pH-Messung in komplexen Matrices

Dr. Andreas Wundrack

Deutsche Metrohm GmbH & Co. KG

Technisches Büro Halle

Leverkusenstrasse 7

06258 Schkopau

Email: a.wundrack@metrohm.de

Metrohm Deutschland

Vortragsinhalte - Überblick

- Definition des pH-Wertes
- Geräte für die pH-Messung
  - pH-Meter
  - Titratoren
- pH-Werte messen
  - wichtige Parameter und Fehlermöglichkeiten
- Welche pH-Elektroden für meine Meßaufgabe?
- Zusammenfassung

Metrohm
Deutschland

Definition des pH-Werts

- der pH-Wert ist ein Maß für die Stärke der sauren bzw. basischen Wirkung einer wässrigen Lösung
- der pH-Wert ist der negative dekadische Logarithmus der Wasserstoffionenaktivität (genauer: Oxoniumionenaktivität)

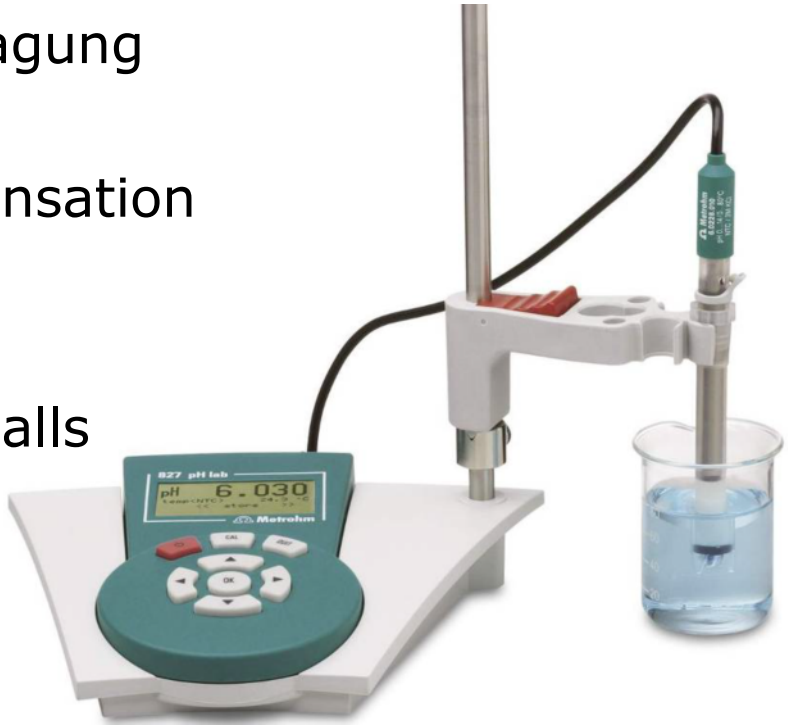
$$pH = -\log a_{H^+}$$

- die pH-Skala ist nur für rein wässrige Lösungen definiert
- Messungen in organischen Lösungsmitteln liefern keinen gültigen pH-Wert gemäß der Definition
- für die Messung des pH-Wertes in Ethanol (z.B. Bioethanol) wurde die Bezeichnung pHe-Wert eingeführt

Metrohm Deutschland

827 pH Lab – für Messungen im Labor

- Messmodi pH / mV / T
- Auflösung 0.001 pH / 0.1 mV / 0.1 °C
- Temperaturfühler NTC oder Pt 1000
- IR-Schnittstelle für Datenübertragung
- Messwertspeicher
- automatische Temperaturkompensation
- automatische Puffererkennung
- Überwachung der Steilheit
- Überwachung des Kalibrierintervalls
- großes Mehrzeilen-Display



Metrohm
Deutschland

781 / 780 pH Meter

- **Elektrodentest für pH-Elektroden**
- Messmodi pH / mV / T
- Auflösung 0.001 pH / 0.1 mV / 0.1 °C
- Temperaturfühler NTC oder Pt 1000
- serielle Schnittstelle für Datenübertragung
- Rühreranschluss
- Probenwechsleranschluss
- Messwertspeicher
- automatische Temperaturkompensation
- automatische Puffererkennung
- Überwachung der Steilheit
- Überwachung des Kalibrierintervalls
- großes Mehrzeilen-Display

