

Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg

Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik

Institut für Mikro- und Sensorsysteme (IMOS)

Fakultät für Verfahrens- und Systemtechnik

Chemisches Institut



Laborpraktikum

Sensorik

Versuch

pH-Wertsensoren

Fakultät für Verfahrens- und Systemtechnik, Chemisches Institut

S 5

Institut für Mikro- und Sensorsysteme
Lehrstuhl Meßtechnik/Sensorik
Prof. Dr. rer. nat. habil. P. Hauptmann

Chemisches Institut
Prof. Dr. rer. nat. habil. H. Weiß

Postfach 4120
39016 Magdeburg
Tel.: (0391) 67 18309

Tel.: (0391) 67 18416

Inhaltsverzeichnis

1. Versuchsziel	3
2. Grundlagen der pH-Meßtechnik.....	3
2.1. Zur Bedeutung und Definition des pH-Wertes.....	3
2.2. Meßmethoden zur Ermittlung des pH-Wertes.....	5
2.3. Elektrometrische pH-Messung.....	5
2.3.1. Elektrochemische Grundlagen.....	5
2.3.2. Die Meßelektroden	7
2.3.3. Die Bezugselektroden.....	8
2.3.4. Die Messung des pH-Wertes mit der Glaselektrode	9
3. Aufgabenstellung.....	10
Literatur	11

Betreuer: Dipl.-Ing. (FH) Kirsten Berndt
 (Raum 16/ 029, Tel.: 67 11961)
Stand vom 11. April 2005

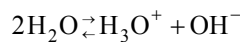
1. Versuchsziel

Der Laborversuch pH-Wertsensoren findet am Chemischen Institut der Fakultät für Naturwissenschaften der Otto-von-Guericke-Universität statt. Er hat das Ziel, unter Nutzung der experimentellen Voraussetzungen eines chemischen Laboratoriums Grundlagenkenntnissen zur Theorie und Praxis der pH-Meßtechnik zu vermitteln. Weiterhin bietet der Praktikumsversuch die Möglichkeit, die Arbeits- und Verhaltensweisen innerhalb eines chemischen Labors zu vermitteln. Aus diesem Grund erfolgt zu der Praktikumseinweisung „Sensorik/Prozeßmeßtechnik“ noch eine Belehrung zum Verhalten in einem „Chemischen Laboratorium“ durch den verantwortlichen Praktikumsbetreuer.

2. Grundlagen der pH-Meßtechnik

2.1 Zur Bedeutung und Definition des pH-Wertes

Der pH-Wert ist eine der wichtigsten Meßgrößen in der Forschung und im Industriebetrieb. Die Ursache dafür liegt darin, daß infolge des Protolysegleichgewichtes des Wassers



mit dem Auftreten von Wasser zugleich auch das Auftreten seiner Ionen gegeben ist und daß diese fast in jedes chemische Reaktionsgeschehen oder fast in jeden biologischen Vorgang als Reaktionspartner oder Katalysator eingreifen. Da die Gleichgewichtskonstante der Protolyse des Wassers genau bekannt ist, ist es zur Ermittlung der beiden Ionenkonzentrationen nur erforderlich, eine derselben zu bestimmen, um auch die des Gegenions angeben zu können.

Das Massenwirkungsgesetz für dieses Gleichgewicht lautet:

$$\frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{H}_2\text{O}}^2} = K^W$$

Mit a werden die chemischen Aktivitäten der einzelnen Gleichgewichtskomponenten ausgedrückt, die bei einer gegebenen Konzentration die chemische Wirksamkeit der Komponenten darstellen.

Infolge elektrostatischer Wechselwirkungen zwischen den Ionen und Molekülen in Lösung wird nicht die jeweilige Konzentration selbst, sondern ein verminderter Teil, ihre Aktivität, wirksam. Dabei nehmen die elektrostatischen Wechselwirkungen zu mit größer werdender Konzentration; sie verringern sich in dünner werdenden Lösungen.

