

Grundlagen der potentiometrischen pH- und Redox-Messtechnik.

### Allgemeines

Die zuverlässige Messung und Regelung des pH- und Redox-Wertes ist mit die wichtigste Größe in der Verfahrenstechnik und Wasseraufbereitung.

Die Definition des pH-Wertes ist im DIN-Blatt 19260 definiert:

$$\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+}$$

Dabei ist  $a_{\text{H}^+}$  die Wasserstoffionen-Aktivität der Messlösung. Der pH-Wert ist definiert als der negative dekadische Logarithmus der Wasserstoffionen-Aktivität. Wenn die  $\text{H}^+$  Ionenkonzentration sich um eine Zehnerpotenz ändert, ändert sich der pH-Wert um eine Einheit.

Die praktische pH-Skala wird auf standardisierte Pufferlösungen bezogen, deren Zusammensetzung genau angegeben ist und denen bestimmte pH-Werte zugeordnet sind.

In der Praxis wird der pH-Wert auf potentiometrischem Wege durch Verwendung von Glaselektrode gemessen. Der hierbei gemessene Wert ergibt sich zu

$$\text{pH} = \text{pH}_s - \frac{U - U_s}{U_N}$$

Dabei ist  $\text{pH}_s$  der pH-Wert der Standard-Pufferlösung.  $U_s$  ist das Potential, wenn die Messelektrode in die Standard-Pufferlösung taucht und  $U$  das Potential, wenn die Messelektrode in die zu untersuchende Lösung taucht.  $U_N$  ist die theoretische Elektrodensteilheit, auch Nernst-Spannung genannt.

Es ist:

$$U_N = \frac{R \cdot T}{F} \ln 10$$

$T$  = abs. Temperatur ( $T = 273,15 \text{ K}$ )

$R$  = Gaskonstante ( $8,31349 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ )

$F$  = Faraday-Konstante ( $9,648456 \cdot 10^4 \text{ Mol}^{-1}$ )

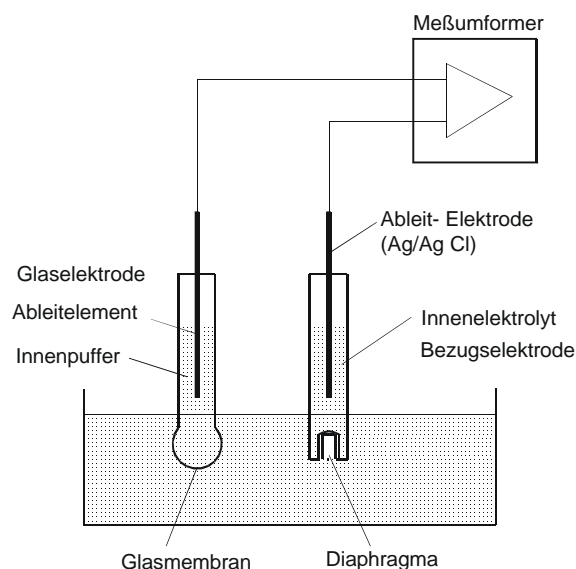
In der nachfolgenden Tabelle ist die Temperaturabhängigkeit der Elektrodensteilheit wiedergegeben.

Temperaturabhängigkeit der Nernstspannung.

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

### Die pH-Messeinrichtung

Die pH-Messeinrichtung zur Bestimmung des pH-Wertes auf potentiometrischem Wege besteht aus einer Glaselektrode, der Bezugselektrode und dem Messumformer.