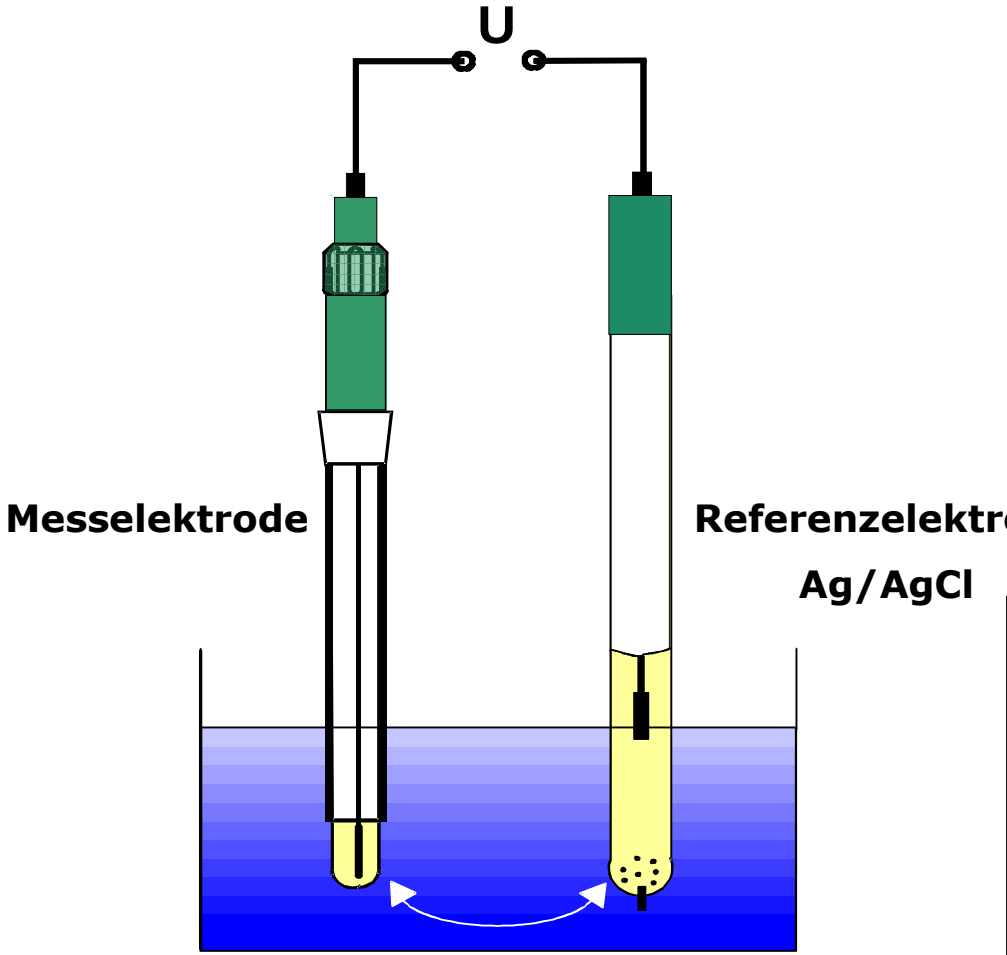
Metrohm
Deutschland

867 pH Modul

- pH- und ISE-Messungen auf höchstem Niveau
- Elektrodentest für pH-Elektroden
- FDA und GLP konformes Arbeiten
- Passwortschutz und Zugriffsrechteverwaltung
- steuerbar mit 840 Touch Control oder *tiamo*™
- frei definierbare Methodensequenzen
- Anschluss intelligenter Elektroden – *iTrodes,* sowie konventioneller Elektroden möglich
- Erweiterbar mit automatischen Dosiergeräten, wie Dosino 800 / Dosimat 805
  - Zugabe von Hilfslösungen
  - Automatische Standardaddition
- Probenwechsleranbindung möglich

Metrohm Deutschland

schematischer Aufbau einer Messkette - getrennt oder kombiniert



Nernstsches Gesetz:

$$E = Eo + \underbrace{\frac{R \times T}{z \times F} \times \ln 10}_{S} \times \lg a_i$$

S = Elektrodensteilheit
einwertige Ionen ≈ 59 mV
zweiwertige Ionen ≈ 29,5 mV
R = Gaskonst. (8.31441 J x K^{-1} x mol^{-1})
T = absolute Temperatur in K
z = Ladung des Messions
F = Faraday-Konst. (96484.56 C x mol^{-1})
a = Aktivität des Messions

Metrohm Deutschland

kombinierte pH-Elektrode

mit Glas-Festschliffdiaphragma

- Elektrodenschaft
- Einfüllöffnung
- Bezugselektrolyt KCl 3M
- Long-Life-Referenz
- Festschliffdiaphragma
- Glasmembran

Metrohm
Deutschland

Durchführung einer pH-Messung

Metrohm Deutschland

vor der pH-Messung

Probe – Eigenschaften

- welche Art von Proben gemessen wird, ist entscheidend für die Elektrodenauswahl
  - alkalisch oder sauer
  - klar oder trüb
  - warm oder kalt
  - belastet mit Störsubstanzen

- die Probe muss während der Messung stabil bleiben
  - Temperaturkonstanz
  - Gleichgewicht mit der Laboratmosphäre
  - keine Zersetzung oder sonstige Veränderung der Probe

Metrohm Deutschland

verschiedene Beispiele von Proben

Probentyp

- Wässer (Mineral-, Trink-, Regen-, deionisiertes Wasser etc.)
- Lebensmittel (Fleisch, Milchprodukte, Zuckerwaren, Säfte, Bier und Wein)
- Pharmaka, Pharmarohstoffe, Chemieprodukte
- Kosmetik und Waschmittel
- Galvanische Bäder
- Farben und Lacke
- Textil und Leder
- Körperflüssigkeiten

Metrohm Deutschland

vor der pH-Messung

pH-Kalibrierung

- 2-Punkt- oder 3-Punkt-Kalibrierung
- in welchem pH-Bereich muss kalibriert werden
- sind die Puffer frisch abgefüllt
- ist der Puffer pH 9 noch verwendbar
- ist die richtige Puffertabelle ausgewählt
- ist ein Temperaturfühler angeschlossen
- sind Grenzen für die Elektrodensteilheit gesetzt
- welche Genauigkeit haben die Puffer (meist ± 0,02)

Metrohm Deutschland

pH-Kalibrierung

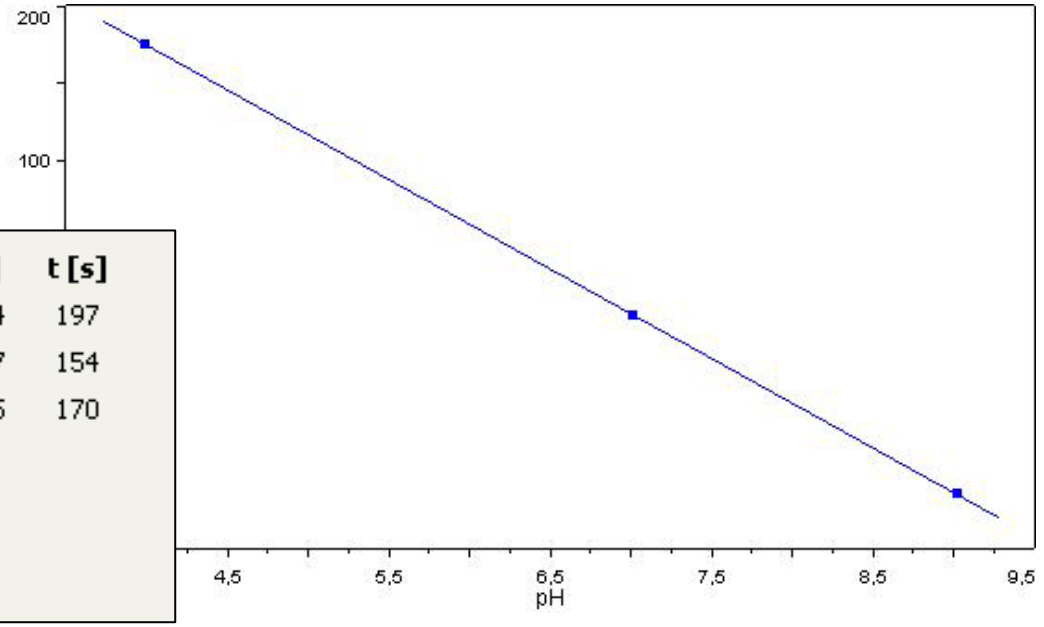
Elektrodenkenndaten

- Steilheit
- Asymmetrie-pH-Wert (Nullpunkt)
- Ansprechzeit (Darstellung geräteabhängig)

	pH	U [mV]	T [°C]	t [s]
Puffer 1:	9,028	-115,1	21,4	197
Puffer 2:	7,013	-0,2	21,7	154
Puffer 3:	3,993	175,9	21,5	170

