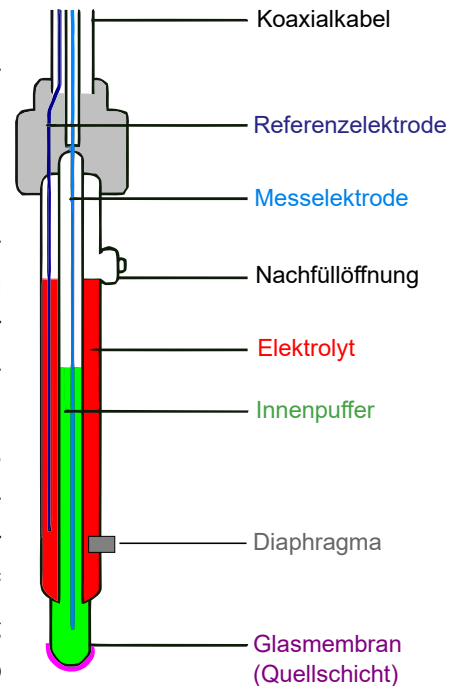


Die **Glaselektrode** ist die häufigste Variante einer pH-Elektrode und wird zur Messung des pH-Wertes eingesetzt. Sie ist in der täglichen Laborpraxis geeigneter als die Wasserstoffelektrode.

Die Messelektrode stellt eine Silber-Silberchlorid-Elektrode dar. Als Lösung dient eine gepufferte Kaliumchloridlösung (Innenpuffer). Die am unteren Ende befindliche Glasmembran, stellt die eigentliche pH-sensitive Schicht dar. Es handelt sich um eine **Quellschicht**, in der  $\text{Na}^+$ -Ionen gegen  $\text{H}^+$ -Ionen ausgetauscht werden können. Auf der Innenseite der Quellschicht ist der  $\text{H}^+$ -Anteil durch den Innenpuffer mit  $\text{pH} = 7,00$  festgelegt. Wird nun die Elektrode in eine saure,  $\text{H}^+$ -reiche, Lösung gehalten, so lagern sich  $\text{H}^+$ -Ionen an der äußeren Seite in die Quellschicht des Glases ein. Es bildet sich also bei niedrigen pH-Werten außen eine Quellschicht mit größeren  $\text{H}^+$ -Anteil als innen. Bei basischem pH-Wert der Probelösung ist der  $\text{H}^+$ -Anteil der Glasmembran außen geringer als auf der Innenseite. Über komplizierte Vorgänge kommt es zur Ausbildung eines  $\text{H}^+$ -abhängigen elektrochemischen Potentials, das am Silberstab (Messelektrode) abgegriffen werden kann. Eine einfache Glaselektrode reicht zur pH-Messung jedoch nicht aus.



**Abb. 1:** Bau einer Einstabmesskette mit Referenzelektrode und Glaselektrode (commons.wikimedia.org, Autor: SusanW)

Sie muss mit einer **Bezugselektrode** verschaltet sein, denn es lassen sich prinzipiell nur Potentialdifferenzen (Spannungen) messen! Die Bezugselektrode muss ein sehr konstantes und genau bekanntes Potential besitzen. Meistens handelt es sich auch hier um eine **Silber-Silberchlorid-Elektrode**. Als Elektrolyt dient dabei eine Kaliumchlorid-Lösung. Die Referenzelektrode steht über ein ionendurchlässiges Diaphragma in elektrischem Kontakt mit der Messlösung. Da der Wert des Potential der Bezugselektrode bekannt ist, kann das Gerät direkt das Potential der Messlösung oder den pH-Wert anzeigen. Fast immer werden Bauformen gewählt, bei denen die Bezugselektrode mit in den Messstab eingebaut sind. Mess- und Bezugselektroden bilden sogenannte **Einstabmesskette**.

### 2-Punkte-Kalibrierung des pH-Meters bzw. der Glaselektrode

Vor Absolutmessungen des pH-Wertes muss das pH-Messgerät kalibriert werden. Zu diesem Zweck wird die pH-Elektrode in Pufferlösungen mit definierten pH-Werten getaucht und der dabei am Messgerät angezeigte Wert auf den Sollwert gestellt. Bei der **2-Punkt-Kalibrierung** wird zuerst mit einem Puffer mit  $\text{pH} = 7,0$  die **Asymmetrie der Elektrode** korrigiert und anschließend mit einem anderen Puffer die **Steilheit**. Beide Größen sind charakteristische Kennwerte einer Elektrode und verändern sich mit zunehmendem Alter.

- **Asymmetrie und Asymmetriekorrektur**

Die Asymmetrie gibt die tatsächlich gemessene Spannung an, wenn theoretisch die Potentialdifferenz Null sein sollte. Taucht man eine Glaselektrode in eine Pufferlösung mit  $\text{pH} = 7,00$ , so ist die  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Konzentration innerhalb und außerhalb des Messgerätes gleich (da der Innenpuffer auch  $\text{pH} = 7,00$  besitzt). Die Spannung zwischen Bezugselektrode und Messelektrode müsste  $0,0 \text{ V}$  betragen, das Gerät sollte dann  $\text{pH} = 7,00$  (bzw. Potential  $E = \dots\dots\dots \text{ V}$ ) anzeigen. Jede Glaselektrode weicht von diesem Idealzustand etwas ab. Die Abweichung entspricht der **Asymmetrie der Elektrode**. Bei der **Asymmetriekorrektur** kann man durch einen Regler (z.B. Drehknopf) den angezeigten pH-Wert (bzw. Potential) an den Sollwert anpassen.