### Die Glaselektrode

Die pH-Glaselektrode entwickelt auf der Innenseite ihrer Glasmembran eine Quellschicht. Diese Quellschicht steht mit einer bestimmten Pufferlösung (Innenpuffer) in Kontakt. Da die Glaselektrode einen Innenpuffer mit konstantem pH-Wert aufweist, ist während der Messung das Potential an der Innenseite konstant. Wenn eine pH-Glaselektrode in eine wässrige Lösung getaucht wird, entwickelt sich auch außen auf der empfindlichen Glasmembran eine Quellschicht. Je nach Beschaffenheit der Messflüssigkeit diffundieren die  $\text{H}^+$ -Ionen entweder aus dieser Quellschicht heraus oder in diese hinein. Handelt es sich um eine alkalische Lösung so diffundieren die  $\text{H}^+$ -Ionen hinaus und es entsteht an der Außenseite der Quellschicht eine negative Spannung. Das Gesamtpotential der Membran ergibt sich also aus der Differenz der inneren und der äußeren Ladung.

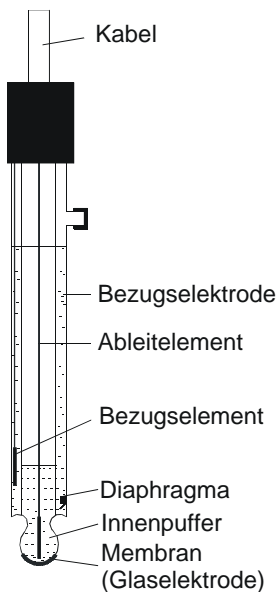
### Die Bezugs elektrode

Die Bezugs elektrode hat die Aufgabe, ein konstantes Vergleichs- oder Ableitpotential zur Messelektrode herzustellen. Die Bezugs elektrode besteht aus einem Bezugselement, welches ebenfalls in einen definierten Elektrolyten eingetaucht ist. Dieser Elektrolyt muss mit der Messflüssigkeit in Berührung stehen. Dieser Kontakt wird meist durch ein poröses Keramikdiafragma hergestellt. Als Bezugssystem wird meistens Silber/Silberchlorid verwendet.

Das Potential des Bezugssystems wird durch den Bezugselektrolyten und das Bezugselement bestimmt. Es ist wichtig, dass der Bezugselektrolyt eine hohe und eine konstante Ionenkonzentration aufweist um einen geringen elektrischen Widerstand und ein konstantes Potential zu gewährleisten.

### Einstabmesskette

Glaselektrode und Bezugs elektrode sind jeweils in eigenen Schäften bzw. in einen gemeinsamen Schaft eingebaut. Sind beide Elektroden in einem gemeinsamen Schaft eingebaut spricht man von einer Einstabmesskette.



### System der pH-Messung

Zuverlässige Werte bei der pH-Messung können nur dann erzielt werden, wenn neben der Auswahl der richtigen Elektroden auch entsprechende Reagenzien zur Kalibrierung und zur Überprüfung bereitstehen.

Eine pH-Elektrode wird gekennzeichnet durch ihren Nullpunkt und durch ihre Steilheit. Das Ansprechen der pH-Elektrode wird bestimmt durch die **Nernstsche Gleichung**.

Werden Wasserstoffionen gemessen, so hat der Steilheitsfaktor bei 25° C einen Wert von 59,16 mV. Dieser Wert ist der *Ideale Steilheitswert*. Es folgt daraus, dass bei einer Veränderung um eine pH-Einheit sich die Spannung an der Glaselektrode um 59,16 mV ändert.

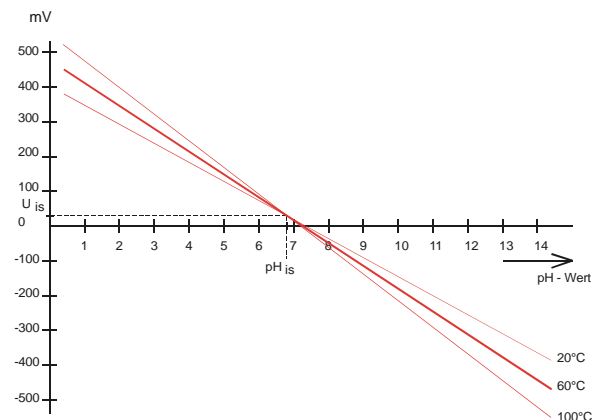
Wenn die Steilheit der pH-Elektrode unter 50 mV/pH-Einheit sinkt oder die Abweichung beim Nullpunkt  $\pm 30$  mV übersteigt kann zur Sicherstellung genauer pH-Wert Messungen ein gründliches Reinigen oder ein Wechsel der pH-Elektrode notwendig werden.