Steilheit: 98,9 %

pH 7,028



Metrohm Deutschland

pH-Messung

- der pH-Wert darf nur zusammen mit der Messtemperatur angegeben werden
- da jede Probe ein unbekanntes Temperaturverhalten zeigt, können pH-Werte nur verglichen werden, wenn bei der gleichen Temperatur gemessen wurde
  - Beispiel: Galvanikbad im Betrieb bei 80°C und im Labor bei 25°C gemessen, liefert unterschiedliche Messwerte, wobei beide Werte richtig sind
- die Messung erst beenden, wenn der Messwert stabil ist
- die Dauer der pH-Messung gibt einen Hinweis auf den Zustand der verwendeten Elektrode

Metrohm Deutschland

wichtige Geräteparameter für die pH-Messung

Messwertdrift

der gemessene pH-Wert wird erst dann als stabil anerkannt, wenn die Messwertdrift erreicht ist. Sie wird in mV/min angegeben.

10 mV/min der Messwert wird dann als stabil erkannt, wenn er sich nicht mehr stärker als 10 mV/min ändert.

5 mV/min der Messwert wird dann als stabil erkannt, wenn er sich nicht mehr stärker als 5 mV/min ändert.

→ je kleiner die Messwertdrift eingestellt ist,

- desto stabiler muss der Messwert sein, um anerkannt zu werden
- desto genauer ist der Messwert

Metrohm Deutschland

Einflüsse auf die pH-Messung

Rühren

- generell kann mit oder ohne Rühren gemessen werden
- auf Grund der Homogenisierung der Probe hat das Rühren Vorteile, bei inhomogenen Proben ist es zwingend notwendig
- bei der pH-Kalibrierung und der pH-Messung muss auf gleiche Weise vorgegangen werden
- die Rührgeschwindigkeit darf während der Messung nicht geändert werden
- zu starkes Rühren ist zu vermeiden, um den Eintrag von CO_2 in die Probe zu verhindern

Metrohm
Deutschland

welche pH-Elektrode für welche Applikation ?

Kriterien für die Auswahl
der passenden pH-Elektrode
für die jeweilige Analysenaufgabe

Metrohm Deutschland

Probenspektrum

Trinkwasser

Lebensmittel

Bodenproben

Eine Elektrode? Leider nicht!

**verschiedene Proben –
verschiedene Diaphragmen und
Membrangläser**

chemische Produkte

Oberflächenwasser

Mineralölprodukte

Pharmaka

Metrohm
Deutschland

warum verschiedene Membrangläser ?

- Ionenstärke der Probe (**Membranwiderstand**)
- Größe der Glasmembran (Membranwiderstand)
- Einsatztemperatur („Löslichkeit“ der Glasmembran)
- pH-Wert der Probelösung (**Alkalifehler**)

Metrohm Deutschland

Membrangläser - verschiedene Typen

T-Glas
ionenarme und nichtwässrige Lösungen

U-Glas
hohe Temp. alkal. Lösungen

E-Glas
optimiert für Titrationen

A-Glas
sehr ionenarme Lösungen

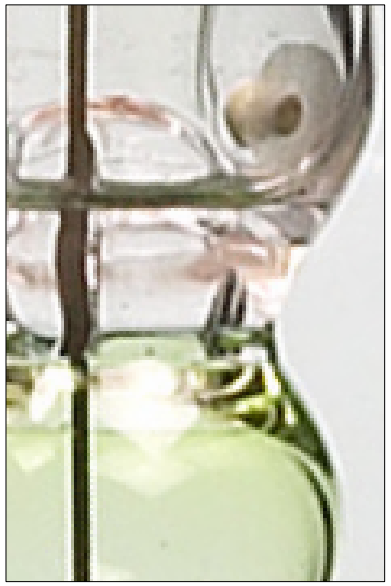
M-Glas
Mikroelektroden

Metrohm Deutschland

Diaphragmen - verschiedene Typen

Keramikdiaphragma

- über viele Jahre Standarddiaphragma
- verliert immer mehr an Bedeutung
- Keramikfritte, Porengröße 1µm
- Ausflussrate 10-25 µL/h
- für wässrige Medien wie Puffer, Salzlösungen ...
- störanfällig bei fein verteilten Niederschlägen
- störanfällig bei Proteinen
- störanfällig bei Tensiden
- Reinigung durch Einstellen in warme KCl, NH_3-Lsg. oder Pepsin/HCl

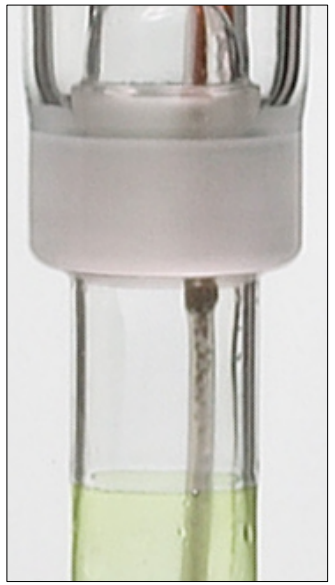


Metrohm Deutschland

Diaphragmen - verschiedene Typen

Festschliffdiaphragma

- Standard-Diaphragma
- fest eingepresster Glasschliff, sehr kleiner Spalt, viele Kapillaren
- konstanter und exakt definierter Ausfluss, Ausflussrate 5-20 µL/h
- unempfindlich gegen Verschmutzungen
- Einsatz in schwierigen Medien (Eiweiß, Tinte, bis 10% nichtwässrig)
- Einsatz für Langzeitmessungen
- für Tenside nur bedingt geeignet
- Reinigung durch Einstellen in warme KCl, NH_3-Lsg. oder Pepsin/HCl
- Reinigung in Methanol/KCl nach Gebrauch in Tensiden



Metrohm Deutschland

Überblick - welches Diaphragma für welche Probe

zunehmende Schwierigkeit der Probelösung

Keramik	wässrige, klare Medien
Festschliff	schwierige Medien (Suspensionen, Emulsionen, teilwässrige Proben), Langzeitmessung
Kapillar	schwierige Medien, stark verschmutzte Proben, auch tensidhaltig
Schliff flexibel	schwierige Medien (Emulsionen, Öle, Tenside), Diaphragma leicht zu reinigen

Metrohm Deutschland

Überblick - welches Diaphragma für welche Probe

selten verwendete Diaphragmen

Platinzwirn	biologische Medien
Loch	biologische Medien, Einstich- und Langzeitmessung

