH-Wertes haben andere Zusammensetzungen.

3 Kalibrierung

Je nach Bau und Ausstattung des Ionenmeters stehen dem Anwender bis zu drei Kalibrierverfahren zur Verfügung

1. Einpunktkalibrierung
2. Zweipunktkalibrierung
3. Mehrpunktkalibrierung

3.1 Einpunktkalibrierung

Voraussetzung für die Anwendung dieses Verfahrens ist das Vorhandensein eines Ionenmeters, bei dem die Steilheit der Kennlinie eingestellt und außerdem die Kennlinie selbst parallel verschoben werden kann. Gearbeitet wird meist mit der theoretischen Steilheit. Die Kalibrierung erfolgt mit einem einzigen Kalibrierstandard. In diesen taucht die Messkette ein. Am Ionenmeter wird nun die Kennlinie so lange verschoben, bis der Sollwert des Kalibrierstandards als Anzeige erreicht ist. Anwendung findet dieses Verfahren häufig dort, wo es nur um eine Produktkontrolle geht. Die Konzentration des Kalibrierstandards sollte der des Produktes sehr nahe kommen. Unter diesen Bedingungen wirkt sich eine nicht genau auf den tatsächlichen Wert eingestellte Steilheit kaum aus. Der Vorteil dieses Verfahrens liegt in der schnellen Ausführung und einer schnellen Überprüfung der Kalibrierung. Außerdem wird eine zweite Kalibrierlösung eingespart.

3.2 Zweipunktkalibrierung

Die Zweipunktkalibrierung legt den linearen Verlauf der Messkettenkennlinie durch Aufnahme von zwei Messpunkten genau fest und ermittelt gleichzeitig die Steilheit. Zur Aufnahme der beiden Messpunkte sind zwei Kalibrierstandards notwendig, deren Konzentration dem Gerät mitgeteilt werden muss.

Die Standards werden in der Regel vom Anwender selbst angesetzt, da die Haltbarkeit von Lösungen geringer Konzentration häufig begrenzt ist und außerdem beim Kalibrieren schon die Probenvorbereitung berücksichtigt werden muss. Die Konzentrationen der Kalibrierstandards sollten sich um den Faktor 10 unterscheiden. Ein geringerer Unterschied wirkt sich negativ auf die Genauigkeit der Kalibrierung aus. Bei einem größeren Unterschied kann es möglich sein, dass man schon deutlich in den nichtlinearen Bereich der Kennlinie gerät. Zweckmäßig ist es, die Kalibrierstandards so festzulegen, dass der zu erwartende Messwert zwischen den beiden Kalibrierpunkten liegt. Da der Kennlinienverlauf temperaturabhängig ist, müssen die beiden Kalibrierstandards die gleiche Temperatur besitzen. Die Messtemperatur sollte von dieser Temperatur möglichst wenig abweichen. Eine Abweichung von 2°C gilt als oberste Grenze.

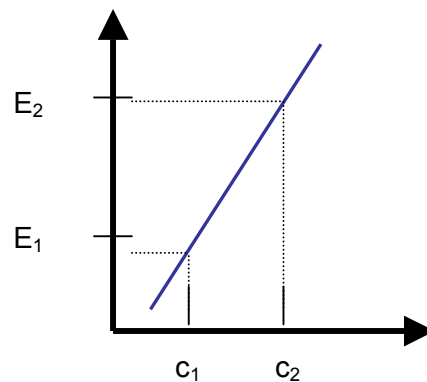


Abbildung 5: Beispiel einer Zweipunktkalibrierung

3.3 Mehrpunktkalibrierung

Sinn der Mehrpunktkalibrierung ist es, die Abweichung einer Kennlinie von der Geraden bei der Kalibrierung mitzuerfassen, um eine größere Genauigkeit bei der Messung zu erzielen. Dies mag bei einer Dreipunktkalibrierung noch nicht besonders wichtig sein, weil der Anwender bei der Zweipunktkalibrierung die Kalibrierpunkte entsprechend auswählen kann. Stehen aber 5 oder 6 Kalibrierpunkte zur Verfügung, dann kann der nichtlineare Bereich der Kennlinie gut nachgebildet werden, so dass auch dieser für die Messung zur Verfügung steht. Die Zweipunktkalibrierung würde in diesem Bereich versagen.

In der Praxis bildet die Mehrpunktkalibrierung die gesamte Kennlinie zwischen den Kalibrierpunkten nach. Dies geschieht einmal mit dem Polygonverfahren, bei dem das Ionenmeter die Kalibrierpunkte mit Geraden verbindet. Genauer ist aber das Polynomverfahren. Bei diesem Verfahren berechnet das Gerät sehr genau die Kennlinie mit Hilfe eines Polynoms vierter Ordnung. Es muss darauf geachtet werden, dass das Polynom nur zwischen dem ersten und dem letzten Standard definiert ist. Eine Probenmessung außerhalb dieses Bereiches kann zu Fehlern führen. Verhindert werden kann dieser Umstand durch eine bessere Wahl der Kalibrierstandards. Viele Ionenmeter geben bei Überschreitung der Messbereichsgrenzen einen Warnhinweis heraus. Für die Praxis ist noch wichtig zu wissen, dass die Messkettenspannungen sich im nichtlinearen Bereich der Kennlinie nur sehr langsam einstellen.

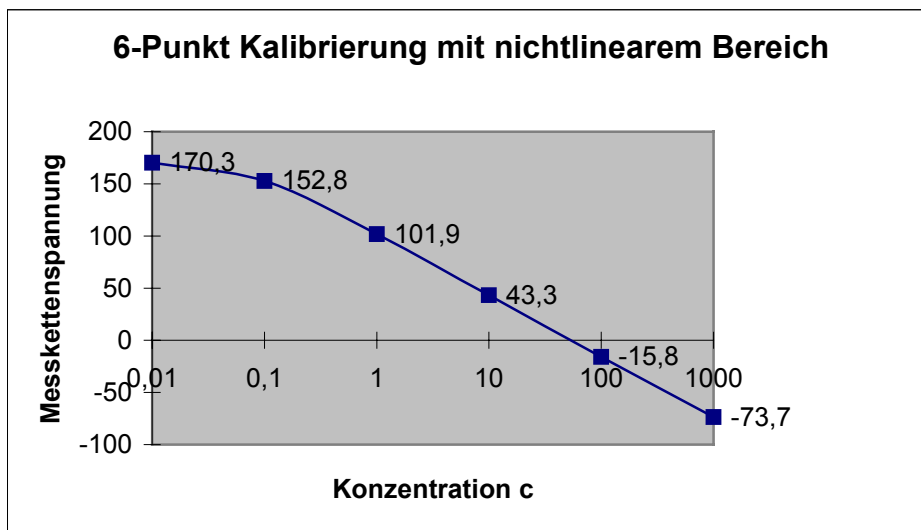


Abbildung 6: Beispiel einer Sechspunktkalibrierung mit nichtlinearem Bereich

4 Probenvorbereitung

Die Probenvorbereitung sorgt für optimale Messbedingungen. Die zu messende Probe soll nach der Probenvorbereitung in Form freier Ionen vorliegen. Die Einflüsse, die von der Messlösung auf die Messkette einwirken, sollen in allen Fällen konstant sein. Dies gilt in gleicher Weise für die Kalibrier- wie für die Messlösungen. Störionen sollen entfernt sein. Die wichtigste Form der Probenvorbereitung haben wir schon kennengelernt. Es ist die Verwendung von ISA-Lösungen. Die Konzentration für 1,1-wertige ISA-Lösungen sollte in den Kalibrier- und Messlösungen 0,1 mol/l betragen. Die ISA-Lösungen sorgen für eine ausreichende elektrische Leitfähigkeit der Lösungen, für eine konstante Diffusionsspannung und für einen konstanten Aktivitätskoeffizienten des Messions. Hat die Probe schon diese Konzentration an Salzen, dann ist ein Zusatz von ISA-Lösung überflüssig. Lösungen mit einem Salzgehalt größer als 1 mol/l werden entsprechend verdünnt. Daneben gibt es noch andere Formen der Probenvorbereitung, die hier im einzelnen behandelt werden sollen:

4.1 pH-Wert

Die Einstellung bestimmter pH-Bereiche ist immer dann notwendig, wenn das zu messende Ion bei kleineren oder höheren pH-Werten mit den Ionen H^+ oder OH^- reagiert. Die Reaktionsprodukte werden dann nicht mehr von der ionenselektiven Elektrode erfasst. Bei zu hohen pH-Werten werden z. B. die Ionen der Schwermetalle Silber, Kupfer, Blei und Cadmium als Hydroxide ausgefällt. Auch die Fluoridmessung wird gestört, da durch OH^- -Ionen das Lanthanfluorid der Membran in Lanthanhydroxid umgewandelt wird. Die dabei frei werdenden Fluoridionen täuschen dann gerade bei kleinen Messkonzentrationen eine höhere Fluoridkonzentration vor. Andererseits verhindern aber auch zu saure Lösungen einen korrekten Messwert. Dies ist z. B. bei den Anionen Fluorid, Cyanid, Sulfid und Thiocyanat der Fall. Aus diesen Anionen entstehen durch H^+ -Aufnahme undissoziierte Säuren, die nicht mehr angezeigt werden können. Als Abhilfe empfiehlt es sich, in solchen Fällen die ISA-Lösung gegen einen passenden Puffer auszutauschen. Man achte auch auf die Angaben in den von den Firmen angebotenen Applikationsberichten.

4.2 Störionen

Wie schon erwähnt, ist die Zahl der Störionen sehr groß, so dass hier nur auf die wichtigsten Fälle eingegangen werden kann. Als Möglichkeit, diese Störionen zu beseitigen, bieten sich die Verfahren Ausfällen, Komplexieren und Verkochen an.

4.2.1 Ausfällen

Blei stört in hohen Konzentrationen die Cadmiummessung. Da Bleisulfat schwer-löslich ist, verwendet man in solch einem Fall eine ISA-Lösung mit 5 mol/l Natriumsulfat. Eisen-II-Ionen stören die Messung von Blei, Cadmium und Kupfer. Man gebe zur Probe einige Milliliter Wasserstoffperoxid hinzu und hebe den pH-Wert auf 5-6 an. Durch tropfenweise Zugabe von Ammoniaklösung fällt Eisen-III-hydroxid aus, das abfiltriert werden kann. Die Calciummessung wird durch zweiwertige Ionen der Elemente Eisen, Kupfer, Magnesium, Nickel und Zink gestört. Diese Ionen können beim pH-Wert 8 ausgefällt werden. Die Messung von Calcium ist dann bei diesem pH-Wert direkt möglich. Carbonate werden vor der Messung zerstört (s. unten). Die Nitratmessung wird durch die Ionen Jodid, Cyanid, Bromid, Chlorid, Hydrogensulfid und Phosphat gestört. In diesem Fall verwendet man eine silbersulfathaltige ISA-Lösung. Die Störionen werden gefällt. Speziell für die Nitratmessung in Gegenwart von Chlorid verkauft WTW eine silberionenhaltige Nitrat-TISAB-Lösung (TISAB: total ionic strength adjustment buffer). Sollten bei der Nitratedelektrode Carbonsäuren auch noch stören, dann können diese durch eine ISA-Lösung mit 0,1 mol/l Aluminiumsulfat gefällt werden.

4.2.2 Komplexieren

Häufig liegen die zu bestimmenden Ionen komplex gebunden vor oder sind selbst Komplexbildner. Der letzte Fall ist z. B. beim Fluorid anzutreffen. Viele Metallionen bilden mit Fluorid Komplexe, die dann mit einer ionenselektiven Elektrode nicht mehr bestimmbar sind. Die Probelösungen werden deshalb mit einer TISAB-Lösung versetzt. Das in den TISAB-Lösungen enthaltene CDTA (Titriplex IV) geht mit dem Metallion einen stabileren Komplex ein als mit dem Fluorid. Das Fluorid wird aus dem ursprünglichen Komplex verdrängt und kann gemessen werden. Gearbeitet wird bei einem pH-Wert von 5-6. In den meisten Fällen hat sich diese Vorgehensweise bewährt. Nur bei Aluminium- und Eisenfluoridkomplexen ist es häufig besser, TIRON (Dinatrium-Brenzcatechindisulfonat) bei einem pH-Wert von 6-7 zu verwenden. Der andere Fall kommt aber auch vor, nämlich dass das zu bestimmende Ion von einem Komplexbildner der Messung entzogen wird. Um das Ion in eine messbare Form zu bringen, muss der Komplexbildner zerstört werden. Bei den zahlreichen Cyanidkomplexen z.B. kann das Metallion in der Regel durch Behandlung mit Säure in Freiheit gesetzt werden. Bei leicht zersetzbaren Komplexen genügt schon verdünnte Schwefelsäure. Schwer zersetzbare Cyanidkomplexe müssen mit konzentrierter Schwefelsäure behandelt werden. Vorsicht: Bei der Zersetzung der Cyanidkomplexe entsteht die sehr giftige Blausäure. Die Zersetzungsreaktion muss daher unter einem gut ziehenden Abzug ausgeführt werden.

4.2.3 Verkochen

Einige Störionen können durch Verkochen entfernt werden. Dazu zählt das Cyanidion. Man säuert die Probe an, und erhitzt sie. Vorsicht: Aus dem Cyanidion bildet sich im sauren Milieu die sehr giftige Blausäure. Die Entfernung des Cyanids muss daher im Abzug erfolgen. Auch Carbonate können auf diese Weise entfernt werden. Anders ist es, wenn große Mengen an Ammoniumionen stören sollten. In diesem Fall wird der pH-Wert auf ungefähr 13 gebracht. In der Hitze entweicht dann das aus dem Ammoniumion entstandene gasförmige Ammoniak. Es hat einen stechenden Geruch. (Abzug).

4.3 Spurenanalyse

Die Spurenanalyse erfordert den Nachweis von Konzentrationen, die deutlich im nichtlinearen Bereich der Kennlinie liegen. Eine konventionelle Messung ist hier nicht mehr möglich. Es gibt aber zwei Methoden, die dennoch zum Ziel führen können. Einmal kann versucht werden, den nichtlinearen Bereich der Kennlinie in Richtung kleinerer Konzentrationen zu verlagern, ein andermal ist durch eine Anreicherung des nachzuweisenden Ions das Ziel erreichbar. Für diese Prozedur stehen Extraktion und Ionenaustauscher zur Verfügung.

4.3.1 Verlagerung des nichtlinearen Teils der Kennlinie

Wie oben schon erwähnt, wird der nichtlineare Teil der Kennlinie durch die Größe des Löslichkeitsproduktes des ionenselektiven Membranbestandteiles bestimmt. Je kleiner das Löslichkeitsprodukt ist, um so weiter verläuft der lineare Teil der Kennlinie in Richtung kleinerer Konzentrationen. Kann das Löslichkeitsprodukt verkleinert werden?

Diese Frage muss mit einem Ja beantwortet werden, denn das Löslichkeitsprodukt ist temperaturabhängig. Kühlt man die Probe ab, dann verlängert sich der lineare Teil der Kennlinie um 0,5-1 Dekade.

Aber es gibt noch eine andere Möglichkeit, das Löslichkeitsprodukt zu senken. Ionen sind in organischen Lösungsmitteln z. B. Methanol, Ethanol, Propanol, Dioxan und Aceton weniger gut löslich als in Wasser. Entsprechend fallen auch die Löslichkeitsprodukte.

