



HERZLICH WILLKOMMEN

Let's learn something today.

Elektroden

Auswahl – Handhabung - Wartung

Dr. Michael Lobbel

WELCH



HIRSCHMANN®

Julabo
THE TEMPERATURE CONTROL COMPANY

HMC
EUROPE

 **Berrytec®**

SI Analytics
a **xylem** brand

 **Bellingham
+ Stanley**
a **xylem** brand

 **Inzelmann GmbH**
Industrievertretungen

Dr. Michael Lobbel

Adolph-Brosang-Str. 19
31515 Wunstorf

Tel.: 05031-9590572

Tel.: 05031-9590573

lobbel@inzelmann.de

www.inzelmann.de



Gliederung

- ▲ SI Analytics
- ▲ Grundlagen der Elektrodentechnik
- ▲ Auswahl des richtigen Sensors
- ▲ Handhabung der pH-Messung
- ▲ Wartung von Sensoren
- ▲ Troubleshooting

Produkte



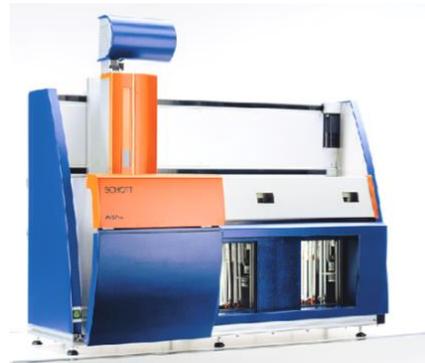
Elektroden



Titratoren



pH-Meter



Viskosimeter

Entwicklung seit 1938



Bedeutung des pH-Wertes im Alltag

Lebensmittel

- ▲ Geschmack (sauer-frisch, neutral-fad, alkalisch-ungenießbar)
- ▲ Qualitätsmerkmal (pH-Verlauf von Fleisch nach Schlachtung)
- ▲ Haltbarkeit (Vermehrung schädlicher Bakterien pH-abhängig)
- ▲ Mikrobiologische Lebensmittelproduktion

Haut

- ▲ Natürlicher Säuremantel (pH 4,2-6,7)

Pflanzen

- ▲ pH-Wert im Boden wichtig für optimales Wachstum

Material

- ▲ Leitungskorrosion (aggressive Wässer setzen Metallionen frei)
- ▲ Papier (Zersetzung durch Säure; gut: pH 5,5-6,5; Zeitung: pH 3,5)

Umwelt

- ▲ Abwasser (Schutz von Anlage+Kanalisation, biolog. Reinigungsprozeß)
- ▲ saurer Regen (CO_2 : pH 5,7; nat. S-,N-Kreisl.: pH 4,5; tiefer: anthropogen)

Bedeutung des pH-Wertes im Alltag

Milch

- ▲ Frisch: pH 6,6 - 6,8
- ▲ Lagerung: pH nimmt ab, Milch wird "sauer"
- ▲ Gerinnung bei pH 4,7
- ▲ Fermentation der frischen Milch durch Zusätze spez. Hefekulturen

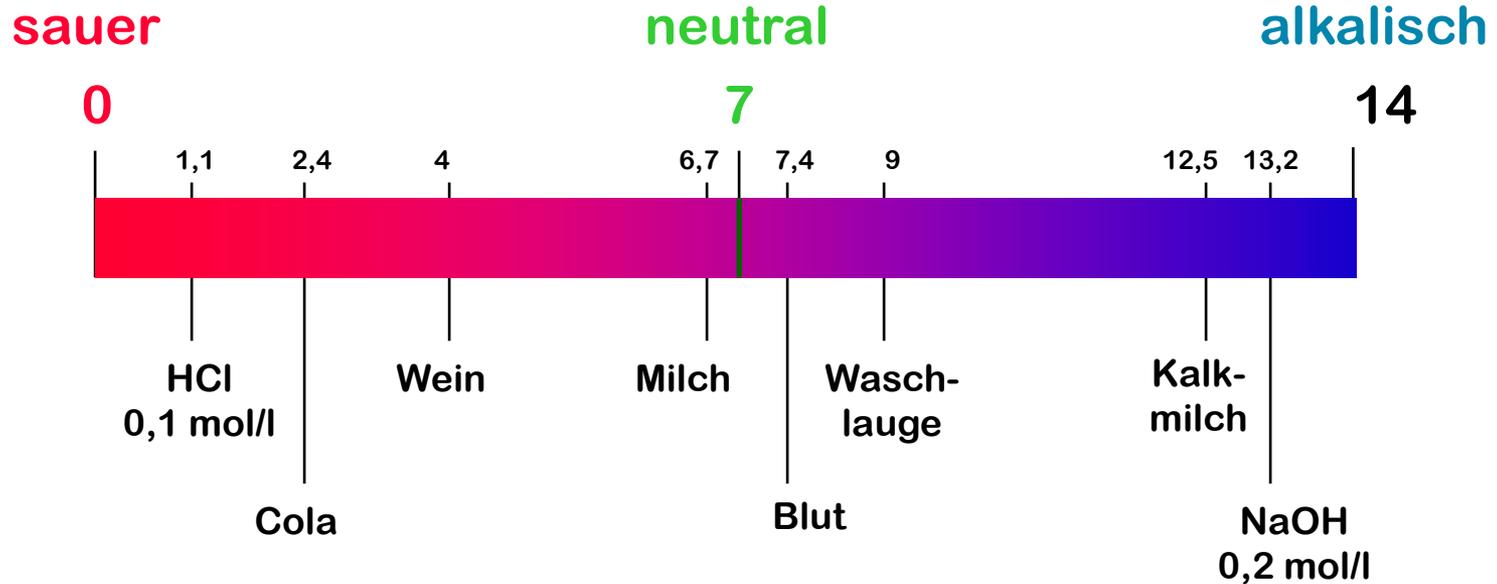
Käse

- ▲ pH-Wert der ersten Stunden bestimmt Festigkeit, Farbe, Geschmack
- ▲ pH-Wert ist für jede Käsesorte charakteristisch
- ▲ Emmentaler: pH < 5,69 (pH > 5,73: unerwünschte Nachgärung)

Teig

- ▲ geht nur bei niedrigen pH-Werten richtig auf
- ▲ Brot: bei höheren pH-Werten geringes Volumen, unangenehm fest

pH-Skala



Dissoziation von Wasser:



Ionenprodukt (25°C):

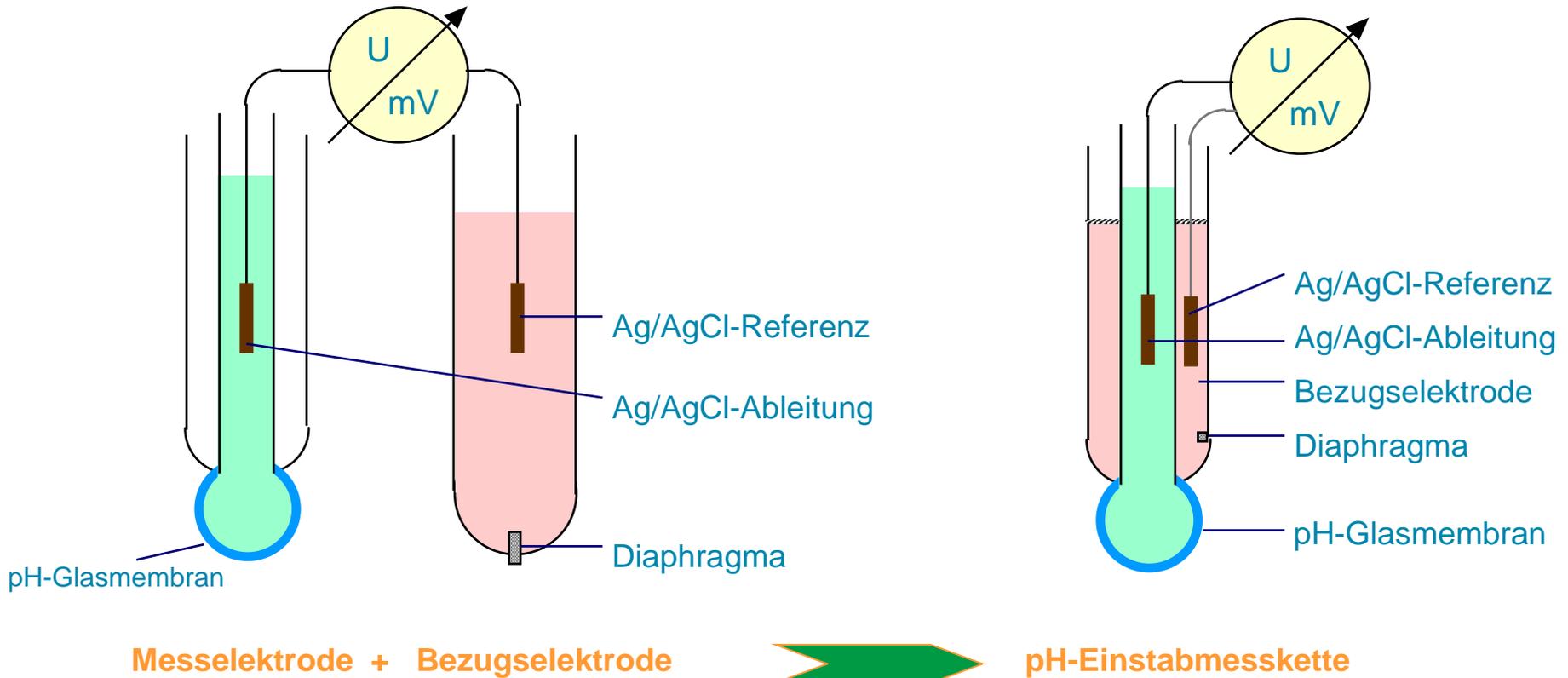
$$K_W = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