Metrohm Deutschland

Elektroden mit Schliffdiaphragma und die Anwendungen

Festschliffdiaphragma

Aquatrode plus

- ionenarme, schlecht leitende Medien wie dest. Wasser, natürliche Oberflächenwässer
- **typische Anwendung: p- und m-Wert, pH-Wert in Regenwasser**

Unitrode

- schwierige und teilwässrige Medien wie Lebensmittel, Farbstoffe, Lacke, Harze, Blut, Suspensionen
- **typische Anwendung: pH-Wert in Ketchup oder Dispersionsfarbe**

Ecotrode plus

- Einsatz für die Titration, schnell und robust für Standardapplikationen
- **typische Anwendung: pH-Titration in wässrigen Medien**

Metrohm Deutschland

Elektroden mit Schliffdiaphragma und die Anwendungen

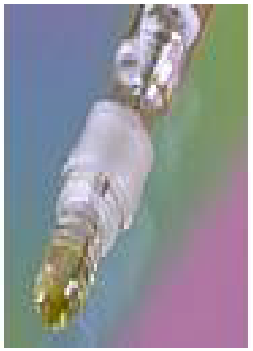
flexibler Schliff aus PCTFE

Solvotrode

- Titrationen im nichtwässrigen Medium, wie TAN/TBN (Mineralöle), Gehaltsbestimmungen in der Pharmazie
- **typische Anwendung: TAN, TBN, Gehalt von Pharmawirkstoffen**

Profitrode

- Medien und Proben, die das Diaphragma verstopfen, wie Eiweißhaltige Proben oder Tenside
- **typische Anwendung: pH-Wert in Duschgel oder Lotionen, sulfidhaltiges Abwasser**



Metrohm Deutschland

Porotrode – mit Doppel-Keramikkapillare

- Einsatz in schwierigen Matrices
- Einsatz in stark verschmutzten Proben
- pH-Messung in proteinhaltigen Proben
- Doppel-Keramikkapillare
- völlig frei von Kunststoff
- beständig gegen aggressive Lösemittel
- Long-Life-Referenzelektrode
- stabiles Strömungspotential

- pH-Messung in Milch
- Säuregrad von Milchprodukten

Metrohm Deutschland

EtOH-Trode – für Messungen in Bioethanol

- pHe Messung in Ethanol
- Kennzahl für Kraftstoffe mit hohem Ethanolanteil
- spezielles Membranglas
- präzises Schliffdiaphragma
- double-junction Referenzsystem
- freie Wahl des Elektrolyten
    - 3 M KCL in ASTM D 6423
    - 1 M LiCl in EN 15490

Metrohm Deutschland

Flachmembran-Elektrode – Messungen auf Oberflächen

- auch für Titration geeignet
- Glas-Festschliffdiaphragma
- Messungen auf Haut, Leder, Textilien
- Messungen auf Objektträgern
- Long-Life-Referenzelektrode

- pH-Messung auf Papier
- pH-Messung in Körperflüssigkeiten
- pH-Titration in sehr kleinen Probenvolumina

Metrohm Deutschland

Biotrode – Spezialist für organische Medien

- Platinzwirndiaphragma
- für organische, proteinhaltige Medien
- 3 mm Schaftdurchmesser
- Messungen in sehr kleinen Gefäßen
- Long-Life-Referenzelektrode
- Spezialelektrolyt Idrolyte (glycerinhaltig)
- vermindertes Aussalzen von Proteinen

Metrohm Deutschland

Antimonelektrode – die glasfreie pH-Elektrode

- pH-sensitiver Antimon-Stab
- flusssäurehaltige Ätzbäder
- Einsatz in stark hygroskopischen Medien
- niederschlagsbildende Proben
- kalibrierbar mit Standardpuffern
- pH-Bereich 2-11
- Long-Life-Referenzsystem
- völlig glasfrei
- Kunststoffschaft

- Titration von HNO_3/HF in Ätzbädern

Metrohm Deutschland

Einflüsse auf die pH-Messung

Probenhandling

- jede Probe muss anders behandelt werden
- um einen stabilen pH-Wert zu bekommen, muss die Probe selbst auch stabil sein
  - Temperaturkonstanz
  - CO_2-Gleichgewicht muss eingestellt sein
  - Lösungsvorgänge müssen abgeschlossen sein
- die Messbedingungen sollen so gewählt werden, dass die Probe in einen stabilen Zustand kommt oder darin verbleibt
  - Thermostatisierung
  - abgedeckte Gefäße

Metrohm Deutschland

Einflüsse auf die pH-Messung

Probenhandling – pH-Messung von Blut

- pH-Wert von Blut ist stark temperaturabhängig
- die Temperatur sinkt sofort nach der Blutentnahme
- Gerinnungsvorgänge können den pH-Wert ebenfalls verändern
- der pH-Wert von Blut soll idealerweise zwischen 7.35 und 7.45 liegen
- es müssen exakte Rahmenbedingungen eingehalten werden
- falsche Schlüsse auf den Gesundheitszustand des Patienten