Bei einem Zusatz von 50-60 % eines organischen Lösungsmittels können sich bis zu 3 Dekaden ergeben. Die Anwendung dieses Verfahrens stößt bei Festkörper-elektroden auf keine Schwierigkeiten. Bei Matrixelektroden und gassensitiven Elektroden sollte dieses Verfahren jedoch nicht verwendet werden. Es besteht die Gefahr der irreversiblen Zerstörung dieser Elektroden.

4.3.2 Extraktion

Das Mession wird komplexiert und mit einem mit Wasser nicht mischbaren, organischen Lösungsmittel ausgeschüttelt. Der gebildete Komplex muss in der organischen Phase besser löslich sein als in der wässrigen. Nach Abtrennung der organischen Phase mit einem Scheidetrichter muss der Komplex zerstört werden. Nun kann das Mession mit deionisiertem Wasser in gleicher Weise aufgenommen werden. Die Menge des deionisierten Wassers ist wesentlich kleiner als das ursprüngliche Probevolumen. Das bedeutet eine merkliche Aufkonzentrierung. Ein einfach anzuwendendes Komplexmierungsmittel für Schwermetalle ist Dithizon. Die Komplexe heißen Dithizonate. Die Bildung und Zerstörung der Komplexe erfolgt über pH-Verschiebung. Als organisches Lösungsmittel eignet sich Chloroform. Wie der Tabelle zu entnehmen ist, kann in einigen Fällen auch eine Trennung der Schwermetalle erfolgen.

Extraktion von Schwermetallen mit Dithizon

| <u>Substanz</u> | <u>Löslichkeit des Komplexes in Chloroform</u> | <u>pH-Bereich für die Komplexbildung</u> | <u>pH-Bereich für die Zersetzung</u> |
|-----------------|--|--|--------------------------------------|
| Blei | 4×10^{-4} mol/l | 8 bis 10 | < 6 |
| Cadmium | 1×10^{-4} mol/l | 7 bis 13 | < 5 |
| Kobalt | 2×10^{-3} mol/l | 7 bis 9 | < 5 |
| Kupfer | 2×10^{-3} mol/l | 0 bis 5 | > 9 |
| Nickel | 2×10^{-3} mol/l | 7 bis 9 | < 5 |
| Quecksilber | 3×10^{-4} mol/l | -1 bis 4 | > 9 |
| Silber | 4×10^{-2} mol/l | 0 bis 6 | > 9 |
| Zink | 3×10^{-2} mol/l | 7 bis 13 | < 5 |

4.3.3 Ionenaustauscher

Auch mit Ionenaustauschern kann die Anreicherung des Messions durchgeführt werden. Ein großes Probevolumen läuft über die Austauschersäule, wobei das Mession an das Austauschermaterial gebunden wird. Die gebundenen Ionen können anschließend mit einem kleinen Volumen einer Säure, einer Lauge oder mit einem gelösten Alkalisalz extrahiert werden. Für die selektive Anreicherung und Abtrennung von Schwermetallen eignen sich Zellulose-Austauscher.

5 Meßverfahren

Der Einsatz der ionenselektiven Messtechnik ist vielfältig. Sowohl im Labor als auch im industriellen On-line-Einsatz sind heute ionenselektive Elektroden anzutreffen. Von den vielen Messverfahren sollen folgende näher diskutiert werden:

1. Direktpotentiometrie
2. Inkrementverfahren
3. Titrationsverfahren

5.1 Direktpotentiometrie

Grundlage der potentiometrischen Verfahren ist die unmittelbare Anwendung der Nernstschen Gleichung. Die Konzentration eines bestimmten Ions soll gemessen werden. Wir benötigen dafür eine Elektrode, die auf dieses Ion anspricht. Das Ionenmeter ist nach der Ein-, Zwei- oder Mehrpunktkalibrierung vorbereitet. Die Umschaltung auf den Messmodus gestattet die direkte Bestimmung des gefragten Ions. Die Direktpotentiometrie ist die am häufigsten eingesetzte Methode der ionenselektiven Messtechnik. Sie ist aber nicht für alle Fälle ideal. Hat nämlich die Probe eine komplexe, unbekannte Zusammensetzung, dann können sich die Kalibrierlösungen von der Messlösung deutlich unterscheiden. Dies führt unweigerlich zu Messfehlern. Um diesen Nachteil zu umgehen, sind andere Messmethoden entwickelt worden.

5.2 Inkrementverfahren

Bei den Inkrementverfahren wird der Probe ein Standard oder einem Standard die Probe zugegeben. Durch geschickte Wahl der Volumina von Probe und Standard und der Standardkonzentration kann erreicht werden, dass sich die eigentliche Messmatrix kaum verändert. Die Kalibrierung erfolgt nur noch zum Zweck der Steilheitsbestimmung. Es stehen folgende Verfahren zur Verfügung:

1. Standardaddition
2. Doppelte Standardaddition
3. Standardsubtraktion
4. Probenaddition
5. Probensubtraktion
6. Standardaddition mit Blindwertkorrektur

5.2.1 Standardaddition

Nach der Kalibrierung kommt die Messkette in die Probe, um ihre Spannung zu bestimmen. Es erfolgt die Zugabe eines Aufstockstandards mit der erneuten Bestimmung der Messkettenspannung. Probenvolumen, Standardvolumen und Standardkonzentration müssen dem Ionenmeter mitgeteilt werden. Das Gerät berechnet aus diesen Daten die Probenkonzentration. Sollte das Gerät das Programm für die Standardaddition nicht haben, dann kann die Probenkonzentration mit einem Taschenrechner berechnet werden. Dies gilt auch für alle nachfolgenden Verfahren.

$$C_P = \frac{P C_{ST}}{(1+P) 10^{(U_2-U_1)/S} - 1}$$

| | |
|----------|--|
| C_P | Probenkonzentration |
| C_{ST} | Standardkonzentration |
| U_1 | Messkettenspannung der Probe |
| U_2 | Messkettenspannung nach dem Aufstocken |
| P | $= V_{St}/V_P =$ Aufstockverhältnis |
| V_{St} | Standardvolumen |
| V_P | Probenvolumen |

Der Messbereich sollte im linearen Bereich der Kennlinie liegen und maximal eine Konzentrationsdekade umfassen. Durch die Aufstockung ist die Ionenkonzentration der Lösung mindestens zu verdoppeln aber höchstens zu verzehnfachen. Das Aufstockverhältnis sollte bei 1 % liegen. Daraus ergibt sich, dass die Konzentration des Aufstockstandards den 100 - 1000fachen Wert der Probe aufweisen muss.

5.2.2 Doppelte Standardaddition

Bei diesem Verfahren entfällt die Kalibrierung. Die Messkettenspannung der Probe wird bestimmt. Anschließend erfolgt eine zweimalige Aufstockung mit Standard-lösung, wobei nach jeder Aufstockung die Messkettenspannung zu bestimmen ist. Die erste Aufstockung muss 1 %, die zweite 2 % des Probenvolumens betragen. Die Konzentration des Standards ist wieder um den Faktor 100 - 1000 größer als die Konzentration der Probe. Berechnet wird die Probe nach:

$$C_P = \left[\begin{array}{l} 0,0089(\Delta U_2 / \Delta U_1)^4 + 0,8490(\Delta U_2 / \Delta U_1)^3 - 2,7395(\Delta U_2 / \Delta U_1)^2 + \\ 3,3303(\Delta U_2 / \Delta U_1) - 1,5741 \end{array} \right] 0,01 C_{ST}$$

| | |
|----------|---|
| C_P | Probenkonzentration |
| C_{ST} | Standardkonzentration |
| U_P | Messkettenspannung der Probe |
| U_1 | Messkettenspannung nach erster Aufstockung |
| U_2 | Messkettenspannung nach zweiter Aufstockung |
| U_1 | $= U_1 \quad U_P$ |
| U_2 | $= U_2 \quad U_P$ |

Ein Vorteil dieses Verfahrens ist die Unabhängigkeit von der Temperatur. Das Verfahren eignet sich besonders für Übersichtsmessungen und für Messungen mit variierender oder sehr extremer Matrix (Ionenstärken > 1 mol/l). Da drei Spannungs-messungen erforderlich sind, liegt bei einem Gerätefehler von 0,1 mV die Reproduzierbarkeit bei 6-12 %. Für genaue Messungen ist daher die Direkt-potentiometrie oder die Standardaddition der doppelten Standardaddition überlegen.