Das Verhältnis zwischen der Konzentration c_i einer Komponente und der zugehörigen Aktivität a_i wird quantifiziert durch den entsprechenden Aktivitätskoeffizienten f_{a_i} :

$$a_i = f_{a_i} \cdot c_i .$$

In ideal verdünnten Lösungen nimmt f_{a_i} den Wert 1 an. Es gilt $\lim_{c_i \rightarrow 0} f_{a_i} = 1$.

Aus dem Massenwirkungsansatz für die Protolyse des Wassers ergibt sich unter Berücksichtigung, daß die Aktivität des reinen Wassers bis zu mittleren Konzentrationen gleich 1 gesetzt werden kann ($a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$), für das Produkt der Ionenaktivitäten:

$$K_W = a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}.$$

Da aufgrund der Elektronenneutralität stets $a_{\text{H}_3\text{O}^+} = a_{\text{OH}^-}$ sein muß, ergibt sich für die Aktivität der Hydroniumionen (der hydratisierten H^+ -Ionen: $\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+$)

$$a_{\text{H}_3\text{O}^+} = \sqrt{K_W} = a_{\text{OH}^-}.$$

Bei einer Bezugstemperatur von 25°C gilt: $K_W = 1,103 \cdot 10^{-14} \frac{\text{mol}^2}{\text{l}^2}$.

Daraus ergibt sich eine Aktivität der Hydroniumionen: $a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cong 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$.

Sie ist gleich der OH-Aktivität.

Für wäßrige Lösungen läßt sich daraus folgernd der Säure-Basen-Charakter, bezogen auf 25°C , wie folgt festlegen:

$$a_{\text{H}_3\text{O}^+} = 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{l}} = a_{\text{OH}^-} \quad \text{neutral}$$

$$a_{\text{H}_3\text{O}^+} > 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{l}} > a_{\text{OH}^-} \quad \text{sauer}$$

$$a_{\text{H}_3\text{O}^+} < 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{l}} < a_{\text{OH}^-} \quad \text{alkalisch}$$

Da das Produkt der Aktivitäten der H_3O^+ und OH^- stets bei einer bestimmten Temperatur konstant ist, besteht zwischen den Ionen eine eindeutige funktionelle Abhängigkeit. Die Aktivität einer Ionenart genügt zur Beschreibung des Säure-Basen-Charakters.

S.P.L. S ö r e n s e n benutzte dazu den negativen Exponenten der Wasserstoffionenkonzentration und definierte als erster so den pH-Wert. C. L e w i s präziserte die Definition und bezeichnete als pH-Wert den negativen dekadischen Logarithmus des Zahlenwertes der H_3O^+ -Aktivität:

$$\text{pH} = -\log \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{\frac{\text{mol}}{\text{l}}}.$$

Die Grenzen der Gültigkeit dieser Definition liegen in einem pH-Bereich von $\text{pH}=0$ bis $\text{pH}=14$.

Führt man für die -Aktivität den pOH-Wert ein, dann folgt aus dem Produkt der Aktivitäten der H_3O^+ - und OH^- -Ionen für 25°C : $\text{pH} + \text{pOH} = 14$.

Es gilt dann in der pH-Skala von 0 bis 14

pH	=	7	=	pOH	neutral
pH	<	7	<	pOH	sauer
pH	>	7	>	pOH	alkalisch.

2.2 Meßmethoden zur Ermittlung des pH-Wertes

pH-Messungen können mittels verschiedener Methoden vorgenommen werden. Die wichtigsten sind:

- katalytische Methoden,
- kolorimetrische Methoden und
- elektrometrische Methoden.

Für die Messung in der Industrie sind die elektrometrischen Methoden infolge ihrer Genauigkeit, des geringen Zeitbedarfs und der mit der Erlangung eines elektrischen Ausgangssignals verbundenen Vorteile am geeignetsten. Für Übersichtsmessungen mit geringeren Ansprüchen an die Meßunsicherheit sind daneben auch kolorimetrische Methoden üblich, während die katalytischen Methoden im wesentlichen speziellen Prozessen bzw. Forschungsaufgaben vorbehalten sind.