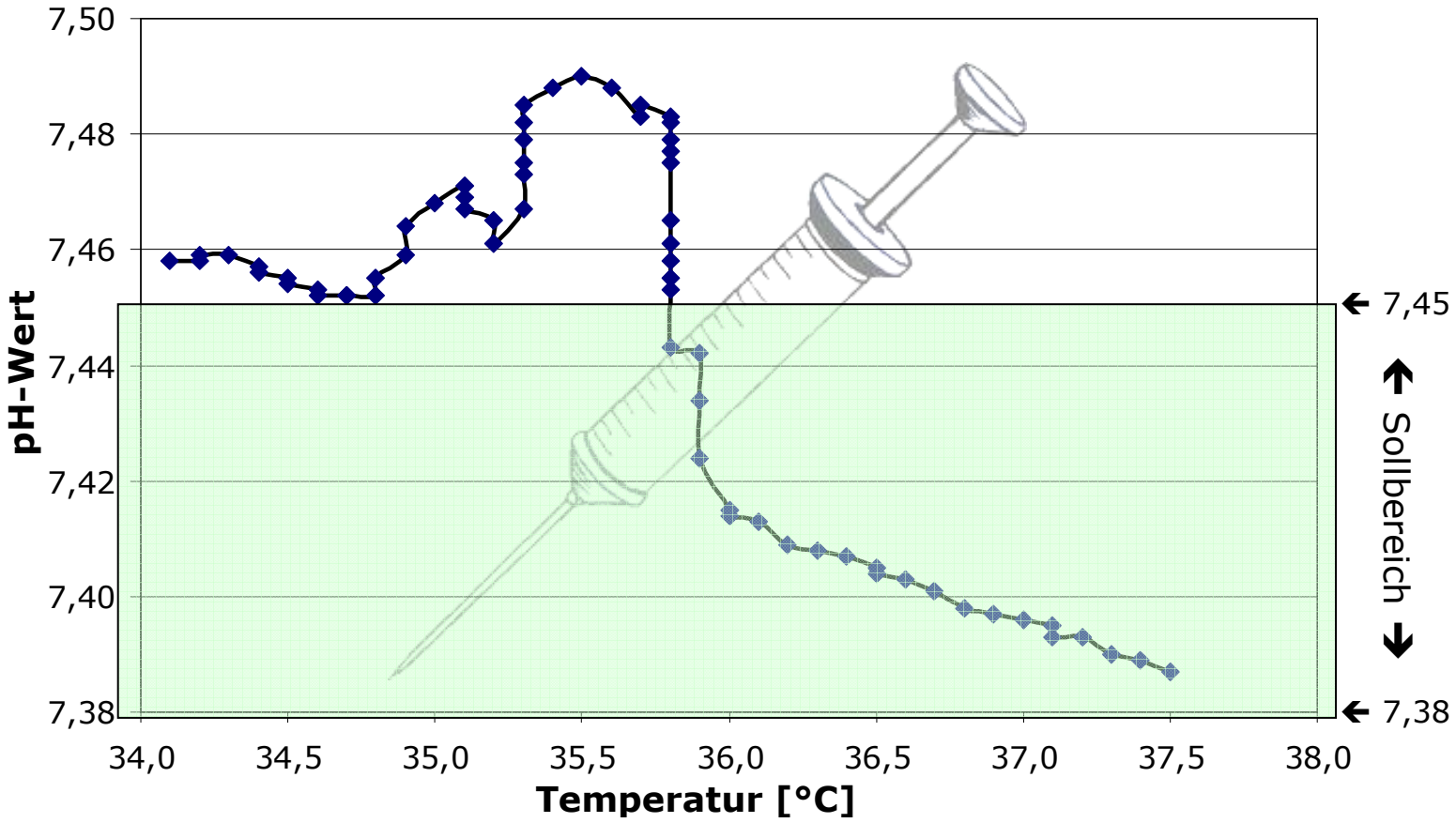
➔ möglichst rasch, thermostatisiert und unter Luftabschluss messen