Der gemeinsame Schnittpunkt der temperaturabhängigen Steilheitsgeraden wird als Isothermenschnittpunkt bezeichnet. Seine zugehörigen Koordinaten auf der pH-Achse bzw. mV-Achse sind  $pH_{is}$  bzw.  $U_{is}$ .

Das Potential einer Elektrodenmesskette für den beliebigen pH-Wert pH x beträgt:

$$dU / U = (pH_{is} - pH_x) + U_{is} dpH$$

Bei symmetrischen Messketten ist der Kettennullpunkt mit dem Isothermenschnittpunkt weitgehend identisch.



In der industriellen pH-Meßtechnik werden in überwiegendem Maße pH-Einstabmessketten eingesetzt.

Häufige Fehler bei der industriellen pH-Messung sind auf Bezugs elektroden-Fehler zurückzuführen. Störungen am Diaphragma können durch Verschmutzung entstehen, dadurch kann der Elektrolytkontakt zur Messlösung teilweise oder ganz unterbrochen werden. Abhilfen sind chemische oder mechanische Reinigung.

## Redox-Potential-Messung

Alle elektrochemischen Vorgänge, die auf chemischen Reaktionen beruhen, lassen sich auf eine Oxidation oder Reduktion zurückführen. Oxidierend wirkende Stoffe nehmen Elektroden auf, reduzierend wirkende Stoffe geben Elektroden ab, und zwar jeweils solange, bis sich ein Gleichgewicht einstellt. Die Oxidation oder Reduktion eines Systems kann nur dann stattfinden, wenn gleichzeitig ein anderes System durch Reduktion oder Oxidation auf Kosten des ersteren umgewandelt wird.

Mit Hilfe der pH-Wertmessung können Angaben gemacht werden ob ein System „sauer“ „basisch“ oder neutral ist. In ähnliche Weise können durch die Redoxspannung Aussagen gemacht werden ob das System „oxidierend“ oder „reduzierend“ wirkt.

Die Redoxspannung kann mit einer Redoxelektrode gemessen werden. Diese Redoxelektrode kann selbst Elektroden aufnehmen oder abgeben. Geeignet sind aus diesem Grund Metalle soweit sich diese in der Messlösung chemisch nicht umsetzen.

Taucht nun in eine Lösung, die gleichzeitig Ionen in oxidiert und reduzierter Form enthält, eine nicht-angreifbare Elektrode ein, dann nimmt diese ein Potential an, das vom Verhältnis der Ionen-Aktivitäten zueinander abhängt.

Die praktisch stromlose Bestimmung der Spannung verändert die chemische Zusammensetzung der Messlösung unwesentlich und verhindert unerwünschte Polarisationserscheinungen an der Redoxelektrode. Während der Bildung der Redoxspannung fließen Elektroden von der Redoxelektrode zum Redoxsystem oder umgekehrt. Als Folge der Ladungstrennung baut sich an der Metalloberfläche eine Spannung auf, die dem Elektrodentransport entgegenwirkt. Im Gleichgewichtszustand heben sich die elektrochemische Kraft (Spannung) und die chemische Kraft (Oxidationskraft oder Reduktionskraft) auf. Aus diesem Grund wird die Messlösung mit zunehmender Oxidationsstärke positiver.

Bei jeder potentiometrischen Messung ist eine Bezugs elektrode notwendig. Die Bezugs elektroden der REDOX-Messkette unterscheidet sich nicht von der Bezugs elektrode der pH-Messkette.