2.3. Elektrometrische pH-Messung

2.3.1. Elektrochemische Grundlagen

Die elektrometrische pH-Messung beruht auf der Konzentrationsabhängigkeit von Elektrodenpotentialen. Für Redox-Vorgänge $ox + n \cdot e \rightleftharpoons red$ gilt die Nernstsche Gleichung

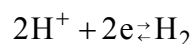
$$E = E_0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}}.$$

Die einzelnen Variablen der Gleichung bezeichnen:

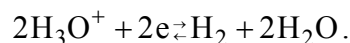
ox	oxydierter Zustand
red	reduzierter Zustand
n	Anzahl der ausgetauschten Elektronen
R	Gaskonstante ($8,31493 \text{ W} \cdot \text{s} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)
F	Faraday-Konstante ($96493 \text{ A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1}$)
T	absolute Temperatur in K.

Die Größe E stellt in der Gleichung das elektrochemische Potential der Elektrode und E_0 das Standardpotential des zugehörigen Redoxpaares dar.

Für den Fall des Wasserstoff/Wasserstoffionen-Redoxpaares nimmt die allgemeine Formulierung die Form



an und in wäßriger Lösung folgt schließlich



Die Anwendung der Nernstschen Gleichung ergibt nun

$$E = E_0 + \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \ln \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+}^2}{p_{\text{H}_2}},$$

worin p_{H_2} den Partialdruck des H_2 als proportionale Größe der bei Gasen üblichen Konzentration darstellt.

E_0 ist das sogenannte Standardpotential einer Wasserstoffelektrode, bei der p_{H_2} den auf 101,3 kPa bezogenen Wasserstoffpartialdruck von 101,3 kPa darstellt und $a_{H_3O^+} = 1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ eingehalten wird. Unter diesen Bedingungen ist $E = E_0$, das definitionsgemäß für alle Temperaturen für das Wasserstoff/Wasserstoffionen-Redoxpaar gleich Null gesetzt wird.

Unter Berücksichtigung der Definition des pH-Wertes und Umrechnung des natürlichen in den dekadischen Logarithmus sowie Einsetzen der Zahlenwerte ergibt sich für eine beliebige Aktivität $a_{H_3O^+}$ bei 25°C zum pH-Wert folgender allgemeingültiger Zusammenhang für die Wasserstoffelektrode:

$$\frac{E}{V} = -0,059 \cdot \text{pH} = -K_N \cdot \text{pH}$$

K_N stellt dabei die temperaturabhängige Nernst-Konstante dar. Die Gleichung gilt für das galvanische Halbelement $\text{Pt}/H_2(\text{g}), H_3O^+(\text{aq})$. (g=gas, aq=wässrig)

Wird die Standardwasserstoffelektrode als Bezugselektrode mit einer Wasserstoffelektrode als Meßelektrode kombiniert, so erhält man eine Anordnung für die pH-Messung, wie sie in **Bild 1** dargestellt ist. Die Wasserstoffelektroden bestehen aus einem platinieren (Pt-Mohr) Pt-Blech, das von Wasserstoff unter atmosphärischem Druck (101,3 kPa) umspült wird. Sie werden über ein Meßinstrument gegeneinandergeschaltet und mit einem Stromschlüssel (KCl-Lösung) oder Diaphragma über die Elektrolytlösungen leitend verbunden.

Da das Potential der Standardwasserstoffelektrode 0 ist ($a_{H_3O^+} = 1$; $p_{H_2} = 101,3 \text{ kPa}$), stellt die mit dem Meßinstrument gemessene Zellspannung das Potential der Wasserstoffmeßelektrode dar, das lediglich von der unbekanntes $a_{H_3O^+}$ abhängt (bei $p_{H_2} = 101,3 \text{ kPa}$).