Neutralität:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$$

pH-Wert: $\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+}$

Prinzipieller Aufbau von pH-Messketten



Prinzipieller Aufbau von pH-Messketten

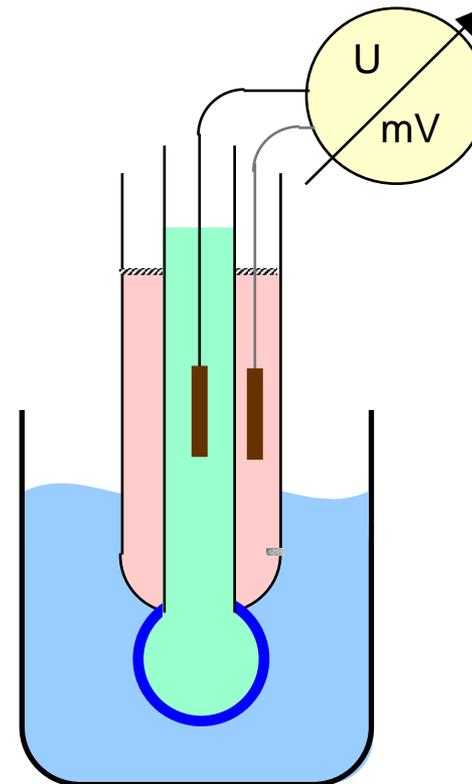
- ▲ Messkette zur pH-Messung besteht aus Messelektrode und Bezugselektrode.
- ▲ Spannungsdifferenz beider Elektroden ist Funktion des pH-Wertes der Messlösung.

Dissoziation von Wasser: $\text{H}_2\text{O} = \text{H}^+ + \text{OH}^-$

Ionenprodukt (25°C): $K_W = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}$

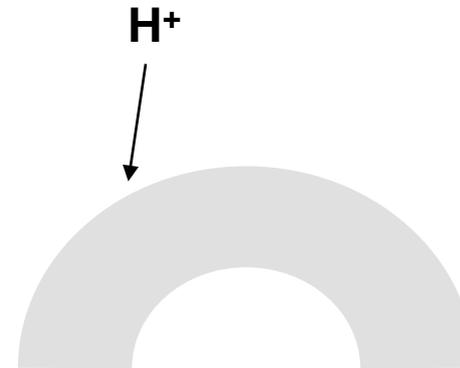
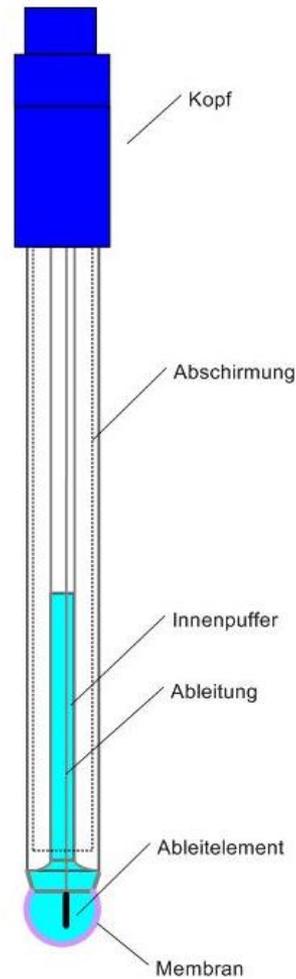
Neutralität: $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$

pH-Wert: $\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+}$



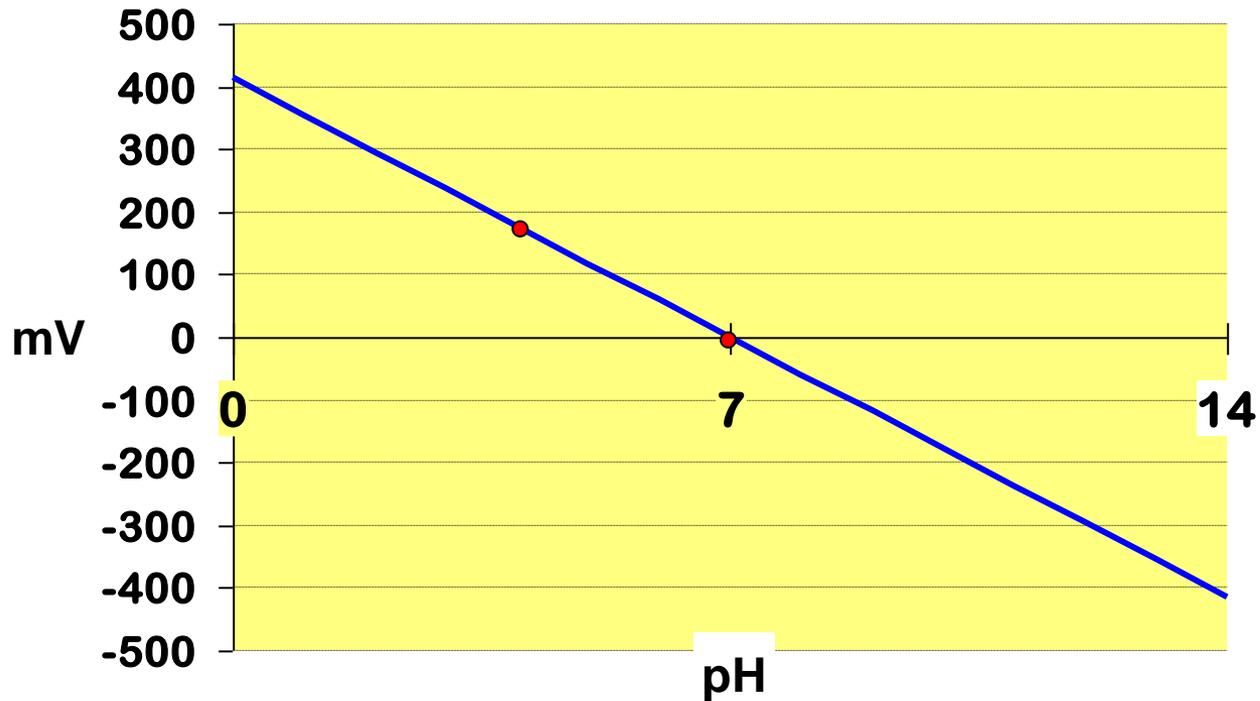
Ag/AgCl-Ableitung
Bezugselektrolyt
Innenpuffer
Diaphragma
pH-Glasmembran

Was passiert an der Glasmembran ?



Die Elektronik des pH-Meters wird an die verwendete pH-Meßkette angepaßt.