5.2.3. Standardsubtraktion

Bei der Standardsubtraktion wird ebenfalls ein Standard der Probe zugesetzt. Aber dieser erhöht nicht die Konzentration des Messions, sondern vermindert sie, denn der Standard bildet mit dem Mession einen schwerlöslichen Niederschlag oder einen sehr stabilen Komplex. Dies kommt einer unvollständigen Titration gleich. Voraussetzung für die Anwendung dieses Verfahrens ist ein kleines Löslichkeitsprodukt für die schwerlösliche Substanz oder eine große Stabilitätskonstante des gebildeten Komplexes. Auch bei diesem Verfahren darf sich die Matrixzusammensetzung durch die Standardzugabe nur wenig ändern. Probe und Standard sind deshalb mit einer ISA-Lösung zu versetzen. Das Aufstockvolumen beträgt höchstens 10 % vom Probenvolumen. Um eine ausreichende Messkettenspannungsänderung zu erhalten, sollte die Probenkonzentration mindestens halbiert werden. Hieraus ergibt sich eine Konzentration für den Standard, die um den Faktor 5-10 größer ist als die Konzentration der Probe. Die Steilheit muss bei diesem Verfahren separat ermittelt werden. Die Berechnung der Probenkonzentration erfolgt am einfachsten, wenn die Konzentration des Standards in mol/l vorliegt. Das Ergebnis wird dann ebenfalls in mol/l erhalten.

$$C_p = \frac{P C_{ST}}{1 - (1 + P) 10^{(U_2 - U_1)/S}}$$

| | |
|----------|---|
| C_p | Probenkonzentration (mol/l) |
| C_{ST} | Standardkonzentration (mol/l) |
| U_1 | Messkettenspannung der Probe |
| U_2 | Messkettenspannung nach der Aufstockung |
| V_p | Probenvolumen |
| V_{ST} | Standardvolumen |
| S | Steilheit |
| P | $= V_{ST}/V_p =$ Aufstockverhältnis |

In der Regel interessiert aber nicht die Konzentration in mol/l sondern die in mg/l. Wir müssen also die Konzentration des Standards umrechnen, so dass auch das Ergebnis der Messung in mg/l erhalten wird. Für die Umrechnung im Falle der Bildung eines Niederschlages erhalten wir folgenden Ausdruck:

$$C_p = \frac{z_{ST} A_p C_{ST} P}{z_p A_{ST} [1 - (1 + P) 10^{(U_2 - U_1)/S}]}$$

| | |
|----------|---|
| C_p | Konzentration der Probe (mg/l) |
| C_{ST} | Konzentration des Standards (mg/l) |
| z_p | Wertigkeit des Probenions |
| z_{ST} | Wertigkeit des Standardions |
| A_p | Atomgewicht des Probenions |
| A_{ST} | Atomgewicht des Standardions |
| U_1 | Messkettenspannung der Probe |
| U_2 | Messkettenspannung nach der Aufstockung |
| S | Messkettensteilheit |
| V_p | Probenvolumen |
| V_{ST} | Standardvolumen |
| P | $V_{ST}/V_p =$ Aufstockverhältnis |

Bei der Bildung eines Komplexes gilt diese Gleichung auch. In diesem Fall muss aber berücksichtigt werden, dass die Wertigkeiten der Komplexbildung nicht mehr mit den konventionellen Wertigkeiten übereinstimmen müssen.

5.2.4 Probenaddition

Bei der Probenaddition fügt man zu einem mit ISA-Lösung versetzten Standard die Probe hinzu. Vor und nach der Probenzugabe wird die Messkettenspannung bestimmt. Die Steilheit der Messkette muss bekannt sein. Die Probe soll die Standardkonzentration verdoppeln bis verzehnfachen. Das Aufstockverhältnis von 1 % darf für genaue Messungen nicht überschritten werden. Daraus ergibt sich für die Standardkonzentration 1/100 bis 1/1000 des Wertes für die Probe. Die Auswertung der Messung erfolgt nach der Gleichung:

$$C_p = \frac{C_{ST} [(1 + P) 10^{(U_2 - U_1)/S} - 1]}{P}$$

| | |
|----------|--------------------------------------|
| C_p | Probenkonzentration |
| C_{ST} | Standardkonzentration |
| U_1 | Messkettenspannung des Standards |
| U_2 | Messkettenspannung nach Probenzugabe |
| S | Steilheit der Messkette |
| V_p | Probenvolumen |
| V_{ST} | Standardvolumen |
| P | = V_p/V_{ST} = Aufstockverhältnis |

5.2.5 Probensubtraktion

Auch bei diesem Verfahren geht man von einem Standard aus, der mit ISA-Lösung versetzt ist. Die Probenzugabe erfolgt wie im letzten Beispiel. Ebenso die Bestimmung der Messkettenspannungen. Die Probe erhöht aber nicht die Standardkonzentration, sondern vermindert sie. Die Bildung von schwerlöslichen Verbindungen oder sehr stabilen Komplexen verbraucht das Standardion. Dieses Verfahren erlaubt es, Ionen zu bestimmen, für die es keine Elektrode gibt. So kann mit einem Fluoridstandard und einer Fluoridelektrode die Aluminiumkonzentration einer Probe bestimmt werden. Zur Berechnung der Probenkonzentration existieren zwei Gleichungen, je nachdem ob die Konzentration des Standards in mol/l oder in mg/l angegeben ist. Für die Angabe in mol/l gilt:

$$C_p = \frac{C_{ST} [1 - (P + 1) 10^{(U_2 - U_1)/S}]}{P}$$

| | |
|----------|---|
| C_p | Probenkonzentration (mol/l) |
| C_{ST} | Standardkonzentration (mol/l) |
| U_1 | Messkettenspannung des Standards |
| U_2 | Messkettenspannung nach der Aufstockung |
| V_p | Probenvolumen |
| V_{ST} | Standardvolumen |
| S | Messkettensteilheit |
| P | = V_p/V_{ST} = Aufstockverhältnis |

Liegt hingegen die Standardkonzentration in mg/l vor, dann wird folgende Gleichung verwendet:

$$C_p = \frac{z_{ST} A_p C_{ST} \left[1 - (1 + P) 10^{(U_2 - U_1)/S} \right]}{z_p A_{ST} P}$$

| | |
|----------|---|
| C_p | Probenkonzentration (mg/l) |
| C_{ST} | Standardkonzentration (mg/l) |
| z_p | Wertigkeit des Probenions |
| z_{ST} | Wertigkeit des Standardions |
| A_p | Atomgewicht des Probenions |
| A_{ST} | Atomgewicht des Standardions |
| U_1 | Messkettenspannung des Standards |
| U_2 | Messkettenspannung nach der Aufstockung |
| V_p | Probenvolumen |
| V_{ST} | Standardvolumen |
| S | Messkettensteilheit |
| P | $= V_p/V_{ST} =$ Aufstockverhältnis |

Man beachte auch hier, dass die Wertigkeiten der Komplexbildung nicht unbedingt mit den konventionellen Wertigkeiten übereinstimmen.