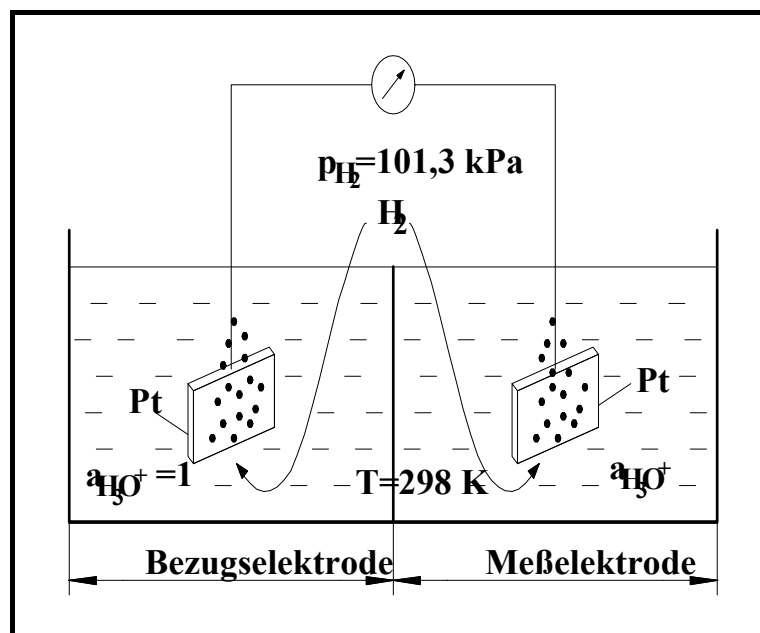


Bild 1: Schematische Darstellung der pH-Messung mit Wasserstoffelektrodenmeßkette.

Ändert sich die Aktivität der H_3O^+ -Ionen um eine Zehnerpotenz (pH-Wert um eine Einheit), dann ergibt sich eine Veränderung der Zellspannung bei 25°C um 59 mV.

2.3.2 Die Meßelektroden

Da die Wasserstoffelektrode in der betrieblichen Praxis nicht günstig zu handhaben ist, werden häufig Elektroden zur pH-Messung verwendet, die gegen Störungen unempfindlicher sind. Die wichtigste unter ihnen ist die Glaselektrode. Sie besteht aus einem dünnwandigen Glaskölbchen - meist - einer Kugel - aus "quellfähigem" Spezialglas, das, mit einer Pufferlösung bekannten pH-Wertes gefüllt, in die zu messende Lösung eintaucht und mit einer Ableitungselektrode versehen wird (**Bild 2**).

Das Meßprinzip beruht darauf, daß an Glasmembranen pH-abhängige Potentialdifferenzen auftreten. Der potentialbestimmende Schritt ist kein Redoxvorgang, wie etwa bei Wasserstoff- oder Metallelektroden, sondern ein Diffusions- bzw. Phasengrenzphänomen.

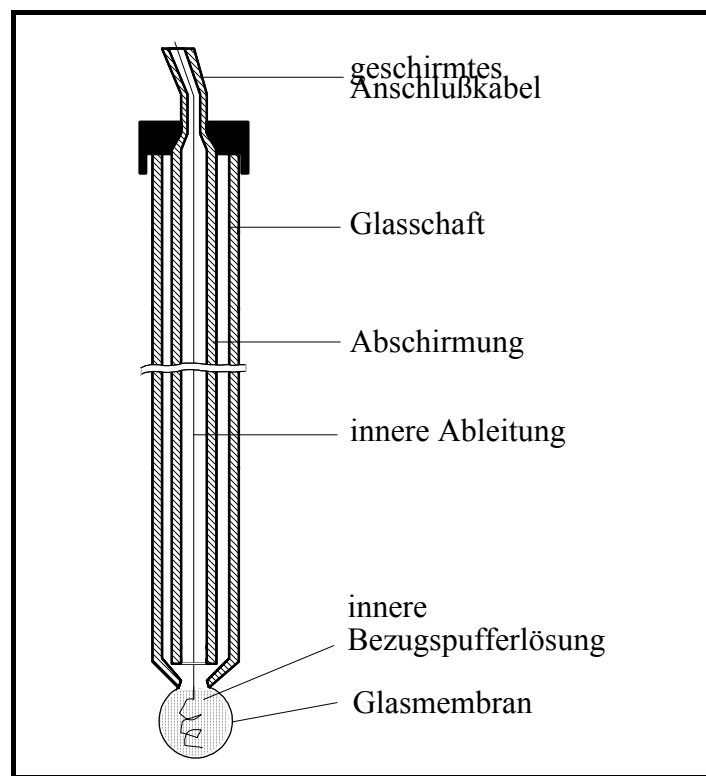


Bild 2: Schematischer Aufbau einer Glaselektrode.