- ▲ Die Meßkette liefert eine vom pH-Wert der Meßlösung abhängige Spannung.
- ▲ Aus der Spannung wird der jeweilige pH-Wert berechnet.
- ▲ Zur Berechnung werden 2 Informationen über die Meßkette benötigt: **Nullpunkt** und **Steilheit**.
- ▲ Diese Daten erhält man durch **Kalibrierung** mit Puffer-Lösungen, deren pH-Wert bekannt ist (z.B. heißdampfsterilisierte Puffer nach DIN 19266, in Ampullen, mit Zertifikat).
- ▲ Nur frische Puffer und nur einmal verwenden (bei alkalischen Puffern besonders wichtig).
- ▲ Nicht nur die Eigenschaften verschiedener Meßketten unterscheiden sich.
- ▲ Jede Meßkette verändert sich durch Alterung hinsichtlich Nullpunkt und Steilheit.
- ▲ Für präzise und reproduzierbare Messungen ist regelmäßige Kalibrierung nötig.
- ▲ Häufigkeit der Kalibrierung abhängig von Meßgut und Anforderungen (Hinweise in DIN 19268).
- ▲ Länger nicht benutzte oder neue Meßketten werden vor der Messung kalibriert.



Nernst-Gleichung: $U = U_o + (RT/nF) \cdot \ln a_{Me+}$

für pH: $U = U_o + (2,303 \cdot RT/nF) \cdot DpH$

für pH bei 25°C: $U = U_o + (59,16 \text{ mV/pH}) \cdot DpH$

R = Gaskonstante = 8,3147 Vas/(grd*mol)
 T = abs. Temperatur in °K = °C + 273,15
 n = Wertigkeit = 1 bei H+
 F = Faraday-Konstante = 96495 As/(mol*n)
 2,3026 = ln 10 = ln X / lg X

Warum, wie und wie oft kalibrieren?

- ▲ Hängt stark ab von der Probe, hoch viskose Proben z.B. erfordern öfters eine Kalibrierung.
- ▲ Hängt auch ab von der erforderlichen Genauigkeit, hohe Genauigkeit erfordern öfters eine Kalibrierung.
- ▲ Durch Verwendung von DIN Puffer bei der Kalibrierung kann man eine höhere Genauigkeit bei der Messung erlangen.
- ▲ DIN 19268 zur Abschätzung der Messunsicherheit

Genauere Angaben über die Häufigkeit der Kalibrierung können nicht getroffen werden.



Der Nutzer muss dies anhand seiner Messbedingungen und Anforderungen an die Genauigkeit entscheiden.

Welche Puffer sind zu empfehlen?

- ▲ Saure und/oder neutrale Puffer (Puffer pH 6,87 oder 4,01);
- ▲ DIN 19268 empfiehlt diese Lösungen.
- ▲ Je basischer ein Puffer desto größer das Problem des Eintrags von CO₂.
- ▲ Je basischer ein Puffer ist desto größer ist die Auswirkung von Fehlern.

Was beeinflusst meine pH-Messung?

▲ **Matrix**

- ▲ pH-Bereich
- ▲ Salzgehalt
- ▲ Elektrodengifte
- ▲ Ablagerungen / Suspensionen
- ▲ Viskosität / Konsistenz
- ▲ Fluoride

▲ **Messbedingungen**

- ▲ Temperatur
- ▲ Druck

Matrix: 1. pH-Bereich

1. Säurefehler

- ▲ möglich bei sehr niedrigen pH-Werten, bis zu 20 mV in starken Säuren
- ▲ steigt auf einen konstanten Wert innerhalb weniger Stunden
- ▲ bleibt nach Einwirkung noch einige Tage erhalten
- ▲ Säuremoleküle werden von Quellschicht des Membranglases absorbiert
- ▲ Folge: H^+ Ionenaktivität in Quellschicht nimmt ab => pH wird zu hoch gemessen (besonders bei Anwesenheit von Halogenwasserstoffsäuren)

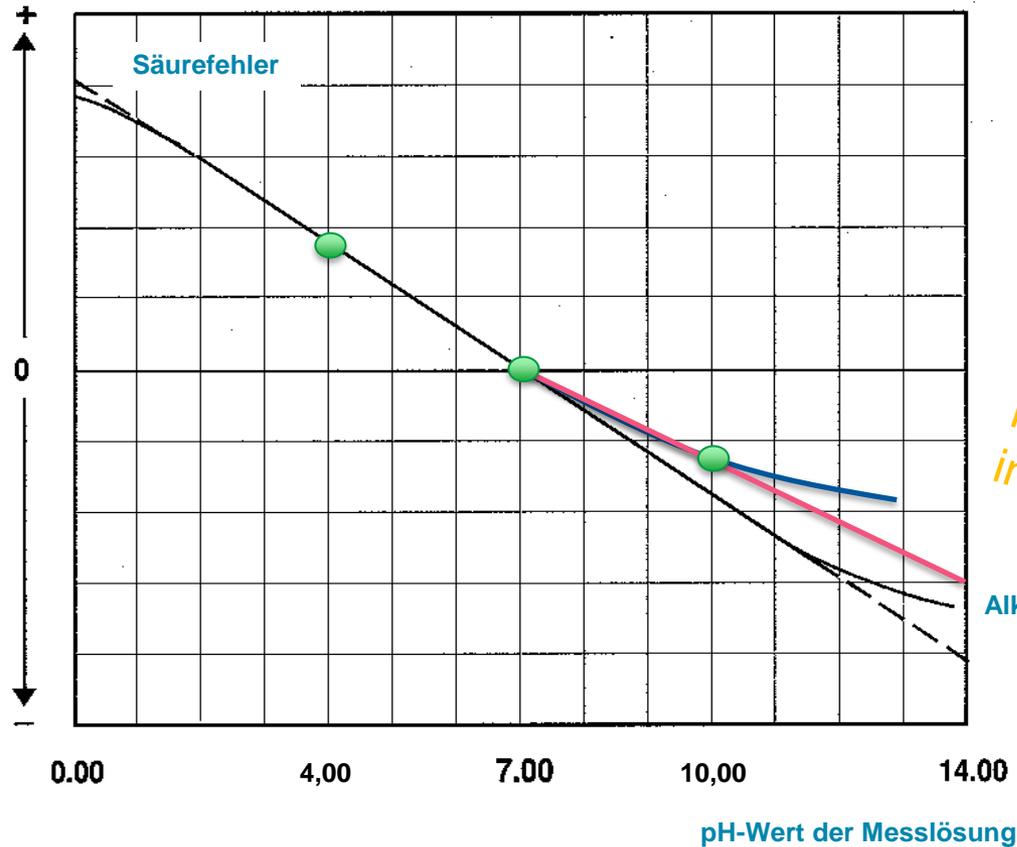
2. Alkalifehler

- ▲ besonders bei höheren pH-Werten können Natrium-Ionen einen Anstieg der H^+ -Ionen-Aktivität vortäuschen. Der pH-Wert wird dann zu niedrig gemessen. Dieser Fehler kann durch Benutzung eines geeigneteren pH-Glases vermindert/vermieden werden.