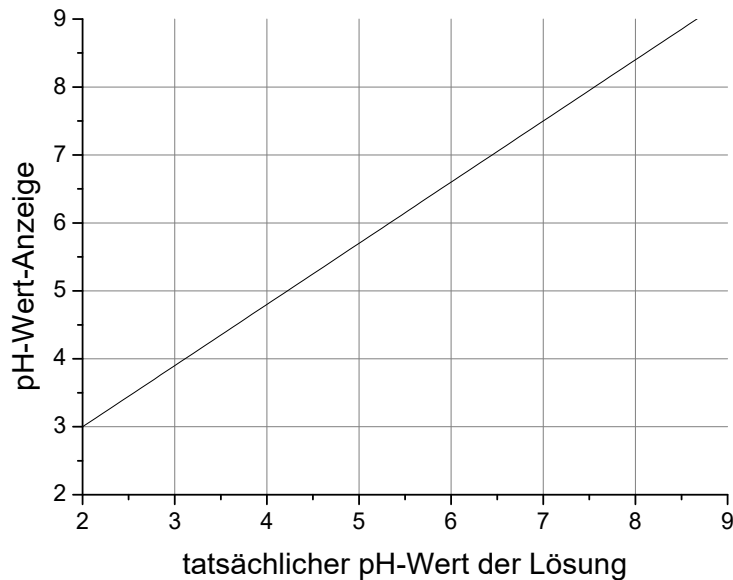
- **Steilheit und Steilheitskorrektur**

Die **Steilheit der Elektrode** gibt an, wie groß die Potentialdifferenz bei der Änderung der Konzentration eines Analyten (hier:  $\text{H}^+$ ) um den Faktor 10 ist.

**1. Welche pH-Wert-Differenz und welche Potentialdifferenz erwartet man theoretisch, wenn die  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Konzentration um den Faktor 10 geändert wird?**

Glaselektroden erreichen heute etwa eine Steilheit von 57mV über weite Konzentrations- bzw. pH-Bereiche. Durch ein weiteren Regler (z.B. Stellrad) kann die Potentialanzeige/ pH-Wert-Anzeige an den Sollwert angepasst werden. Hat man eine pH-Elektrode an 2 Messpunkten kalibriert, so entspricht die Anzeige im aufgespannten pH-Bereich idealerweise den Soll-Werten. Durch die Korrektur ist die Asymmetrie ausgeglichen und die Steilheit an den Soll-Wert angepasst worden.

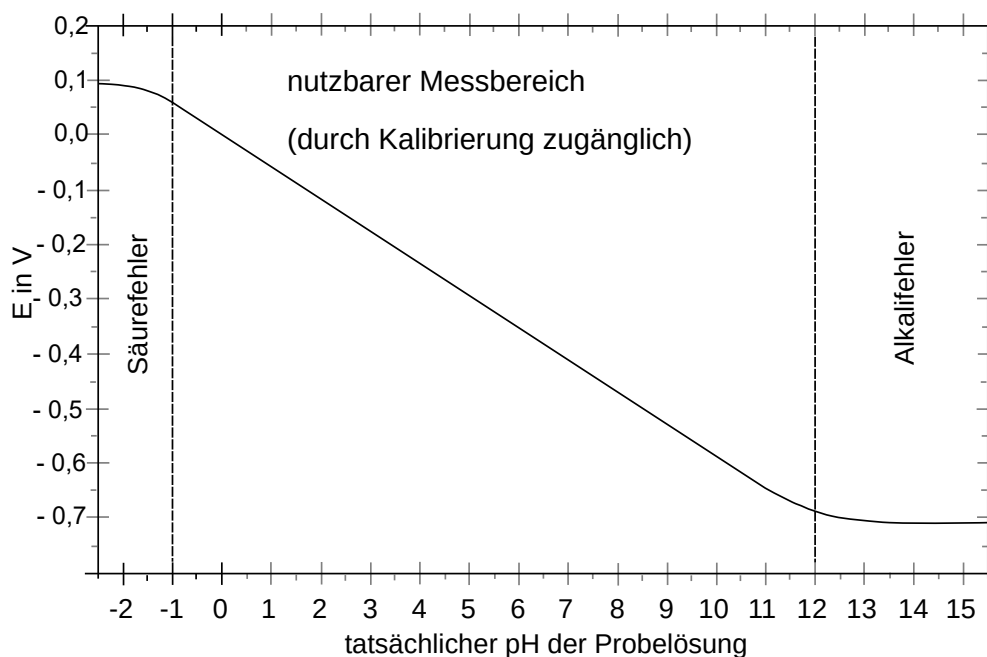
**2. Geben Sie die Asymmetrie bei pH = 7 und Steilheit [a) in pH-Werten, b) in mV] der Elektrode aus Abb. 2 an. Zeichnen Sie ein, wo und wie diese Werte ermittelt werden können.**



**Abb. 2:** Kalibrierdiagramm (Quelle: eigenes Werk)

- **Alkalifehler, Säurefehler**

Die Steilheit ist nur in einem bestimmten Bereich konstant. Bei der Messung im stark sauren Bereich (pH < 0) und sogar noch stärker im alkalischen Bereich (pH > 12) kommt es zum Säure- bzw. Alkalifehler der Elektrode.



**Abb. 3:** Säure- und Alkalifehler (Quelle: www.commonswikimedia.org. Autor: Ssw1235)

**3. Beurteilen Sie die Asymmetrie und die Steilheit der Elektrode, mit der Kennlinie aus Abb. 3.**