Wesentlich ist auch, daß die Glaselektrode eine galvanische Kette darstellt, deren Gesamtpotential sich aus der Differenz der Potentiale beider Oberflächen gegen die angrenzenden Lösungen entsprechend ihrem pH-Wert ergibt. Unter Anwendung der Nernstschen Gleichung folgt

$$E_{\text{Glas}} = \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+, \text{außen}}}{a_{\text{H}_3\text{O}^+, \text{innen}}} = \frac{R \cdot T}{F} 2,303 \cdot (\lg a_{\text{H}_3\text{O}^+, \text{außen}} - \lg a_{\text{H}_3\text{O}^+, \text{innen}})$$

und

$$E_{\text{Glas}} = \frac{R \cdot T}{F} \cdot 2,303 \cdot (p_{\text{H,innen}} - p_{\text{H,außen}}).$$

Für 25°C gilt nach Einsetzen der Konstanten

$$E_{\text{Glas}} = 0,059 \cdot (p_{\text{H,innen}} - p_{\text{H,außen}}).$$

Wählt man für die Ableitung des inneren und äußeren Potentials gleichartige Ableitungen, z.B. gesättigte Kalomelektroden, dann tritt für den Fall, daß der pH-Wert im Innern der Elektrode gleich dem pH-Wert der äußeren Lösung ist, keine Potentialdifferenz an den Ableitelektroden auf.

Die bei ungleichen Ableitungen oder aufgrund spezieller Oberflächenerscheinungen des Glases in diesem Fall dennoch real auftretenden Potentialdifferenzen werden als Asymmetriepotential bezeichnet.

Weist die äußere Lösung einen anderen pH-Wert als der Innenpuffer auf, so entspricht die elektromotorische Kraft (E_{Glas}) der Kette dieser Differenz.

2.3.3 Die Bezugselektroden

Um Potentiale messen zu können, benötigt man Bezugselektroden. Wegen der unpraktischen Handhabung von Standardwasserstoffelektroden sind daneben günstiger einsetzbare Bezugselektroden entwickelt worden. Diese zeichnen sich durch ein gegenüber der Standardwasserstoffelektrode bekanntes und auch während der Messung konstantes Potential aus.

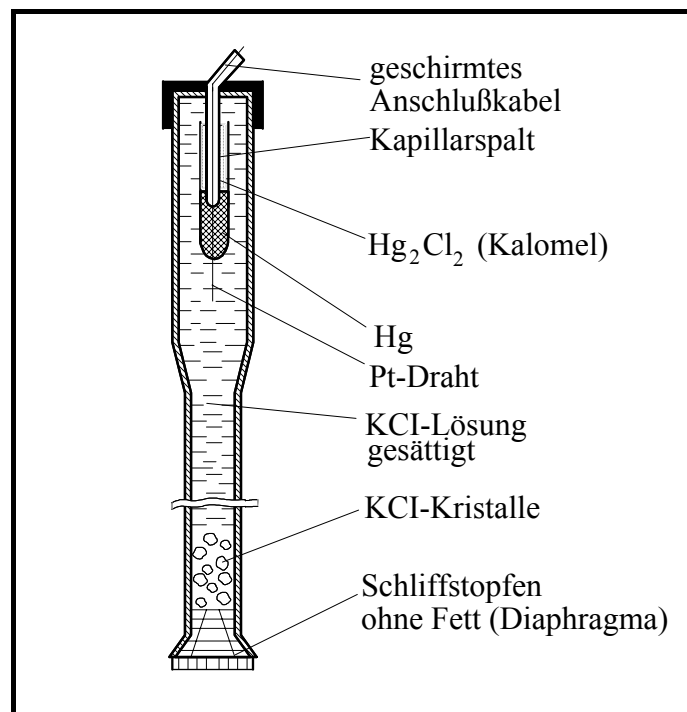


Bild 3: Schematischer Aufbau einer Kalomelektrode (KCl-gesättigt).