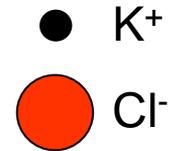
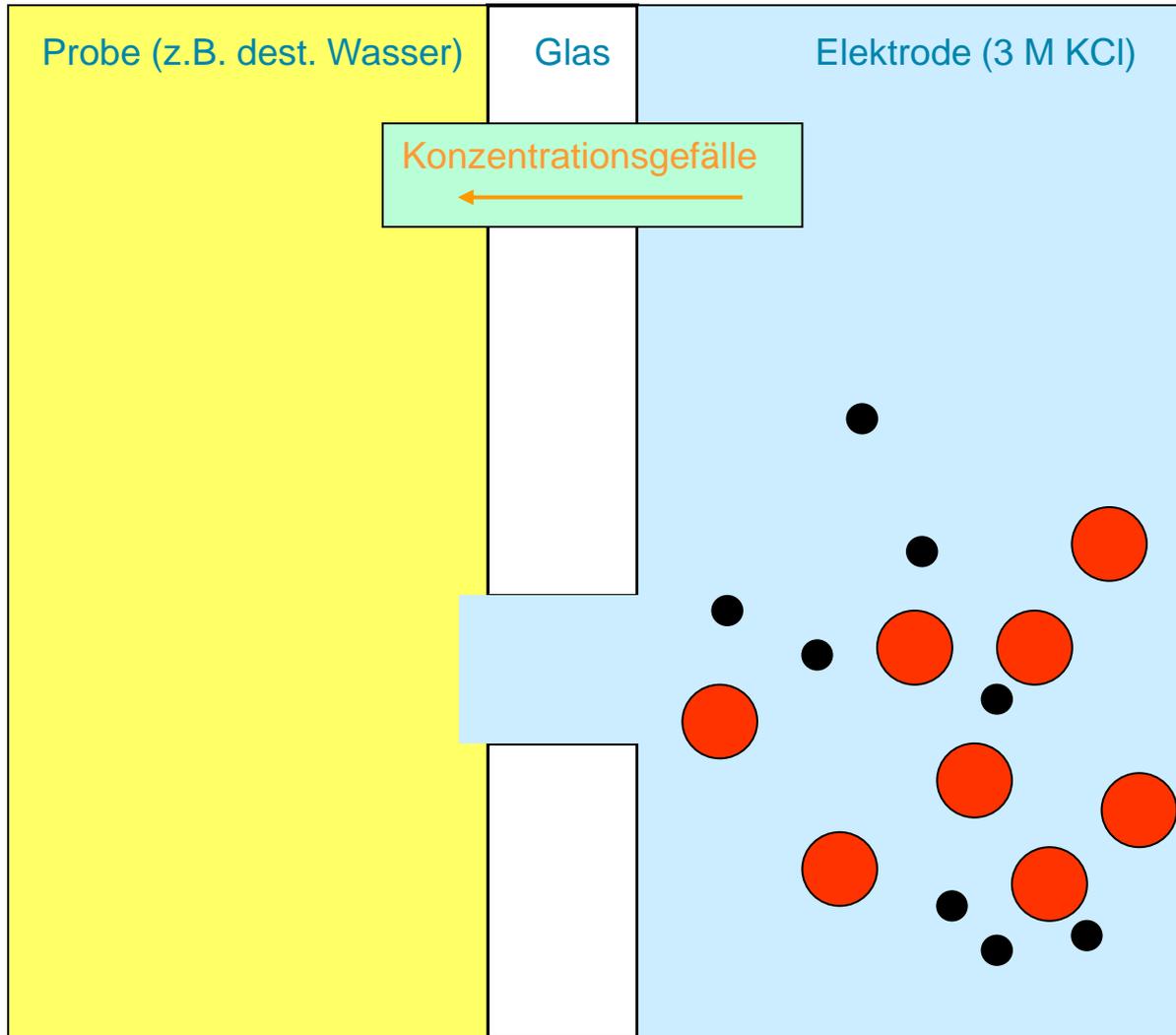
Matrix: 1. pH-Bereich

Potential U [mV]

Säurefehler / Alkalifehler



Matrix: 2. Salzgehalt

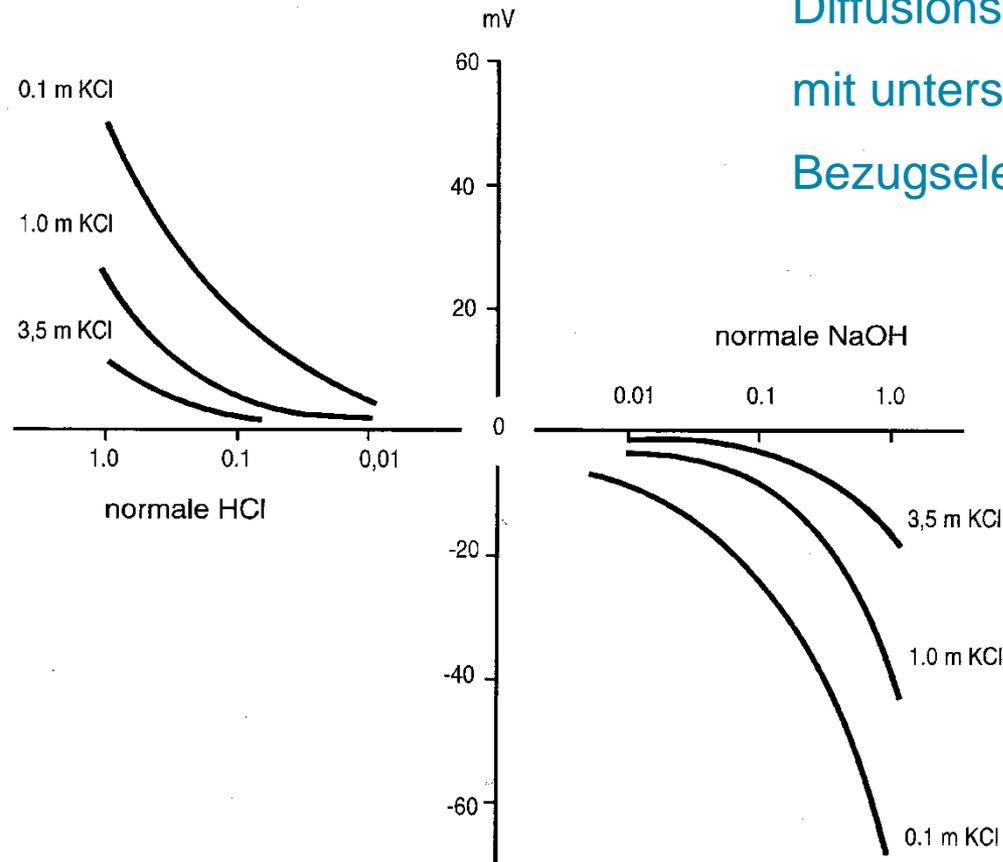


Matrix: 2. Salzgehalt

Diffusionspotentiale

- ▲ treten am Diaphragma auf
- ▲ entstehen zwischen zwei unterschiedlichen Elektrolyt-Lösungen
- ▲ Größe ist abhängig von Ionen-Art/Aktivität in beiden Lösungen
- ▲ Diffusionspotential begrenzt sich selbst (Elektrostatik)
- ▲ => Ausbildung eines Gleichgewichtes

Matrix: 2. Salzgehalt



Diffusionspotentiale
mit unterschiedlichen
Bezugselektrolyten

Matrix: 3. Elektrodengifte

Elektrodengifte können das Bezugssystem schädigen

- ▲ Reaktionen mit der KCl Elektrolytlösung: z.B. Hg^{2+} , Cu^{2+} , Ag^+ , Pb^{2+} , ClO_4^-
- ▲ Reaktionen mit AgCl am Bezugssystem: z.B. Sulfid, Bromid, Iodid, Cyanid, Tenside
- ▲ -> Eindringen in die Bezugselektrode kann zur Schädigung führen
- ▲ -> Geeignete Elektrode auswählen (IO-Line)

Einflüsse auf das Diaphragma

- ▲ Ablagerungen durch solche Reaktionen stören Ausfluss des Elektrolyten und verschlechtern Einstellverhalten
- ▲ Diffusionspotentiale entstehen und verfälschen Messwert

Matrix: 4. Ablagerungen / Suspensionen

Ablagerungen

- ▲ belegen die Membran und können das Diaphragma blockieren
- ▲ können die Ansprechzeit des Sensors verschlechtern
- ▲ Messfehler durch Störpotentiale am Diaphragma

Suspensionen

- ▲ können das Diaphragma blockieren
- ▲ abrasive Stoffe können Membranglas zerstören
(=> Steilheitsverlust, Einstellzeit)

Matrix: 5. Viskosität / Konsistenz

Probenkonsistenz

- ▲ erhöhte Viskosität kann Ionenleitung behindern (geeignetes Diaphragma)
- ▲ Probenvorbereitung (z.B. Eluat)
- ▲ => ggf. Einstich- oder Oberflächenmessung

Matrix: 6. Fluoride

Fluoride

- ▲ zerstören die Glasmembran bei niedrigeren pH-Werten
- ▲ verhindern Bildung der Quellschicht, verursacht un stabile

Messwerte

- ▲ können Standzeit der Elektrode verkürzen
- ▲ => Elektroden mit PVDF-Schaft (Glasmembran oder Antimonstift)

Messbedingungen: 1. Temperatur

Steilheit

$$\Rightarrow U = U_o + (RT/nF) \cdot \ln a_{Me+}$$

0 °C	= 54,2 mV/pH-Einheit
25 °C	= 59,2 mV/pH-Einheit
50 °C	= 64,1 mV/pH-Einheit
75 °C	= 69,1 mV/pH-Einheit

⇒ Dieser Einfluß wird mit der automatischen bzw. manuellen Temperaturkompensation korrigiert.

pH-Wert

⇒ Jede Lösung hat ihr eigenes Temp./pH-Verhalten (Temperaturkoeffizient)

Temperatur	0 °C	25 °C	50 °C
pH-Wert Wasser	7,47	7,00	6,63
pH-Wert 0,001n HCl	3,00	3,00	3,00
pH-Wert 0,001n NaOH	11,94	11,00	10,26

⇒ Dieser Einfluß wird nicht mit der automatischen bzw. manuellen Temperaturkompensation korrigiert.