SPENDE BLUT
BEIM ROTEN KREUZ

Metrohm Deutschland

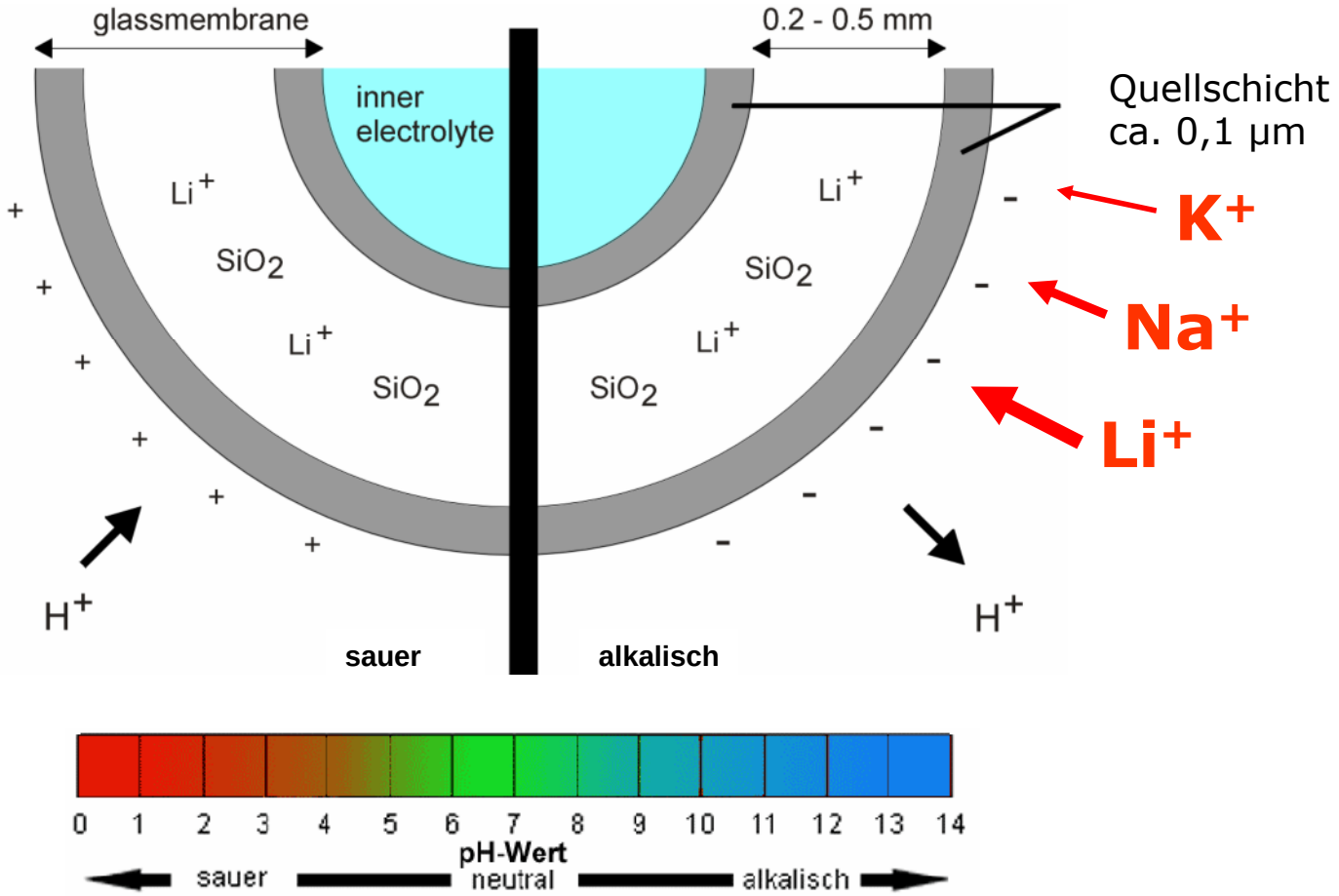
Einflüsse auf die pH-Messung

Verhalten des pH-Wertes von Blut bei langsamem Erwärmen



Metrohm Deutschland

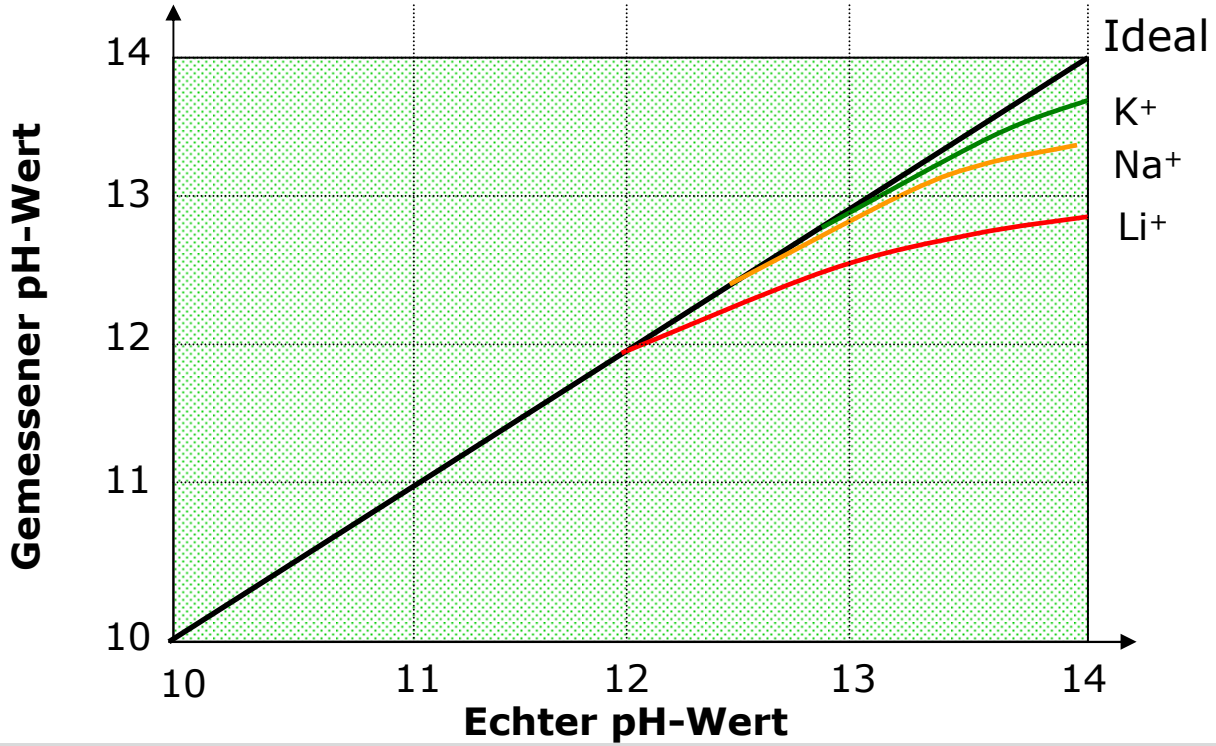
Entstehung des Alkalifehlers



Metrohm Deutschland

Alkalifehler

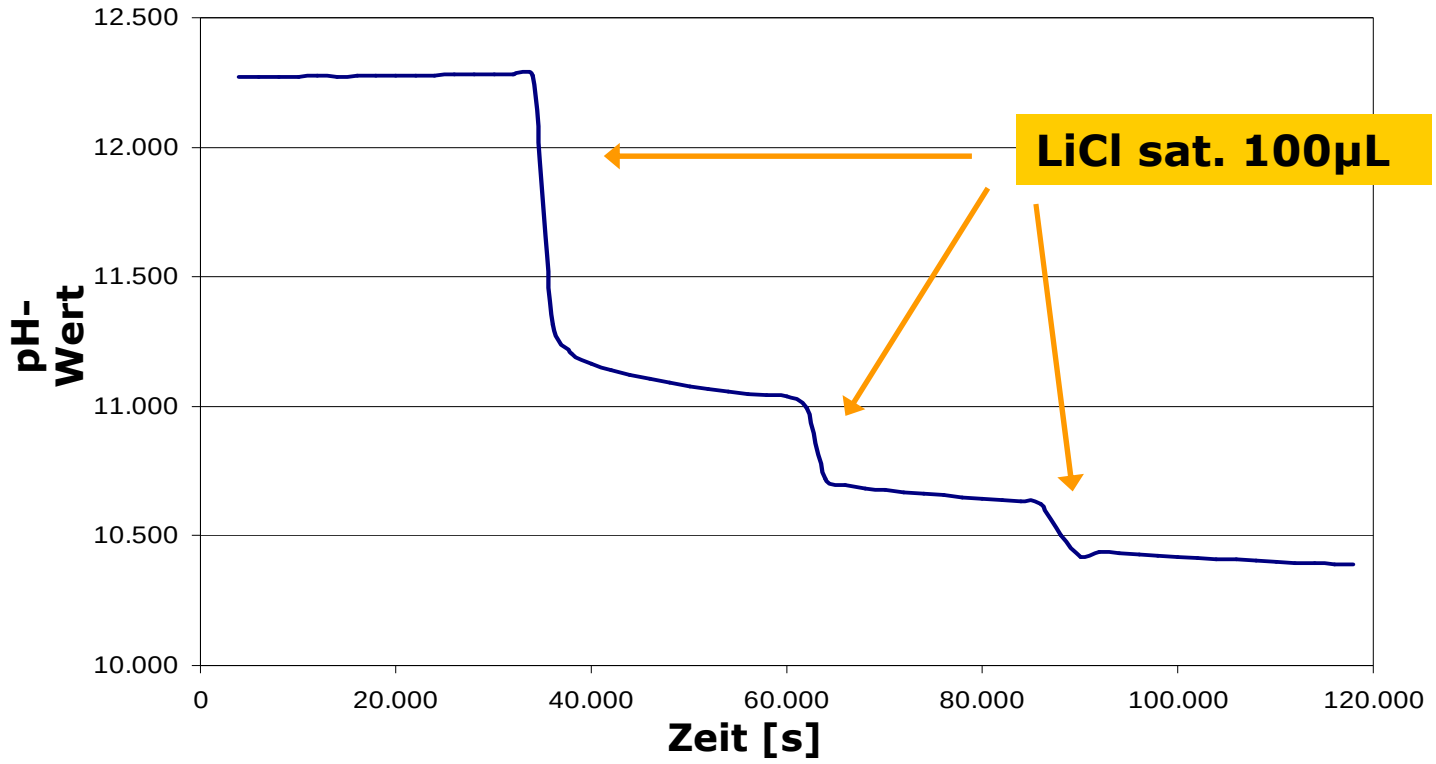
Bei hohem Überschuss von Na-, K- und Li-Ionen gegenüber den H_30^+-Ionen nimmt die Quellschicht der Glasmembran auch diese Alkali-Ionen auf. Der gemessene pH-Wert wird dadurch beeinflusst. Dieser Effekt tritt erst ab einem pH-Wert von ca. 12 auf.