5.2.6 Standardaddition mit Blindwertkorrektur

Dieses Verfahren ist geeignet, Konzentrationen zu ermitteln, die bereits im nichtlinearen Bereich der Kennlinie liegen. Durch Zugabe einer definierten Menge einer Standardlösung (Blindwert) kann die Konzentration des Messions, um ungefähr eine Konzentrationsdekade angehoben werden, so dass die Gesamtkonzentration in den linearen Kennlinienbereich gelangt. Die Gesamtkonzentration lässt sich mit der Standardaddition bestimmen. Zieht man von der Gesamtkonzentration den Blindwert ab, dann resultiert die Probenkonzentration. Die Kalibrierung erfolgt im linearen Teil der Kennlinie. Der Standardzusatz für die Standardaddition soll die Gesamtkonzentration (Probenkonzentration + Blindwertkonzentration) wenigstens verdoppeln. Für das Aufstockverhältnis von 1 % ist dann eine Standardlösung notwendig, die die 100fache Konzentration der Gesamt-konzentration aufweist. Die Berechnung der Probenkonzentration erfolgt nach einer modifizierten Gleichung für die Standardaddition:

$$C_p = \frac{P C_{ST}}{(1 + P) 10^{(U_2 - U_1)/S} - 1} \left(1 + \frac{V_{BI}}{V_p} \right) - \left(\frac{V_{BI} C_{BI}}{V_p} \right)$$

| | |
|----------|--|
| C_p | Probenkonzentration (mg/l) |
| C_{ST} | Konzentration des Aufstockstandards (mg/l) |
| C_{BI} | Blindwertkonzentration (mg/l) |
| U_2 | Messkettenspannung nach dem Aufstocken |
| U_1 | Messkettenspannung vor dem Aufstocken |
| S | Messkettensteilheit |
| V_p | Probenvolumen |
| V_{BI} | Blindwertvolumen |
| V_{ST} | Volumen des Aufstockstandards |
| P | $= V_{ST}/(V_p + V_{BI}) =$ Aufstockverhältnis |

5.3 Titrationsverfahren

Wie schon in der Einleitung erwähnt, sind die Messergebnisse auf der Grundlage von ionenselektiven Elektroden häufig nicht so genau wie bei anderen Verfahren. So werden z. B. mit Titrationsverfahren sehr genaue Ergebnisse erzielt. Fehler von nur 0,1–0,5 % sind keine Seltenheit. Es stellt sich nun die Frage, ob man die Vorteile beider Verfahren nicht kombinieren kann, um genaue und schnelle Analysenergebnisse zu erreichen. Bei den Titrationsverfahren reagiert der zu bestimmende und gelöste Stoff mit einem anderen gelösten Stoff (Maßlösung oder Titrant) in stöchiometrisch genau definierter Weise. Aus dem Volumenverbrauch, der Konzentration der Maßlösung und dem Volumen der Probelösung kann auf die Konzentration des zu bestimmenden Ions geschlossen werden:

$$C_p = \frac{V_T C_T}{V_p}$$

| | |
|-------|---|
| C_p | Konzentration der Probe |
| C_T | Konzentration des Titranten (Maßlösung) |
| V_p | Probenvolumen |
| V_T | Verbrauch des Titranten |

Die Genauigkeit der Titrationsverfahren hängt u.a. sehr stark von der Möglichkeit ab, wie gut der Endpunkt (Äquivalenzpunkt) des chemischen Umsatzes bestimmt werden kann. Diese Aufgabe können ionenselektiven Elektroden übernehmen. Eine Kalibrierung ist dabei nicht notwendig, da nur der Spannungsverlauf in Abhängigkeit vom zugesetzten Volumen des Titranten von Interesse ist. Am Titrationsendpunkt entsteht ein ausgeprägter Spannungssprung. Durch ihn lässt sich der Verbrauch des Titranten genau bestimmen. Es können so, die üblichen Titrationsarten durchgeführt werden.

5.3.1 Direkte Titration

Die Spannung der Messkette wird direkt von der mit der Titration abnehmenden Ionenkonzentration bestimmt.

5.3.2 Indirekte Titration

Die Spannung der Messkette spricht auf ein Ion des Titranten an. Bis zum Äquivalenzpunkt wird dieses Ion ständig verbraucht. Erst am Äquivalenzpunkt tritt eine Erhöhung der Konzentration dieses Ions ein. Es resultiert ein ausgeprägter Spannungssprung.

5.3.3 Rücktitration

Treten bei der direkten oder indirekten Titration am Äquivalenzpunkt keine deutlichen Spannungssprünge auf, dann kann der Titrant im Überschuss zugegeben werden. Der Überschuss muss nun mit einem 2. Titranten titriert, d.h. rücktitriert werden. Bei dieser Operation muss ein auswertbarer Spannungssprung erzielt werden. Die dabei verbrauchte Menge ist vom 1. Titrantvolumen abzuziehen, um das Titrantvolumen für den Äquivalenzpunkt zu erhalten.

5.3.4 Endpunktsindikator

Diese Methode lässt sich einsetzen, wenn weder für das zu bestimmende Ion noch für den Titranten eine ionenselektive Elektrode vorhanden ist. Man setzt ein weiteres Ion der Probe zu. Für dieses ist eine ionenselektive Elektrode vorhanden. Das zugesetzte Ion muss deutlich besser mit dem Titranten reagieren als das zu bestimmende, d.h. bei Fällungsreaktionen hat der Niederschlag ein deutlich kleineres Löslichkeitsprodukt oder bei Komplexbildungsreaktionen entstehen stabilere Komplexe als mit dem zu bestimmendem Ion. Bei der Titration wird dann zuerst das zugesetzte Ion mit einem ausreichenden Spannungssprung erfasst. Ein zweiter Spannungssprung entsteht nach weiterem Verbrauch des Titranten für das zu bestimmende Ion. Das Auftreten des 2. Spannungssprunges hat seine Ursachen darin, dass auch das zugesetzte Ion erst endgültig beim 2. Spannungssprung verbraucht ist. Karl Cammann berichtet von der Titration von Calcium mit einer EDTA-Maßlösung.

Als ionenselektive Elektrode wird eine Kupferelektrode eingesetzt. Als zugesetztes Ion verwendet er Cu^{2+} -Ionen. Zu bemerken ist, dass der 1. Spannungssprung ausbleibt, wenn anstelle von Cu^{2+} -Ionen gleich CuEDTA eingesetzt wird, was verständlich ist.

Zum Schluss soll nicht verschwiegen werden, dass es bei der praktischen Ausführung dieser hier beschriebenen Titrationsverfahren zuweilen auch Fälle gibt, bei denen es nicht zur Ausbildung einer auswertbaren Titrationskurve kommt. Dies führen wir auf die geringe Messionenkonzentration kurz vor bzw. kurz nach dem Äquivalenzpunkt zurück. Erinnern wir uns: Bei sehr kleinen Konzentrationen braucht die Messkette verhältnismäßig viel Zeit, um die tatsächliche Spannung anzuzeigen. Schon aus zeitlichen Gründen ist dann die Aufzeichnung einer korrekten Titrationskurve schwer möglich. Trifft der Spannungssprung aber scheinbar zu früh oder zu spät auf, dann wird die Festlegung des Äquivalenzpunktes ungenau. Benutzt man noch eine träge ionenselektive Elektrode, dann ist dieser Effekt noch größer. Ein anderer Umstand geht in die gleiche Richtung. Bei sehr kleinen Ionenkonzentrationen arbeiten wir nicht mehr im linearen Bereich der Kennlinie. Auch darunter leidet die Auswertbarkeit der Titrationskurve. Diese so entstehende Ungenauigkeit der Äquivalenzpunktbestimmung kann jedoch eingeschränkt oder auch vermieden werden, wenn auf die Aufnahme der gesamten Titrationskurve verzichtet und gegen die Messkettenspannung im Äquivalenzpunkt titriert wird, was man bei Analyseautomaten häufig findet. Die normalerweise auftretenden langen Wartezeiten für viele Messpunkte reduzieren sich dann auf ein erträgliches Maß. Die Messkettenspannung am Äquivalenzpunkt muss natürlich bekannt sein. Dies bereitet aber keine besonderen Schwierigkeiten, denn sie lässt sich an Proben bekannter Zusammensetzung ermitteln.