Lebenszeit

- ⇒ Membranglas altert bei höheren Temperaturen schneller.
- ⇒ Quellschicht wird dicker, H⁺-Sensitivität nimmt ab.



Die Messtemperatur
muß immer mit dem
pH-Wert angegeben
werden !

Messbedingungen: 2. Druck

Prozessdruck

- ▲ Elektrodentyp (wartungsarm oder Flüssigelektrolyt)
- ▲ Einbauort
- ▲ Sicherheit (laut NAMUR nur Elektroden mit Zertifikat)

Was beeinflusst meine pH-Messung?

Matrix

1. pH-Bereich
2. Salzgehalt
3. Elektrodengifte
4. Ablagerungen / Suspensionen
5. Viskosität / Konsistenz
6. Fluoride

Messbedingungen

1. Temperatur
2. Druck

**Verwende ich
eigentlich die
richtige Elektrode?**

**Welche wäre denn
die richtige?**



Kriterien für den richtigen Sensor

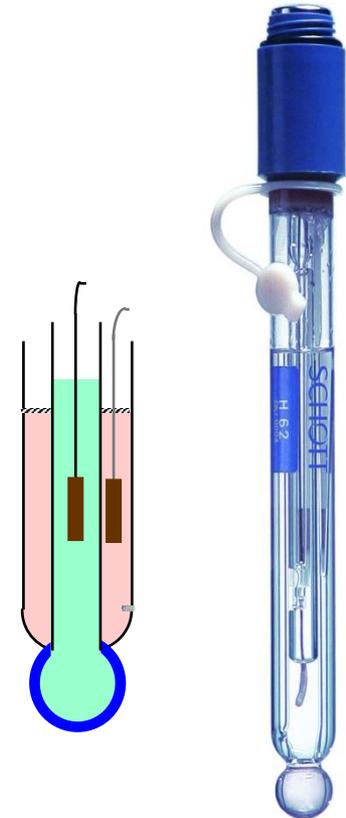
Messelektrode

- ▲ Membranform
- ▲ Membranglas

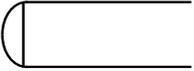
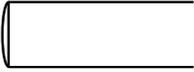
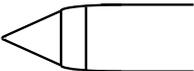
Bezugselektrode

- ▲ Diaphragma
- ▲ Elektrolyt
- ▲ Bezugssystem

Applikation, Umgang, Aufbewahrung, Lebensdauer



Sensor: Membranform

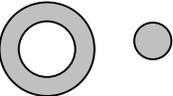
	Form	Eigenschaften / Anwendung
	Kugel	sehr gute gleichbleibende Qualität, niedriger Widerstand durch große Oberfläche, für allgemeine Anwendungen
	Kalotte	höherer Widerstand, stoßfest, leicht zu reinigen und daher für Meßstellen mit automatischer Reinigungseinrichtung geeignet
	Flach	höherer Widerstand, stoßfest, leicht zu reinigen, vorwiegend für pH-Messung an Oberflächen
	Zylinder	mittlerer Widerstand, stoßfest, für allgemeine Anwendung, speziell bei Fermenterelektroden üblich
	Speer	hoher Widerstand, stoßfest, zum Einstich in halb feste Medien und für Meßstellen mit automatischer Ultraschall-Reinigung geeignet
	Konus	robust, glatt, leicht zu reinigen, universell einsetzbar

Sensor: Membranglas

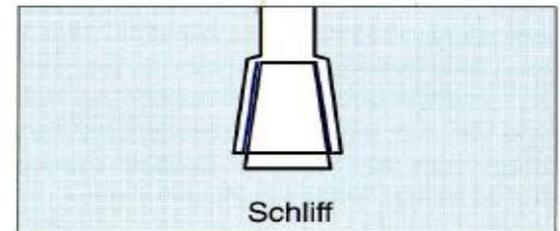
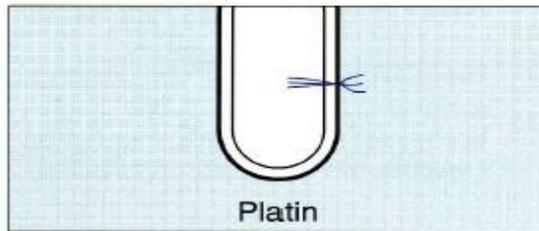
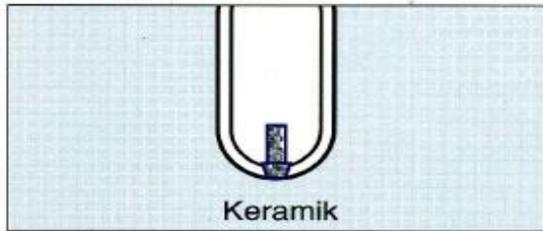
Typ	Eigenschaften
L	Breiter Einsatzbereich; sehr niederohmig und dadurch sichere und schnelle Messwerteinstellung in weitem Temperaturbereich.
H	optimiert auf basischen Bereich und höhere Temperaturen bis 135°C, sehr präzise auch im sehr alkalischen Bereich.
S	verträgt hohe Temperatursprünge; in heißen alkalischen Lösungen sehr konstante Messwerte bei schneller Einstellzeit.
A	kurze Ansprechzeit in Trink-, Brauch-, Abwasser und für allgemeine Anwendung
N	bei normalen Temperaturen über praktisch gesamten pH-Bereich und für fast jedes Messgut.

Membranwiderstand steigt mit sinkender Temp.: z.B. bei 0°C 10 mal größer als bei 25°C.