Metrohm Deutschland

Alkalifehler - Einfluss von Lithium auf den pH-Wert im nichtwässrigen Medium

Vorlage: 30 ml Ethanol, 3 mL TBAOH 0.1 mol/L, pH-Wert 12,3
dann dosieren von 3x 100µL LiCl sat. in Ethanol

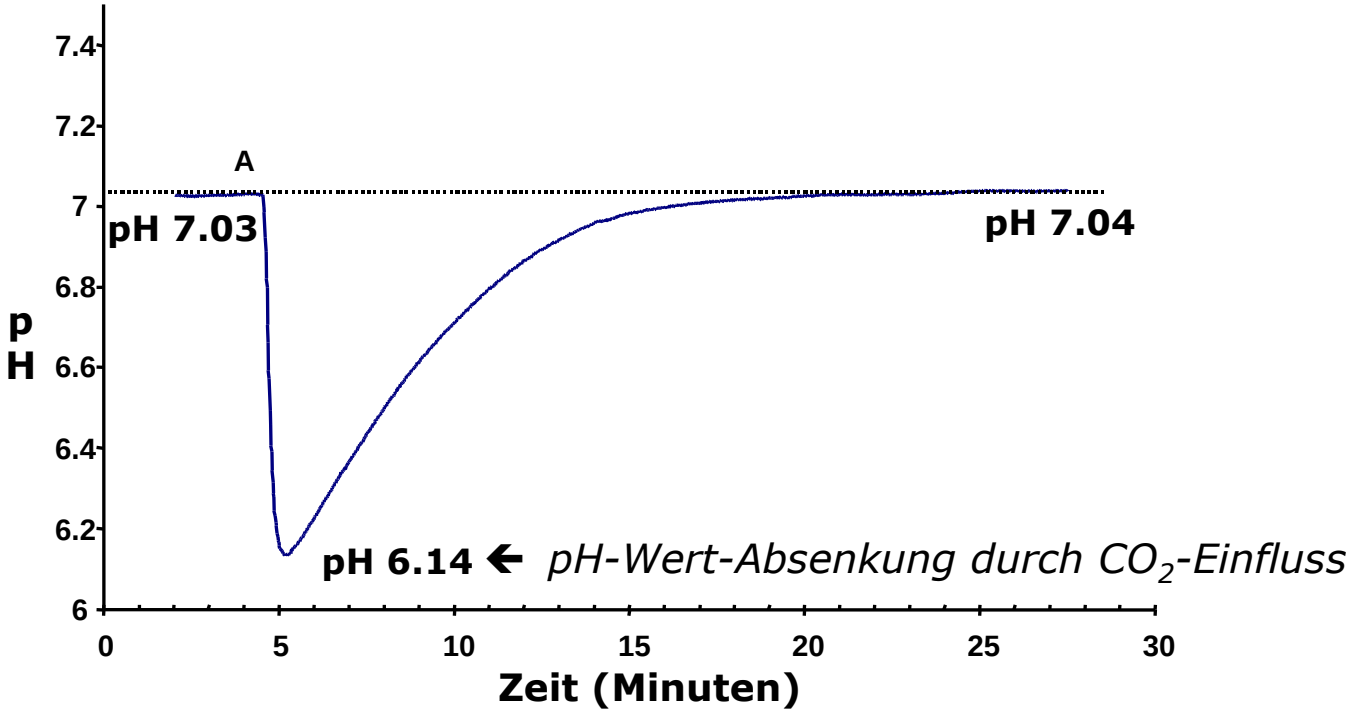


Metrohm Deutschland

Einflüsse auf die pH-Messung

Einfluss von CO_2 auf den pH-Wert einer Probe

Probe: Luft-gesättigte $NaHCO_3$-Lösung mit pH-Wert 7.03



Elektroden reagieren scheinbar träge

Metrohm Deutschland

Einflüsse auf die pH-Messung

Probenart

- die Messung von ***ionenarmen*** Proben ist anfällig gegen elektrostatische Einflüsse
- die Messung von ***hochalkalischen*** Proben führt auf Grund des Alkalifehlers immer zu einem unpräzisen pH-Wert
- ***alkalische*** Proben neigen wegen CO_2-Aufnahme zu driftenden Messwerten
- Proben, die ***Niederschläge, Öle, Tenside*** oder ***Proteine*** enthalten, können in das Diaphragma eindringen, was zu schleppender Messwerteinstellung führt
- ***Flusssäure-haltige*** Proben zerstören die Glasmembran und zeigen driftende Messwerte