6 Wartung und besondere Hinweise

6.1 Vergiftung von Elektroden

Zur Vergiftung von Festkörperelektroden kommt es immer dann, wenn in der Probe sich ein Ion befindet, das mit einem Membranbestandteil eine schwerer lösliche Verbindung eingeht als das Mession. So sollten in einer Chloridlösung keine Jodidionen anwesend sein, denn diese würden das anwesende Silberchlorid der Chloridelektrode in Silberjodid umwandeln. Das Silberjodid ist deutlich weniger löslich als das Silberchlorid. Eine starke Giftwirkung auf die Elektroden mit einer Silbersulfidmembran üben Quecksilbersalze aus. Schon bei einer Quecksilber-II-konzentration von 10^{-7} mol/l wird eine Silberelektrode vergiftet. Der Grund dafür ist in der extremen Schwerlöslichkeit des Quecksilbersulfids zu suchen. Es ist noch schwerer löslich als das Silbersulfid. Die oben erwähnte Messung von Quecksilbersalzen mit einer Jodidelektrode kennt diese Art der Vergiftung auch. Man muss, um dies zu verhindern, vor jeder Messung die inaktiv gewordene Oberfläche der Membran mit einer speziellen Schleiffolie abpolieren.

Als weiteres Ion, das eine Vergiftung bewirken kann, sei hier noch das Sulfidion genannt. Es kann bei den Halogenidelektroden aus dem Silberhalogenid das Halogenidion verdrängen, wodurch die Elektrode sich langsam in eine Silbersulfid-elektrode umwandelt.

Bei den Halogenidelektroden kann es noch zu einer Vergiftung durch stark reduzierende Substanzen kommen. Sie reduzieren das Silberion des Halogenids zu elementarem Silber. Der sich bildende Silberbelag behindert die notwendige Gleichgewichtseinstellung. Auch die Fluoridelektrode kann vergiftet werden. Wie schon erwähnt, wandeln OH^- -Ionen das Lanthanfluorid in Lanthanhydroxid um, das ebenfalls schwerlöslich ist. Man stelle daher Fluoridelektroden nicht in Lösungen mit einem $\text{pH} > 7$. Auch muss die Reinigung mit alkalischen Reinigungsmitteln wie z.B. Seifenlösung unterbleiben. In diesem Zusammenhang sei auf die große Aggressivität der Fluoridionen gegenüber Glas hingewiesen. Sie lösen über die Flusssäure, HF Glas auf, wobei Fluoridionen verbraucht werden. Man benutze daher für fluoridhaltige Messlösungen und Standards ausschließlich Kunststoffgefäße. Was kann man nun mit einer vergifteten Festkörperelektrode machen?

Es gibt nur eine Möglichkeit die ionenselektive Aktivität wiederherzustellen, indem man die vergiftete Deckschicht beseitigt. Dafür gibt es spezielle Schleiffolien mit einer sehr kleinen Korngröße des Schleifmittels. Diese Folien eignen sich zusammen mit Wasser, um eine neue Membranoberfläche zu erzeugen. Man verwende nur diese Folien. Auf keinen Fall darf dafür feinkörniges Sandpapier verwendet werden, denn dann entstehen auf der Membran Riefen, durch die sich die Messketten-spannung nur sehr langsam einstellt.

Nach dem Abtrag der vergifteten Oberfläche muss noch eine Lagerung in einer Standardlösung erfolgen, um die Membran in den endgültigen aktiven Zustand zu bringen (Konditionierung). Bei den PVC-Membranelektroden können Vergiftungen ebenfalls vorkommen. Eine Nitratelektrode dürfte eine längere Aufbewahrung in einer Chloridlösung nicht sehr lange überstehen, weil dann das Nitrat in der Membran gegen Chlorid ausgetauscht wird. Man kann zwar noch versuchen, das Chlorid durch Aufbewahrung der Elektrode in einer Nitratlösung zu entfernen, der Erfolg dürfte aber sehr unsicher sein.

6.2 Reinigung von Elektroden

Bei Festkörperelektroden ist die einfachste Reinigung das Abwischen der Elektrode mit einem feuchten Papiertuch. Das Papier sollte möglichst weich sein, um eine Riefenbildung auf der Membran auszuschließen. Wenn dies keinen Erfolg bringt, kann das Papier mit Spiritus befeuchtet werden. Andere organische Lösungsmittel wie z. B. Aceton sind abzulehnen, weil vorhandene Klebstellen gelöst werden könnten. In einigen Fällen stellt die Aufbewahrung der Elektrode in verdünnten Säuren eine Alternative dar. Als letzte Möglichkeit bieten sich die schon erwähnten Schleiffolien mit anschließender Konditionierung an.

Verunreinigungen auf der Natriumelektrode (Glaselektrode) können mit einfachen Haushaltsreinigern und leichtes Wischen beseitigt werden. Die Reinigung von PVC-Membranelektroden kann wegen ihres speziellen Aufbaus nur durch Spülen in deionisiertem Wasser erfolgen.

6.3 Lagerung von Elektroden

Zur kurzzeitigen Lagerung aller Elektroden eignen sich die entsprechenden verdünnten Standardlösungen. Die längerfristige Lagerung von Festkörperelektroden ist im trockenen Zustand möglich. Die Elektrode wird mit deionisiertem Wasser abgespült, vorsichtig mit weichem Papier trockengewischt und mit einer Schutzkappe versehen. Die Natriumelektrode braucht nur mit Wasser abgespült zu werden. Die Schutzkappe enthält aber eine 5,8 g/l Natriumchloridlösung, damit die Membran auf keinen Fall austrocknen kann.

Ebenso darf die Membran der pH-Elektroden der gassensitiven Elektroden nicht austrocknen. Man verwende als Füllung der Schutzkappe bei der Ammoniak-elektrode eine 0,1 mol/l Ammoniumchloridlösung.

Die PVC-Membranelektroden können ebenfalls trocken gelagert werden. Man schraubt die Messköpfe vom Schaft, und verwende zur Lagerung die dafür vorgesehenen kleinen Glasfläschchen.

6.4 Störungen beim Messen und Kalibrieren

Beim Messen und Kalibrieren treten manchmal Störungen auf, die ganz unterschiedliche Ursachen haben können. Zwar ermitteln moderne Messgeräte häufig auftretende Störungen, und warnen den Anwender mit einer Störungsmeldung auf dem Display, jedoch können auf diesem Wege nicht alle Störungen erfasst werden. Hier soll nun versucht werden, einige typische Störungen, wie sie jeder Anwender einmal erleben wird, aufzuzählen.

Die empfohlenen Maßnahmen sind dabei als Hilfe gedacht, durch die eine schnelle Beseitigung der Störung ermöglicht werden soll.