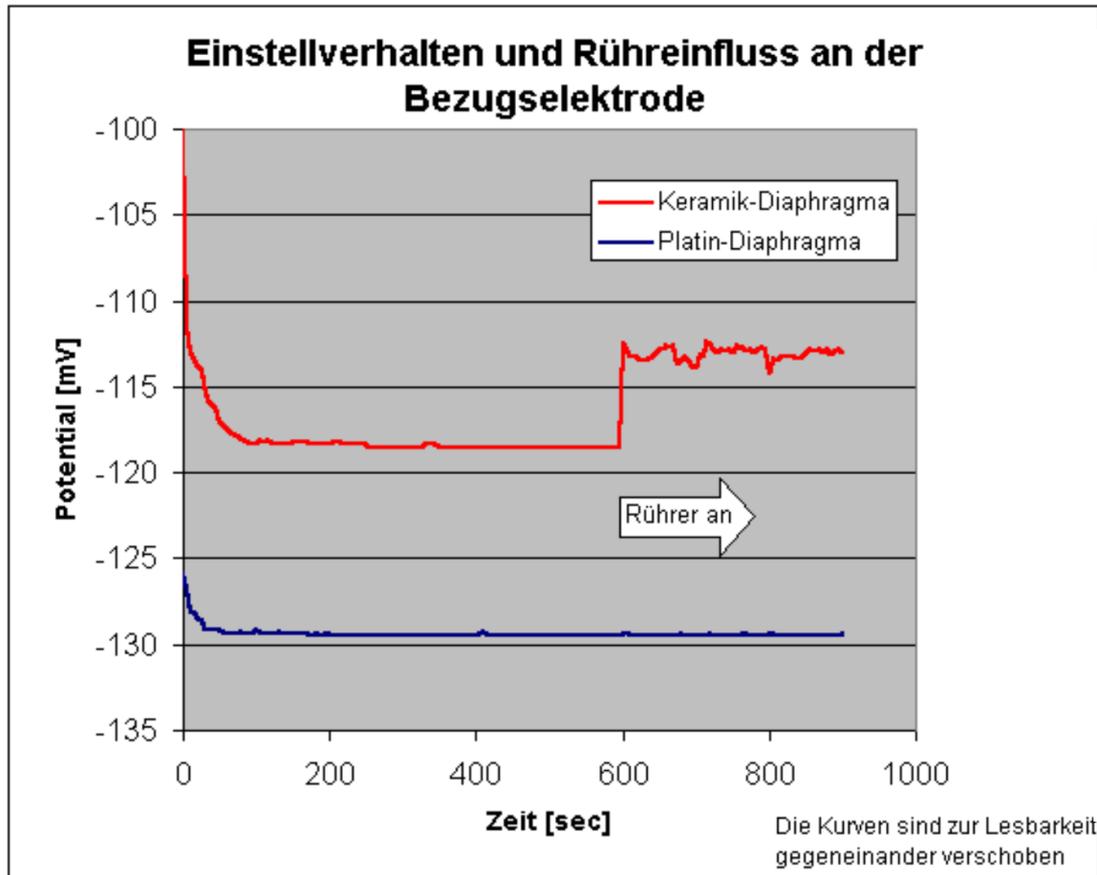
Sensor: Diaphragma der Bezugselektrode

	Typ	Widerstand	Ausfluß*)	Anwendungseigenschaften
	Keramik	≈ 1 kΩ	≈ 0,2 ml/d	+ allgemeine Anwendungen, robust, billig - zerklüftete Hohlräume sind Haftstellen für Ablagerungen und chemische Reaktionen, neigen zu Verschmutzung/Verstopfung
	Platin	≈ 0,5 kΩ	≈ 1 ml/d	+ universal, schnelle Einstellung, konstant, verschmutzungsunempfindlich, saubere definierte Ausflußkanäle, weniger Diffusionsspannungen - nur chemisch reinigen, nicht mechanisch
	Schliff	≈ 0,2 kΩ	≈ 3 ml/d	+ Emulsion, Pasten, Reinstwasser, leichtes reinigen - Ausflußabweichungen durch unterschiedl. Aufsetzen; Schliff lösen bei Innenüberdruck, filigran
	Fritte	≈ 0,1 kΩ	≈ 5 ml/d	+ Reinstwasser, konzentrierte/verschmutzte Lsg. - Hoh. Elektrolytverbrauch, nur für extreme Matrix
	Ringspalt	≈ 0,1 kΩ	entfällt	+ Ringspalt symmetrisch, leichte Handhabung, verschmutzungsunempfindlich - Probe kann in Bezugssystem gelangen, keine Reinigung des Bezugssystems möglich
	Faser	≈ 1 kΩ	entfällt	+ schnelle Einstellung, leichte Handhabung - Probe kann in Bezugssystem gelangen, keine Reinigung des Bezugssystems möglich

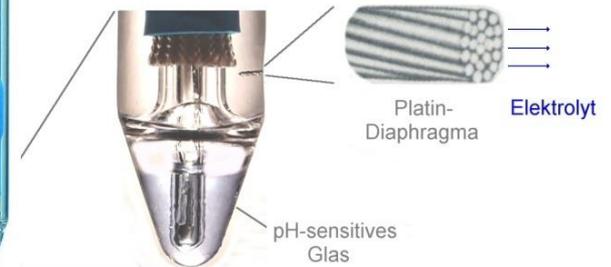
*) 1m Wassersäule



Sensor: Diaphragma aus Keramik oder Platin

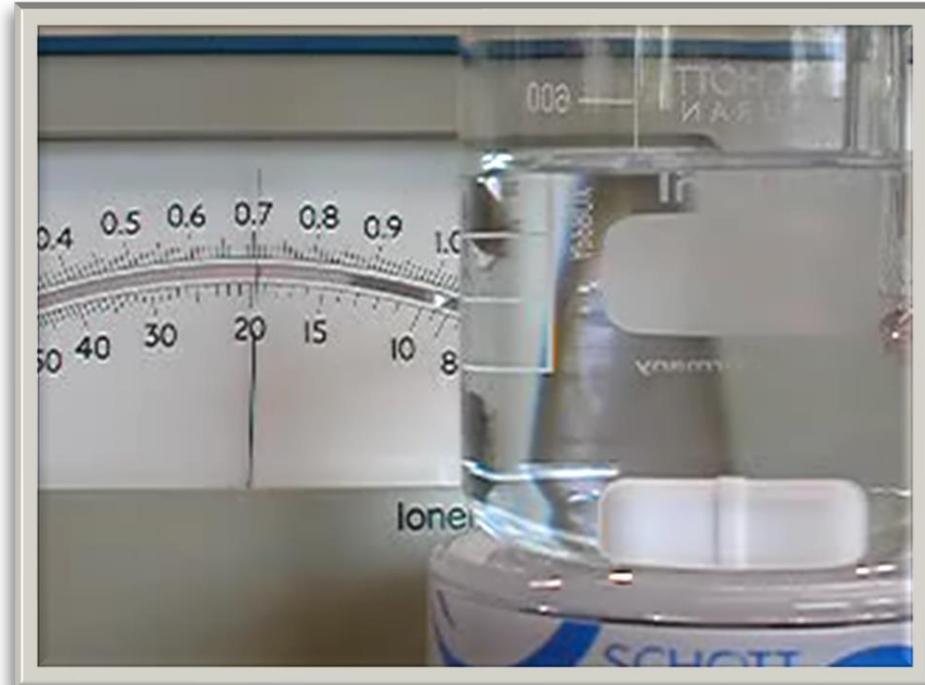


pH-Einstabmesskette



Sensor: Diaphragma aus Keramik oder Platin

Platin



Keramik

Sensor: Elektrolyt der Bezugselektrode

Elektrolyt	Typ	Anwendung
KCl 3 mol/l	L 3004	Standard-Elektrolyt für die meisten Anwendungen
KCl 2 mol/l eingedickt	L 3104	Gel für sterilisierbare Elektroden
KNO ₃ 2 mol/l + KCl 0,001 mol/l	L 2114	Anwendungen, wo Chlorid stört; Chlorid-Titration
Tieftemperatur-Elektrolyt	L 2004	für Anwendungen bis -30 °C
Tensid-Elektrolyt	L 4804	für Messungen in Tensiden und deren wässrigen Lösungen
LiCl 0,1 mol/l - in Eisessig oder - in Methanol oder - in Ethanol	L 5014 L 5024 L 5034	für Messungen (Titration) in organischen Lösungen

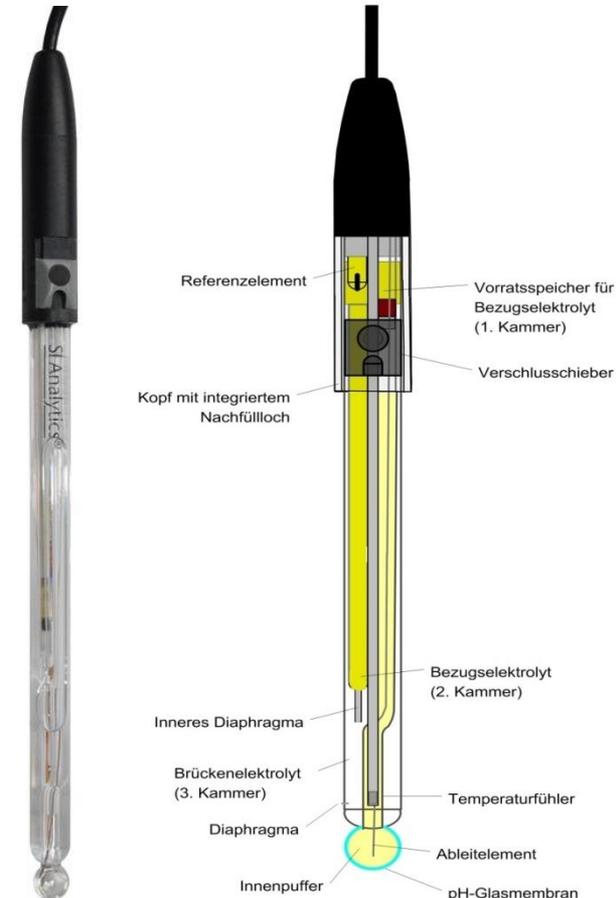
Sensor: Auswahl des Bezugssystems

Problem:
Reaktionen des Bezugssystems mit Proben

Einsatz eines Brückenelektrolyten in einer 3. Kammer

Keine Ausfällungen schwerlöslicher Silberverbindungen im Diaphragma in problematischer Matrix wie z.B.:

- ▲ schwefelhaltige Lösungen
- ▲ TRIS Puffer
- ▲ proteinhaltige Lösungen
- ▲ halogenidhaltige Lösungen



IDS-Elektroden

Digitale, intelligente Elektroden mit „Köpfchen“

Kalibrierdaten, Seriennummer, etc. sind im Kopf gespeichert.

- pH-Wert wird in der Elektrode erzeugt und digital an das Messgerät gesendet.
- Beim Elektrodentausch werden die Kalibrierdaten „mitgenommen“. Man muss nicht neu kalibrieren.
- Ein Gerät kann pH-Meter und LF-Gerät sein.