Als Bezugselektroden werden am häufigsten die Kalomelektrode (**Bild 3**) und die Silber-Silberchloridelektrode in der pH-Meßtechnik verwendet. Es handelt sich in beiden Fällen

um sogenannte Elektroden zweiter Art. Das Potential der Anordnungen $\text{Hg} / \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}), \text{KCl}(\text{aq})$ und $\text{Ag} / \text{AgCl}(\text{s}), \text{KCl}(\text{aq})$ wird dadurch, daß die betreffenden Metallionen als gesättigte Lösungen einer schwerlöslichen Substanz (Kalomel Hg_2Cl_2 bzw. Silberchlorid AgCl) in Kontakt mit der Metalloberfläche stehen, ausschließlich durch die Chloridionenkonzentration einer angrenzenden Kaliumchloridlösung bestimmt (Massenwirkungsgesetz). Insbesondere dann, wenn die Kaliumchloridlösung gesättigt ist, wird so eine hohe Konstanz des Potentials der Elektrode erreicht.

Zu achten ist allerdings auf eine sachgerechte Herstellung, Aufbewahrung und Handhabung der Elektroden.

2.3.4 Die Messung des pH-Wertes mit der Glaselektrode

Die Messung der Zellspannung zwischen der Ableitung der Glaselektrode und der Bezugelektrode muß im Idealfall stromlos, praktisch hochohmig erfolgen, um die Reversibilität der potentialbildenden Prozesse zu gewährleisten.

Während in der Anfangszeit der pH-Meßtechnik die Poggendorffsche Kompensationsmethode vielfach benutzt wurde, werden für diesen Zweck heute fast ausschließlich TransistorVoltmeter mit sehr hohem Eingangswiderstand (FET-Eingangsstufen mit $10^{12} \Omega$ bis $10^{14} \Omega$ Eingangswiderstand) eingesetzt. Das Schema eines Prozeß-pH-Meters ist in **Bild 4** dargestellt.

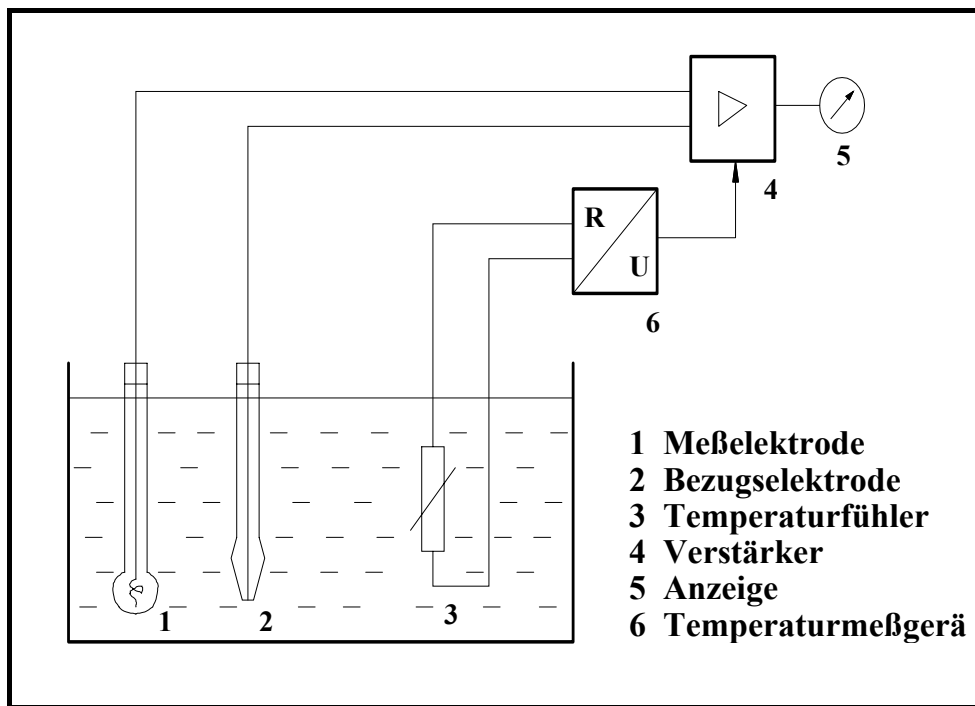


Bild 4: Schema eines Prozeß-pH-Meters.