Zu den häufigsten Störungen zählen:

| <u>Störung</u> | <u>Ursache</u> | <u>Maßnahmen</u> |
|---|---|---|
| Die Anzeigewerte springen unregelmäßig hin und her oder es wird Overflow angezeigt. | Wahrscheinlich ist der elektrische Messkreis nicht geschlossen. | Überprüfen, ob: Mess- und Bezugselektrode richtig angeschlossen sind. ein Kabelbruch vorliegt. die Schutzkappen von den Elektroden entfernt sind. die Elektroden sich in der Messlösung befinden. die Bezugselektrode befüllt ist. |
| Der Anzeigewert ist konstant und unabhängig von der Konzentration der Messlösung | Es liegt ein Kurzschluss vor | Überprüfen, ob: der Messelektrodenstecker sauber und trocken ist. ein Kabelbruch vorliegt. die ionenselektive Membran undicht ist (Fluoridelektrode) der Messkopf einer Matrixelektrode dicht aufgeschraubt ist. |
| Pendelnde Anzeigewerte | Rührer stört den Messkreis | Rührer abschalten. Bleiben dann die Werte ruhig, Rührer gegen einen mit einem schwächeren Magnetfeld austauschen. |
| Driftende oder sich nur langsam einstellende Anzeigewerte | Die Messelektrode ist vergiftet und sehr träge | Membran reinigen, eventuell polieren. Hilft dies nicht, Messelektrode austauschen. |
| | Die Messung erfolgt bei sehr kleinen Konzentrationen | Keine Maßnahmen notwendig. Das Verhalten ist bei kleinen Konzentrationen normal. |

| <u>Störung</u> | <u>Ursache</u> | <u>Maßnahmen</u> |
|--|---|---|
| | Der Rührer erwärmt die Messlösung. | Besseren Rührer oder Isolierplatte verwenden. |
| | Die Laborluft erwärmt die Messlösung. | Keine Lösungen aus dem Kühlschranks verwenden. Messlösungen temperieren. |
| Die Kennlinie ist deutlich zu der in der Betriebsanleitung dargestellten parallel verschoben | Konzentration des Innenelektrolyten des Ableitsystems einer Elektrode hat sich verändert | Innenelektrolyt der Bezugselektrode überprüfen. Hat sich der Innenelektrolyt der Messelektrode verändert, Elektrode austauschen. |
| Der Zahlenwert der Steilheit liegt unter 54 mV bzw. 25 mV | Messung im nichtlinearen Teil der Kennlinie | Keine Maßnahmen notwendig. Das Verhalten ist normal. |
| | Die Kalibrierlösung ist mit dem Mession verunreinigt. Die angesetzten Konzentrationen stimmen nicht. | Herausfinden, wie die Verunreinigung in die Kalibrierlösung kommt und Maßnahmen dagegen ergreifen. |
| | Die Kalibrierlösungen haben nicht die richtige Konzentration. | Berechnungsfehler aufdecken und vermeiden. |
| | Messkette ist gealtert oder vergiftet. | Man kann die Elektrode noch reinigen oder polieren. Hilft dies nichts, Elektrode austauschen |

6.5 Messbereiche

Die folgenden Tabellen bringen einen Überblick über die Messbereiche der bei WTW erhältlichen ionenselektiven Elektroden. Hierbei ist zu beachten, dass die untere Messbereichsgrenze sich in der Regel schon im nichtlinearen Bereich der Kennlinie befindet, wo die ionenselektive Elektrode nicht mehr ihre volle Elektrodensteilheit hat. Dies muß beim Kalibrieren berücksichtigt werden, um Messfehler möglichst klein zu halten. Überschreitet die zu untersuchende Lösung die obere Messbereichsgrenze, dann ist dieser Umstand nicht besonders problematisch, denn eine Lösung mit hoher Konzentration kann immer durch Verdünnen in eine mit niedrigerer Konzentration überführt werden, so dass sie sich im angegebenen Messbereich befindet.

Festkörperelektroden

| Art (Ion) | Modell | Messbereich |
|----------------------------------|-------------------|---|
| Blei (Pb²⁺) | Pb 500 und Pb 501 | 10 ⁻⁶10 ⁻¹ mol/l, 0,2.....20700 mg/l |
| Bromid (Br⁻) | Br 500 und Br 501 | 5 x 10 ⁻⁶1 mol/l 0,4.....79900 mg/l |
| Cadmium (Cd²⁺) | Cd 500 und Cd 501 | 10 ⁻⁷10 ⁻¹ mol/l 0,01....11200 mg/l |
| Chlorid (Cl⁻) | Cl 500 und Cl 501 | 5 x 10 ⁻⁵1 mol/l 1,8..... 35500 mg/l |
| Cyanid (CN⁻) | CN 500 und CN 501 | 8 x 10 ⁻⁶ ..10 ⁻² mol/l 0,2..... 260 mg/l |
| Fluorid (F⁻) | F 500 und F 501 | 10 ⁻⁶ ...gesätt. mol/l 0,02....gesätt. mg/l |
| Jodid (J⁻) | I 500 und I 501 | 5 x 10 ⁻⁸1 mol/l 0,006...127000 mg/l |
| Kupfer (Cu²⁺) | Cu 500 und Cu 501 | 10 ⁻⁸10 ⁻¹ mol/l 0,0006..6400 mg/l |
| Natrium (Na⁺) | pNa 205-1000-S7 | 2 x 10 ⁻⁶1 mol/l 0,05.....23000mg/l |
| Silber (Ag⁺) | Ag 500 und Ag 501 | 10 ⁻⁷1 mol/l 0,01..108000 mg/l |
| Sulfid (S²⁻) | Ag 500 und Ag 501 | 10 ⁻⁷1 mol/l 0,003..32000 mg/l |

PVC-Membranelektroden (Matrixelektroden)

| Art (Ion) | Modell | Messbereich |
|---------------------------------|-------------------|---|
| Calcium (Ca^{2+}) | Ca 500 und Ca 501 | 5×10^{-7}1 mol/l 0,02...40000 mg/l |
| Fluoroborat (BF_4^-) | BF 500 | 7×10^{-6}1 mol/l 0,6.....86800 mg/l |
| Kalium (K^+) | K 500 und K 501 | 10^{-6}1 mol/l 0,04....39000 mg/l |
| Nitrat (NO_3^-) | NO 500 und NO 501 | 7×10^{-6}1 mol/l 0,4.....62000 mg/l |

7 Literaturverzeichnis

1. Cammann K.
Das Arbeiten mit ionenselektiven Elektroden
Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1977)
2. Honold F., Honold B.
Ionenselektive Elektroden
Birkhäuser Verlag, Basel, Boston, Berlin (1991)
3. Degner R., Heilbock J.
Fibel zur ionenselektiven Meßtechnik
Selbstverlag, Wissenschaftlich-Technische Werkstätten GmbH & Co.KG
D-82362 Weilheim i. OB (1986)

8 Anhang: Stör-Ionen

Welche Ionen stören?

Bleielektrode

Kupfer-, Quecksilber- und Silberionen vergiften die Membran und müssen abwesend sein.

Übersteigt die Konzentration von Eisen- und Cadmiumionen die des Bleis, dann vergiften auch diese Ionen die Membran.

Bromidelektrode

Es stören Reduktionsmittel.

10 % Fehler treten auf bei einem Konzentrationsverhältnis Störion/Meßion:

| | | | | | |
|----------------------|-----------------|-----------------|---|----------------------|----------------------|
| OH ⁻ | Cl ⁻ | NH ₃ | S ₂ O ₃ ²⁻ | J ⁻ | CN ⁻ |
| 3 x 10 ⁴ | 400 | 2 | 20 | 2 x 10 ⁻⁴ | 8 x 10 ⁻⁵ |
| S ²⁻ | | | | | |
| 1 x 10 ⁻⁶ | | | | | |

Cadmiumelektrode

Kupfer-, Quecksilber- und Silberionen vergiften die Membran und müssen abwesend sein.

Blei- und Eisenionen stören nur dann, wenn ihre Konzentration größer als die des Cadmiums ist.

Chloridelektrode

10 % Fehler treten auf bei einem Konzentrationsverhältnis Störion/Meßion:

| | | | | | |
|----------------------|------------------------|---|----------------------|----------------------|----------------------|
| OH ⁻ | NH ₃ | S ₂ O ₃ ²⁻ | Br ⁻ | S ²⁻ | J ⁻ |
| 80 | 1,2 x 10 ⁻¹ | 1 x 10 ⁻² | 3 x 10 ⁻³ | 1 x 10 ⁻⁶ | 5 x 10 ⁻⁷ |
| CN ⁻ | | | | | |
| 2 x 10 ⁻⁷ | | | | | |

Cyanidelektrode

Es stören Komplexe mit Ni²⁺, Cd²⁺ und Cu²⁺, ebenso starke Reduktionsmittel.