Gemeinsam finden wir die optimale Elektrode...

universelle Anwendung		extreme Anwendung	Fleisch, Käse, ...	Oberfläche	kleine Volumina	sonstige Anwendung
robust, günstig	high Performance					
						
BlueLine 22pH	BlueLine 11pH	BlueLine 13pH	BlueLine 21pH	BlueLine 27pH	BlueLine 16pH	???
L 32	N 61	N 64	L 6880	L 39	N 6000 A/BNC	???
Plastikschaft, robust	Glasschaft, Platindiaphragma, Flüssigelektrolyt	extreme pH, Salzkonzentrationen	Einstich-Messungen	Oberflächen-Messungen	Mikroelektroden für kleine Volumina	→ Katalog → Fragen sie uns
Anwendungen Trinkwasser, Meerwasser. wässrige Lösungen allgemein, Eluat, Serum, etc.		Anwendung Abwasser, entsalztes Wasser, wässrige Farben	Anwendung Fleisch, Käse, etc.	Anwendung Papier, Haut, Leder, etc.	Applications kleine Volumina, kleine Gefäße	Applications extreme Bedingungen (z.B. Temp.), extreme Matrix (z.B. HF), etc.

Was Elektroden gar nicht mögen

- ▲ Nachfüllöffnung zu
- ▲ Elektrode trocken oder in Deionat lagern
- ▲ Als Rührer benutzen
- ▲ Puffer mehrmals verwenden
- ▲ Glasmembran mechanisch reinigen/abreiben
- ▲ Ablagerungen auf Glasmembran oder Diaphragma
- ▲ Verunreinigtes Bezugssystem

technische Puffer verschiedener Hersteller mit unterschiedlichen Temperaturkoeffizienten

4.4 Kalibrieren

- Warum kalibrieren?** pH-Elektroden altern. Dabei verändern sich Nullpunkt (Asymmetrie) und Steilheit der pH-Elektrode. Als Folge wird ein ungenauer Messwert angezeigt. Durch das Kalibrieren werden die aktuellen Werte für Nullpunkt und Steilheit der Elektrode ermittelt. Kalibrieren Sie deshalb in regelmäßigen Abständen. Die Kalibrierdaten werden im Messgerät gespeichert.
- Wann unbedingt kalibrieren?**
- Nach Anschließen einer anderen Elektrode
 - Wenn die CalClock im Display blinkt:
 - nach Ablauf des Kalibrierintervalls
 - nach Spannungsunterbrechung (leere Batterien)

Puffersätze für die Kalibrierung Für eine automatische Kalibrierung können Sie die in der Tabelle angegebenen Puffersätze verwenden. Die pH-Werte gelten für die angegebenen Temperaturwerte. Die Temperaturabhängigkeit der pH-Werte wird beim Kalibrieren berücksichtigt.

Nr.	Puffersatz *	pH-Werte	bei
1	SCHOTT Instruments DIN-Puffer nach DIN 19266/NBS	1,679	25 °C
		4,006	
		6,865	
		9,180	
		12,454	
2	SCHOTT Instruments Technische Puffer nach DIN 19267	2,000	25 °C
		4,010	
		7,000	
		10,011	
3	Merck1 *	4,000	20 °C
		7,000	
		9,000	
4	Merck2 *	1,000	20 °C
		6,000	
		8,000	
		13,000	
5	Merck3 *	4,660	20 °C
		6,880	
		9,220	
6	DIN 19267 *	1,090	25 °C
		4,650	
		6,790	
		9,230	

Nr.	Puffersatz *	pH-Werte	bei
7	Mettler Toledo USA *	1,679	25 °C
		4,003	
		7,002	
		10,013	
8	Mettler Toledo TEC *	1,995	25 °C
		4,005	
		7,002	
		9,208	
9	Fisher *	2,007	25 °C
		4,002	
		7,004	
		10,002	
10	Fluka BS *	4,006	25 °C
		6,984	
		8,957	
11	Radiometer *	1,678	25 °C
		4,005	
		7,000	
		9,180	
12	Baker *	4,006	25 °C
		6,991	
		10,008	
13	Metrohm *	3,996	25 °C
		7,003	
		8,999	
14	Backman *	4,005	25 °C
		7,005	
		10,013	
15	Hamilton Duracal *	4,005	25 °C
		7,002	
		10,013	
16	Precisa *	3,996	25 °C
		7,003	
		8,999	

* Marken- oder Warennamen sind gesetzlich geschützte Marken ihrer jeweiligen Inhaber (siehe Seite 55).

technische Puffer verschiedener Hersteller mit unterschiedlichen Temperaturkoeffizienten

A, B, C = unter. Hersteller

Typ	pH 4,00	pH 7,00	A: pH 10,00	B: pH 10,00	C: pH 10,01
5°C	3,99			10,52	10,24
10°C	3,99	7,05	10,45	10,39	10,18
15°C	3,99	7,03	10,29	10,26	10,12
20°C	3,99	7,01	10,14	10,13	10,06
25°C	4,00	7,00	10,00	10,00	10,01
30°C	4,00	6,99	9,87	9,87	9,97
35°C	4,01	6,98	9,75		
40°C	4,02	6,97	9,64	9,61	9,88
45°C					
50°C				9,35	9,82

mgl. Fehler bei Kalibrierung mit techn. Puffern

Typ	pH 4,00	pH 7,00	A: pH 10,00	B: pH 10,00	C: pH 10,01
5°C	3,99			10,52	10,24
10°C	3,99	7,05	10,45	10,39	10,18
15°C	3,99	7,03	10,29	10,26	10,12
20°C	3,99	7,01	10,14	10,13	10,06

- ▲ Moderne pH-Meter haben autom. Puffererkennung. Dazu muß man dem pH-Meter aber den Hersteller des Satzes eingeben (Typ A, B, C):
- ▲ Kalibrierung bei 10°C (Puffer im Kühlschrank) mit techn. Puffer pH 7 und pH 10. Statt des eingegeben Puffers Typ A wird aber Typ C verwendet.
- ▲ Kalibrierung bei pH 7 in Ordnung
- ▲ Bei pH 10: Pufferwerte: Statt -190mV (für 10,45) -178,7mV (für 10,18) d.h.: $DpH = 0,21$. Dieser Wert wird dann aber 10,45 zugeordnet!!
- ▲ => **Nullpunkt ist OK, Steilheit ist falsch!!**

technische Puffer verschiedener Hersteller mit unterschiedlichen Temperaturkoeffizienten

4.4 Kalibrieren

- Warum kalibrieren?** pH-Elektroden altern. Dabei verändern sich Nullpunkt (Asymmetrie) und Steilheit der pH-Elektrode. Als Folge wird ein ungenauer Messwert angezeigt. Durch das Kalibrieren werden die aktuellen Werte für Nullpunkt und Steilheit der Elektrode ermittelt. Kalibrieren Sie deshalb in regelmäßigen Abständen. Die Kalibrierdaten werden im Messgerät gespeichert.
- Wann unbedingt kalibrieren?**
- Nach Anschließen einer anderen Elektrode
 - Wenn die CalClock im Display blinkt:
 - nach Ablauf des Kalibrierintervalls
 - nach Spannungsunterbrechung (leere Batterien)

Puffersätze für die Kalibrierung Für eine automatische Kalibrierung können Sie die in der Tabelle angegebenen Puffersätze verwenden. Die pH-Werte gelten für die angegebenen Temperaturwerte. Die Temperaturabhängigkeit der pH-Werte wird beim Kalibrieren berücksichtigt.

Nr.	Puffersatz *	pH-Werte	bei
1	SCHOTT Instruments DIN-Puffer nach DIN 19266/NBS	1,679	25 °C
		4,006	
		6,865	
		9,180	
		12,454	
2	SCHOTT Instruments Technische Puffer nach DIN 19267	2,000	25 °C
		4,010	
		7,000	
		10,011	
3	Merck1 *	4,000	20 °C
		7,000	
		9,000	
4	Merck2 *	1,000	20 °C
		6,000	
		8,000	
		13,000	
5	Merck3 *	4,660	20 °C
		6,880	
		9,220	
6	DIN 19267 *	1,090	25 °C
		4,650	
		6,790	
		9,230	

Nr.	Puffersatz *	pH-Werte	bei
7	Mettler Toledo USA *	1,679	25 °C
		4,003	
		7,002	
		10,013	
8	Mettler Toledo TEC *	1,995	25 °C
		4,005	
		7,002	
		9,208	
9	Fisher *	2,007	25 °C
		4,002	
		7,004	
		10,002	
10	Fluka BS *	4,006	25 °C
		6,984	
		8,957	
11	Radiometer *	1,678	25 °C
		4,005	
		7,000	
		9,180	
12	Baker *	4,006	25 °C
		6,991	
		10,008	
13	Metrohm *	3,996	25 °C
		7,003	
		8,999	
14	Backman *	4,005	25 °C
		7,005	
		10,013	
15	Hamilton Duracal *	4,005	25 °C
		7,002	
		10,013	
16	Precisa *	3,996	25 °C
		7,003	
		8,999	

* Marken- oder Warennamen sind gesetzlich geschützte Marken ihrer jeweiligen Inhaber (siehe Seite 55).