Unabhängig vom jeweils benutzten Meßgerät sind folgende Bedienungsschritte erforderlich:

1. Einstellung der Meßtemperatur:
Hierdurch wird die Temperaturabhängigkeit der Glaskette in der Anzeige

berücksichtigt. Die ebenfalls gegebene Abhängigkeit des Potentials der Bezugselektrode wird meist vernachlässigt.

2. Kompensation eines eventuell vorhandenen Asymmetriepotentials:
Die Meßkette wird in eine Standardpufferlösung desselben pH-Wertes getaucht, den die Innenfüllung der Glaselektrode aufweist. Eine dennoch auftretende Spannung wird kompensiert.
3. Einstellung der Steilheit:
Die Meßkette wird in eine Lösung mit bekanntem pH-Wert eingetaucht, der von dem des Innenpuffers abweicht und möglichst im Bereich der zu erwartenden Meßwerte liegt. Mittels der an den Geräten vorgesehenen Einstellvorrichtung wird der Zeigerausschlag auf diesen pH-Wert sorgfältig eingestellt.

Nach Ausführung dieser Kontrollen ist das Gerät meßfähig. Moderne Geräte besitzen häufig eine automatische Temperaturkompensation, die auch Schwankungen der Temperatur der Meßlösung unmittelbar ausgleicht.

Wenn Meßgeräte Feinmeßbereiche aufweisen, ist die Kalibrierung in diesen Bereichen vorzunehmen, wenn die Klasse des Gerätes voll beansprucht wird. Eine einfache Umschaltung der im Übersichtsbereich kalibrierten Geräte auf Feinmeßbereich ist meist möglich. Die Meßunsicherheit der Messung wird aber dadurch nicht verringert.

3. Aufgabenstellung

- 3.1 Kalibrierung eines pH-Meßgerätes
Entsprechend der Bedienungsvorschrift ist ein pH-Meßgerät mittels Standardpufferlösungen zu kalibrieren.
- 3.2 Messung des pH-Wertes einer wäßrigen Lösung
- 3.3 Titration einer verdünnten Salzsäure mittels Natronlauge bekannter Konzentration
Eine zu titrierende Säure ist in ein Becherglas, das mit einem Rührer ausgestattet ist, einzupipettieren. Anschließend wird auf ca. 200 ml verdünnt, die Glaselektrodenmeßkette eingetaucht und schrittweise je 0,5 ml einer n/10 NaOH-Lösung hinzugegeben. Dabei wird ständig gerührt. Nach jeder Zugabe wird der pH-Wert am Meßgerät abgelesen.

Die Titration erfolgt, bis der pH-Sprung zwischen zwei Zugaben nicht mehr als 0,5 Einheiten beträgt.

Der Neutralisationsverlauf ist graphisch darzustellen. Der Äquivalenzpunkt der Reaktion



ist aus der Darstellung zu ermitteln und die Masse der vorgelegten Salzsäure zu bestimmen.

- 3.4 Titration von Phosphorsäure mittels Natronlauge bekannter Konzentration
Eine verdünnte Phosphorsäure ist analog Aufgabe 3.3 mittels n/10-Natronlauge zu titrieren. Die Zugaben an Lauge sollen jeweils 0,5 ml zwischen zwei Ablesungen des pH-Wertes betragen.

Der Neutralisationsverlauf ist graphisch darzustellen und zu diskutieren. Die Masse der vorgelegten Phosphorsäure ist zu errechnen.

Literatur

Schwabe, K.: pH-Meßtechnik. - VEB Verlag Technik, 4.Aufl., Berlin, 1975.

Profos, P.: Handbuch der industriellen Meßtechnik. - Vulkan-Verlag; Essen, 1987.

Autorenkollektiv: Lehrwerk Chemie, Elektrolytgleichgewichte und Elektrochemie. - VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1.Aufl., Leipzig, 1984.

Näser, K.-H.: Physikalisch-chemische Meßmethoden. - VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 2.Aufl., Leipzig, 1972.