10 % Fehler treten auf bei einem Konzentrationsverhältnis Störion/Meßion:

| | | | |
|---------------------|---------------------|----------------|--------------------|
| Cl ⁻ | Br ⁻ | J ⁻ | S ²⁻ |
| 1 x 10 ⁶ | 5 x 10 ³ | 0,1 | muß abwesend sein. |

Fluoridelektrode

Es stören zu kleine pH-Werte durch Bildung von Fluorwasserstoff und zu hohe durch Bildung von Lanthanhydroxid auf der Membran. Außerdem stört die Anwesenheit von Ionen, die mit Fluorid Komplexe eingehen wie Fe^{3+} , Al^{3+} , Si^{4+} u.a.m. Alle diese Störungen lassen durch die Verwendung von TISAB vermeiden. Die TISAB-Lösungen stellen in der Probe einen optimalen pH-Wert ein und komplexieren die Störionen mit einem Komplexmittel, das stärker als Fluorid ist. Das gebundene Fluorid der Komplexe wird in Freiheit gesetzt.

Jodidelektrode

Es stören Wismut Bi^{3+} , Cadmium Cd^{2+} und Blei Pb^{2+} durch Bildung von Komplexen ebenso wie starke Reduktionsmittel.

10 % Fehler treten auf bei einem Konzentrationsverhältnis Störion/Meßion:

| | | | | |
|-----------------|-----------------------------|-----------------|---------------|-----------------|
| Cl^- | $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ | Br^- | CN^- | S^{2-} |
| 1×10^6 | 1×10^5 | 5×10^3 | 0,4 | $<10^{-6}$ |

Quecksilber muß abwesend sein.

Kupferelektrode

Komplexe mit Acetat, Citrat, Ammoniak, Aminosäuren, EDTA u.a.m. stören die Kupferbestimmung.

Quecksilber- und Silberionen vergiften die Membran.

Keine Störungen treten auf bei Einhaltung folgender Bedingungen:

$$\text{Cu}^{2+} \times \text{Cl}^-^2 < 1,6 \times 10^{-6}$$

$$\text{Cu}^{2+} \times \text{Br}^-^2 < 1,3 \times 10^{-12}$$

$$\text{Fe}^{3+} < 0,1 \text{ Cu}^{2+}$$

Der Kupfersulfid/Silbersulfid-Preßling ist in Bezug auf die Potentialeinstellung lichtempfindlich.

Silber-Sulfidelektrode

Es stören Quecksilberionen und Proteine. Die Störung durch Proteine kann vermieden werden durch Ansäuern der Probe mit Salpetersäure; pH 2-3. Die Gegenwart von Wasserstoffperoxid führt zur Oxidation der Membran. Die Bestimmung von Sulfid ist nur in alkalischer Lösung möglich, weil sonst Das Sulfid überwiegend als HS^- und H_2S vorliegt. Leider wird im Alkalischen das Sulfid sehr schnell durch Luftsauerstoff oxidiert. Um dies zu verhindern gebe man zu den Meßlösungen 50% SAOB II-Lösung hinzu.

Herstellung der SAOB II-Lösung

600 ml deionisiertes Wasser, 200 ml 10 mol/l Natronlauge, 35 g Ascorbinsäure und 67 g EDTA in einen 1 Liter-Meßkolben geben. Wenn alles gelöst ist, Kolben bis zur Eichmarke mit deionisiertem Wasser füllen und mischen.

Calciumelektrode

10 % Fehler treten auf bei einem Konzentrationsverhältnis Störion/Meßion:

| | | | | | |
|--------------------------|-------------------------------------|--------------------------|--------------------------|------------------------|------------------------|
| Pb ²⁺ 0,01 | Hg ²⁺ 4 | H ⁺ 4 | Sr ²⁺ 6 | Fe ²⁺ 20 | Cu ²⁺ 40 |
| Ni ²⁺ 50 | NH ₄ ⁺ 200 | Na ⁺ 200 | Tris ⁺ 300 | Li ⁺ 300 | K ⁺ 400 |
| Ba ²⁺ 700 | Zn ²⁺ 1000 | Mg ²⁺ 1000 | | | |

Fluorboratelektrode

10 % Fehler treten auf bei einem Konzentrationsverhältnis Störion/Meßion:

| | | | | | |
|---|--|---|---|---|--|
| ClO ₄ ⁻ (d) 5 x 10 ⁻⁴ | J ⁻ (b) 5 x 10 ⁻³ | ClO ₃ ⁻ (d) 5 x 10 ⁻² | CN ⁻ (b) 5 x 10 ⁻¹ | Br ⁻ (b) 1 | NO ₂ ⁻ (c) 1 |
| NO ₃ ⁻ (d) 5 | HCO ₃ ⁻ (a) 30 | CO ₃ ²⁻ (a) 30 | Cl ⁻ (b) 50 | H ₂ PO ₄ ⁻ (b) 80 | HPO ₄ ²⁻ (b) 80 |
| PO ₄ ³⁻ (b) 80 | OAC ⁻ (e) 200 | F ⁻ (d) 600 | SO ₄ ²⁻ (b) 1000 | | |

Die Buchstaben a-e kennzeichnen die Gegenmaßnahmen, die möglich sind, um den Einfluß der Störionen auszuschalten.

- Carbonate und Hydrogencarbonate können durch Ansäuern der Probe beseitigt werden.
- Zugabe von 0,5 g Silbersulfat auf 100 ml Probe führt zur Ausfällung des Störions.
- Nitrite werden durch Zugabe von 0,3 g Amidosulfonsäure auf 100 ml Probe beseitigt.
- Diese Anionen können mit einfachen Maßnahmen nicht beseitigt werden.
- Carbonsäuren lassen sich ausfällen durch Verwendung einer 1-molaren Aluminium-ISA-Lösung anstelle einer ISA-Lösung aus Ammoniumsulfat.

Die Kalibrierstandards müssen ebenso wie die Proben behandelt werden.

Kaliumelektrode

10 % Fehler treten auf bei einem Konzentrationsverhältnis Störion/Meßion:

| | | | | | |
|-------------------------|-----------------------------------|----------------------|----------------------|-------------------------|---------------------------|
| Cs ⁺ 0,3 | NH ₄ ⁺ 6 | Tl ⁺ 6 | H ⁺ 10 | Ag ⁺ 1000 | Tris ⁺ 1000 |
| Li ⁺ 2000 | Na ⁺ 2000 | | | | |

Nitratelektrode

10 % Fehler treten auf bei einem Konzentrationsverhältnis Störion/Meßion:

| | | | | | |
|----------------------------|------------------------|--------------------------|----------------------------|---------------------------------|---------------------------|
| ClO_4^+ 0,0001 | J^- 0,005 | ClO_3^- 0,05 | CN^- 0,1 | Br^- 0,7 | NO_2^- 0,7 |
| HS^- 1 | HCO_3^- 10 | CO_3^- 20 | Cl^- 30 | H_2PO_4^- 50 | HPO_4^{2-} 50 |
| PO_4^{3-} 50 | OAC^- 200 | F^- 600 | SO_4^{2-} 1000 | | |

Natriumelektrode

1 % Fehler tritt auf bei einem Konzentrationsverhältnis Störion/Meßion:

| | | | |
|------------------------------------|--------------------|-------------------|-----------------------|
| H^+ 1×10^{-3} | Li^+ 1 | K^+ 5 | NH_4^+ 20 |
|------------------------------------|--------------------|-------------------|-----------------------|

Silberionen dürfen nicht anwesend sein.

Ammoniaklektrode

Es stören nur flüchtige Amine.