Sensor: Aufbewahrung

Einstabmeßketten und Bezugselektroden

- ▲ Membran und Diaphragma in Bezugselektrolytlösung (üblicherweise KCl 3 mol/l)
- ▲ Nach evtl. trockener Aufbewahrung die Elektrode zur Neuformierung der Quellschicht mindestens 24h in Wasser bzw. Elektrolytlösung wässern.



Sensor: Wartung

Glasmembran

▲ Reinigung

- ▲ Salzsäure 2 mol/l (Ablagerung)
- ▲ Detergentienlsg. (org. Rückst.; Fette)
- ▲ Pepsin/Salzsäure (1%/1%) (Proteine)
- ▲ Diethylether (Fette)

▲ Beizen (als letzte Alternative)

- ▲ Ammoniumfluoridlsg. (20%) oder verdünnte Flußsäure (1-2 min.);
anschl.
verd. Salzsäure
- ▲ Natronlauge 4%: weniger aggressiv
- ▲ Nach Beizen zum Formieren in Wasser/Elektrolyt

Bezugselektrode

▲ Reinigung innen:

- ▲ Elektrolyt austauschen
- ▲ Auskristallisiertes KCl durch Erwärmen lösen

▲ Reinigung außen:

- ▲ Pepsin/Salzsäure (1%/1%) (Proteine)
- ▲ Thioharnstoff/Salzsäure bei Sulfiden
- ▲ Luft im Diaphragma: evakuieren

- ▲ Zur Reinigung entleeren, Reinigungsmittel darf nicht ans Bezugssystem gelangen, mit Elektrolyt ausspülen!

Sensor: Wartung / Lebensdauer

- ▲ **Wartung des Sensors**
 - ▲ Kalibrierung in entsprechenden Intervallen
 - ▲ Sensoroberfläche + Diaphragma auf Beläge prüfen, ggf. reinigen
- ▲ **Lebenserwartung**
 - ▲ Bei richtiger Lagerung und Wartung kann die Lebensdauer einer Elektrode ohne weiteres einige Jahre betragen.
- ▲ **Standzeit von Elektroden kann verkürzt werden durch**
 - ▲ hohe Temperaturen
 - ▲ hoher und/oder schwankender Prozessdruck
 - ▲ gegenüber der Glasmembran aggressive Medien
 - ▲ Vergiftung/Schädigung des Bezugssystems

pH-Messung - Genauigkeit

Eine pH-Messung ist nur so genau, wie ihr schwächster Teil es erlaubt!

Folgende Punkte beeinflussen die Genauigkeit der pH-Messung:

- ▲ Richtigkeit der verwendeten Puffer
- ▲ Richtigkeit der Temperaturmessung / Temperaturkorrektur
- ▲ Art des Diaphragmas / Elektrode: Gel, Flsg.-Elektrolyt
- ▲ Zustand des Diaphragmas (Diffusionpotentiale ? / Verunreinigungen?)
- ▲ Genauigkeit des pH-Meters: Auflösung, Reproduzierbarkeit
- ▲ Rühren
- ▲ Individuelle Handling

pH-Messung - Genauigkeit

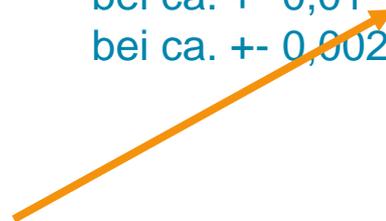
Eine Vielzahl von möglichen Fehler macht eine Genauigkeitsabschätzung eher schwierig:

Messung unter normalen Bedingungen mit Standard-Elektroden und pH-Meter:

Genauigkeit	bei ca. +- 0,03 bis 0,05 pH Einheiten
Reproduzierbarkeit	bei ca. +- 0,01 bis 0,02 pH-Einheiten

Messungen mit high-Performance-Elektroden (Platin-/Schliff- Diaphragma), pH-Meter mit einer Auflösung von $\text{pH}=0,001$ und einem Wasserbad

Genauigkeit	bei ca. +- 0,01 bis 0,02 pH Einheiten
Reproduzierbarkeit	bei ca. +- 0,002 bis 0,003 pH-Einheiten



Keine höhere Genauigkeit, da Puffer nicht genauer sind!!!

Basischeck:

- ▲ Elektrode richtig angeschlossen? pH-Meter eingeschaltet?
- ▲ Im Falle autom. Puffererkennung: ist der verwendete Puffer geeignet?
- ▲ Sind die Puffer frisch?
- ▲ Kabel/Anschlüsse in Ordnung: Korrosion, Verschmutzung?
- ▲ Sind unerwünschte Luftblasen in der Elektroden?
- ▲ Bei befüllbaren Elektroden:
 - ▲ ist der Füllstand ok?
 - ▲ Ist das Fülloch bei Messungen geöffnet und wird es bei Lagerung geschlossen?
- ▲ taucht die Elektrode richtig ein? Membran und Diaphragma vollständig benetzt?

ausführlicher Check:

1. pH-Meter im mV-Modus schalten, Elektrode in Puffer 7 tauchen.
-> mV-Wert notieren (ideal 0mV)
2. Falls mV-Wert zwischen +30mV und -30mV liegt: weiter bei 4.
3. Falls nicht:

Referenz-System ist wahrscheinlich vergiftet -> Elektrolyt entfernen, mit Elektrolytlösung spülen und dann mit frischer Elektrolytlösung befüllen.

mV neu messen. Falls immer noch außerhalb +- 30mV -> Elektrode irreversibel vergiftet -> ersetzen

ausführlicher Check:

4. Nach Reinigung Elektrode in Puffer 4 tauchen
-> mV-Wert notieren (ideal 177mV).
5. Falls Potential immer noch zwischen +-30mV
-> Elektrode ist unsensibel -> Überprüfen der Verbindungen
-> eventl. interner elektrischer Defekt.
6. Falls Potential zwischen 50 und 150mV: Membran ist eventl. belegt. -> geeignete Reinigung / wässern in KCl
-> Test wiederholen. Falls keine Besserung: Membran ist gealtert.
-> Elektrode ersetzen.
7. Falls Potential zwischen 150 und 200mV: Elektrode ist OK
-> pH-Meter defekt?

ausführlicher Check:

8. Falls Potential zwischen 150 und 200mV, der Wert driftet aber:

Diaphragma ist verschmutzt oder verstopft.

-> falls nach geeigneter Reinigung keine Besserung: ersetzen

9. Zufällige Potentiale können durch elektrischen Defekt im System Elektrode/Kabel ausgelöst werden.

Falls auch bei bekannt guten Kabel/Elektrodensystemen dies der Fall ist

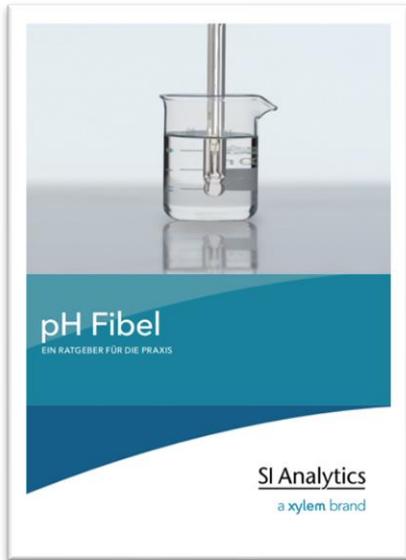
-> Defekt im pH-Meter?

Falls das Ergebnis immer noch unbefriedigend ist:

Wählen Sie eine besser geeignete Elektrode aus:

- ▲ Bei extremen Salzkonz. oder bei ionenarmen Medien:
 - ▲ Platindiaphragma oder Schliffdiaphragma
- ▲ Bei hohen Metallionenkonz.:
 - ▲ Platindiaphragma oder Schliffdiaphragma
- ▲ Bei Elektrodengiften:
 - ▲ IOLine-Elektroden mit Iod/Iodidreferenzsystem

Falls immer noch Probleme da sind: **Kontaktieren Sie uns!!**



Herzlichen Dank
für Ihre
Aufmerksamkeit !