Bei einer potentiometrischen Messung ist nur die Kettenspannung zwischen der Bezugs elektrode und der Redoxelektrode messbar. Um relevante Aussagen machen zu können benötigt man eine standardisierte Bezugs elektrode auf die alle Messungen bezogen werden.

Die Nernst-Gleichung für die Redoxspannung basiert auf thermodynamische Gesetze. Die Oxidationskraft und die Reduktionskraft einer Lösung steht in einem direkten Zusammenhang mit der Redoxspannung

### Beispiele:

- Die Abtötungsgeschwindigkeit der Coli-Bakterien in Schwimmbädern wird durch die Größe der Redoxspannung bestimmt.
- Die Steuerung und Regelung der Entgiftung von cyanidischem, chromathaltigem oder nitrithaltigem Abwasser.

### Redox-Meßketten

Im industriellen Anwendungsbereich werden als Elektrodenmaterialien Gold oder Platin angewendet. Bei stark oxidierenden Lösungen wird vorzugsweise Gold verwendet, bei oxidierenden Lösungen, die Chlorid enthalten und bei Reduktionsvorgängen wird Platin verwendet. Als Bezugssystem wird vorzugsweise die Silber/Silberchlorid-Bezugs elektrode verwendet.

Bei Platinelektroden findet in stark oxidierenden Lösungen eine Sauerstoffbindung auf der Elektrodenoberfläche und in oxidierenden Lösungen eine Bindung von Wasserstoff auf der Elektrodenoberfläche statt. Die Folge sind träge und langsame Einstellzeiten der Elektrodenmesskette. Abhilfe gegen solche Passivierungen sind eine elektrochemische „Hilfsstromelektrodenreinigung“ oder der Einsatz von selbsttätig mechanisch gereinigten Elektroden.

Da in der Potentialbildung der Redoxspannung auch die  $H^+$ -Ionen miteingehen, ergibt sich zwangsläufig, dass das gemessene Redox-Potential vom pH-Wert einer Lösung abhängig ist. Aus diesem Grund muss zur Messung des Redox-Potentials der pH-Wert konstant gehalten werden.

### Der Messumformer

Der Messumformer muss in der Lage sein, das von der Elektrodenmesskette angebotene pH-Wert-abhängige Elektrodenpotential weitestgehend leistungslos zu messen, d.h. einen sehr hohen Eingangswiderstand besitzen. Dieser ist in DIN 19265 festgelegt auf minimal  $5 \times 10^{11}$  Ohm. Außerdem besitzen pH-Messumformer Einstellmöglichkeiten zum Angleichen des Messumformers an die individuellen Eigenschaften einer Messkette, d.h. Steilheitsanpassung und Nullpunktanpassung.

Moderne pH-Messumformer besitzen eine Möglichkeit zur Kompensation der temperaturabhängigen Messkettenspannung. Entweder besteht eine Einstellmöglichkeit der Messguttemperatur am Messumformer oder es besteht eine automatische Kompensationsmöglichkeit, wobei mittels eines Platin-Widerstand-Thermometers die Messguttemperatur erfasst und dem Messverstärker zugeführt wird.

Als Messumformer zum Messen des REDOX-Potentials werden pH-Messumformer mit entsprechend angepasstem Messbereich eingesetzt, d.h. das Redox-Potential wird wie das pH-Elektrodenpotential im stromlosen Zustand gemessen.

Hohe Anforderungen sind an die Isolation der Verbindungsleitungen zwischen Einstabmessketten und Messumformer zu stellen. Aufgrund der Hochohmigkeit des Messkreises müssen gegen elektrische Störsignale besondere Maßnahmen getroffen werden, d.h. die Messleitungen müssen geschirmt sein, außerdem muss eine hochohmige Isolation der Messleitung gegen Erde bestehen.