Metrohm Deutschland

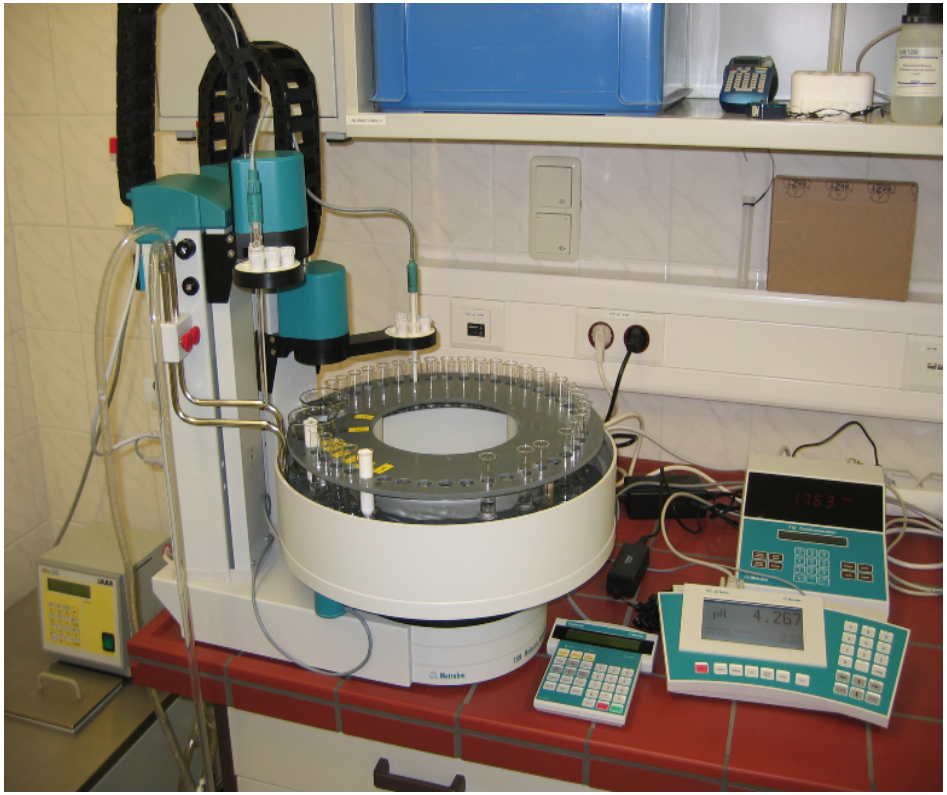
Einflüsse auf die pH-Messung

Elektrodenalter

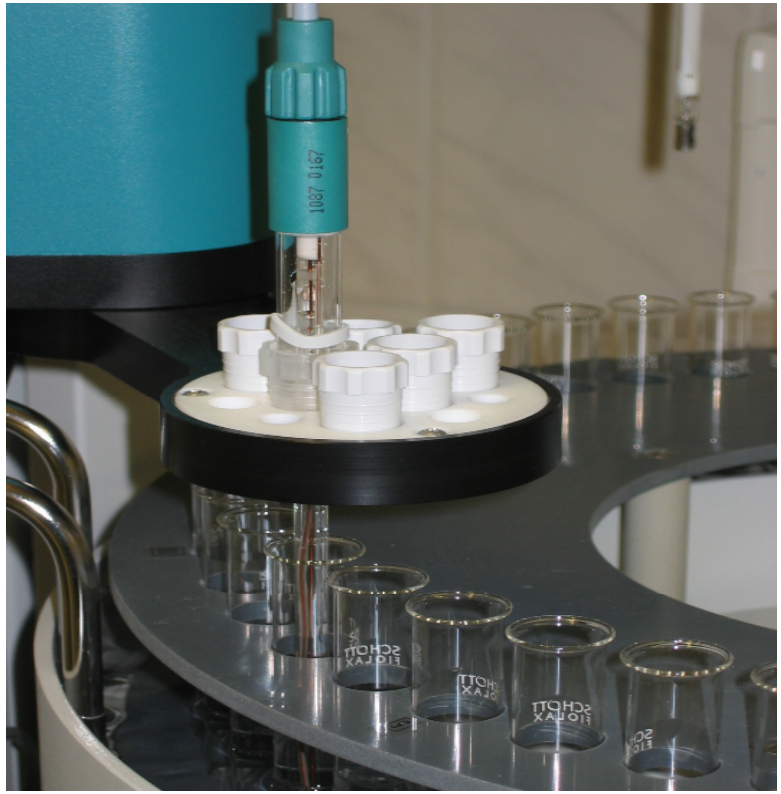
- Elektroden sind Verbrauchsmaterial und müssen daher regelmäßig ersetzt werden
- die Einsatzdauer hängt sehr stark von der Behandlung der Elektrode, von der Probenmatrix und der Einsatzhäufigkeit ab
- je älter eine Elektrode ist, desto geringer ist deren Steilheit und desto langsamer spricht sie an
- der Messwert wird mit zunehmendem Elektrodenalter unsicherer

Metrohm
Deutschland

PC-gesteuerter Meßplatz für Leitfähigkeit und pH in 0,5 ml Probe (Umweltbundesamt Neuglobsow und Langen)



Gesamtansicht ohne PC, Thermostatisierung der Proben auf 25,0 °C +/- 0,1 °C



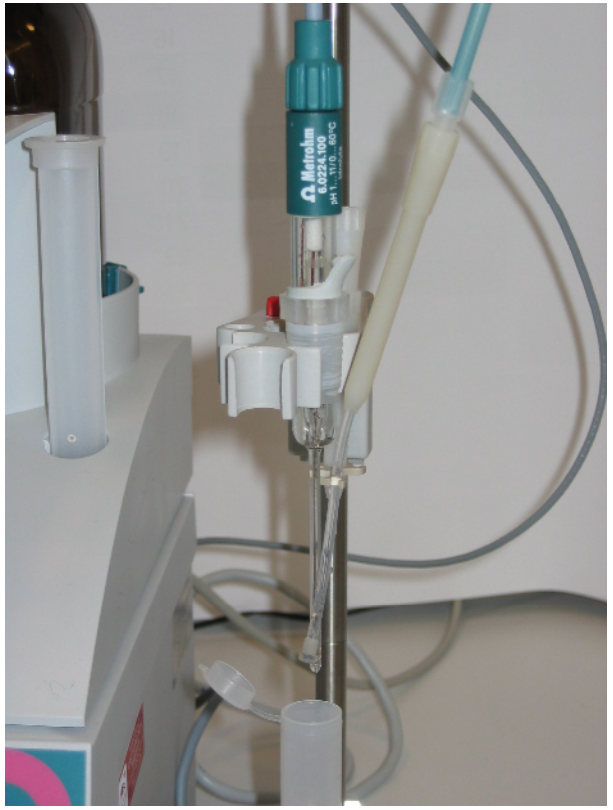
Detailansicht pH-Elektrode in Meßgefäß

Metrohm
Deutschland

AWI Potsdam, PC-gesteuerter Titrator zur Bestimmung von Hydrogencarbonat in 0,5 ml Probe

(Segmente aus Eis-Bohrkernen)

Gesamtansicht Titrator mit Magnetrührer



Detailansicht pH-Elektrode

Metrohm Deutschland

Zusammenfassung

- **Definition des pH-Wertes**
  - Maß für die Stärke an Säure oder Base
  - pH-Skala ist nur für wässrige Lösungen definiert
  - pH-Werte immer mit Angabe der Meßtemperatur

- **wichtige Parameter und Fehlermöglichkeiten**
  - Messwertdrift und Wartezeit
  - Temperatur und Temperaturkompensation
  - Pufferlösungen
  - Probenart und Probenhandling

- **Probenspektrum**
  - verschiedene Proben fordern verschiedene Elektrodentypen

Metrohm Deutschland

Zusammenfassung

- **Membrangläser, Diaphragmen**
  - Eigenschaften der Glasmembran (Widerstand, Alkalifehler)
  - welches Diaphragma für welche Probe

- **Spezialelektroden**
  - Elektroden für spezielle Anwendungen
  - Elektroden mit speziellen Bauformen