Bau und Funktionsweise der Glaselektrode

CC BY NC SA
↓: laborberufe.de

Die **Glaselektrode** ist die häufigste Variante einer pH-Elektrode. Sie ist viel praktischer als eine **Wasserstoffelektrode**, die den Umgang mit H_2-Gas und *platiniertem Platin* voraussetzt.

Wie bei allen potentiometrischen Apparaturen, wird letzten Endes eine elektrische Spannung gemessen. Es handelt sich um die Potentialdifferenz zwischen einer *Referenzelektrode* mit konstantem Potential und einer *Messelektrode, deren* Potential von der Analytkonzentration abhängt. Durch die Spannungsmessung lässt sich indirekt das Potential der Messelektrode bestimmen. Mithilfe der NERNST'schen Gleichung kann dann auf die Konzentration des Analyten geschlossen werden, hier also $c(H_3O^+)$. Fast immer sind Referenzelektrode und Messelektrode als **Einstabmesskette** baulich vereint sind (*kombinierte Glaselektrode).*

Die Referenzelektrode muss ein möglichst konstantes Potential besitzen. Meistens handelt es sich 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, in der die Einstabmesskette taucht.

Auch 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. Auf der Innenseite der Quellschicht ist der H^+-Anteil durch den Innenpuffer mit pH =7,00 festgelegt. An der Außenseite der Quellschicht des Glases ist der H^+-Ionen-Anteil von der H^+-Konzentration der Messlösung abhängig.

Über komplizierte Vorgänge führt dieser Unterschied zur Ausbildung der H^+-abhängigen elektrochemischen Potentials, das am Silberstab (Messelektrode) abgegriffen werden kann.

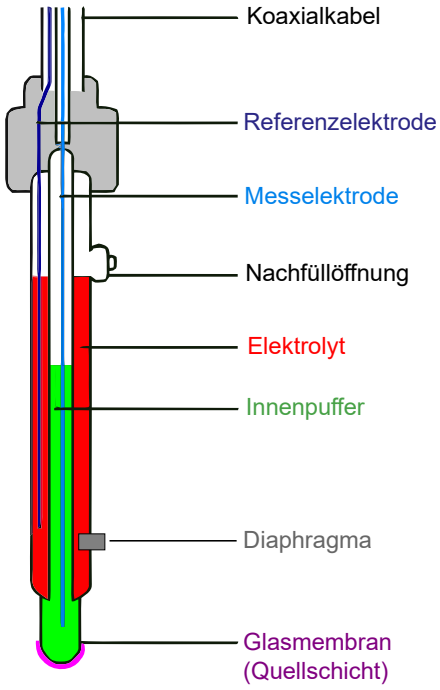

***Abb. 1**: Bau einer Einstabmesskette* *(commons.wikimedia.org, Autor: SusanW)*

2. Zweipunkte-Kalibrierung des pH-Meters

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 Zweipunkt-Kalibrierung wird zuerst mit einem Puffer mit 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 pH = 7,00, so ist die H_3O^+-Konzentration innerhalb und außerhalb des Messgerätes gleich da der Innenpuffer auch pH = 7,00 besitzt. Die Spannung zwischen Bezugselektrode und Messelektrode müsste 0,00 V betragen, das Gerät sollte dann pH = 7,00 (bzw. Potential E = ……..…… 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 Steilheitkorrektur

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

1. Welche pH-Wert-Differenz und welche Potentialdifferenz erwartet man theoretisch, wenn die H_3O^+-Konzentration um den Faktor 10 geändert wird?

Glaselektroden erreichen heute etwa eine Steilheit von 57 mV über weite Konzentrations- bzw. pH-Bereiche. Durch ein weiteren Regler (z.B. Stellrad) kann die Potentialanzeige bzw. 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 bei der Elektrode der Abb. 2 an:

a) ***Asymmetrie bei pH = 7 in mV***

b) ***Steilheit in mV pro pH-Einheit***

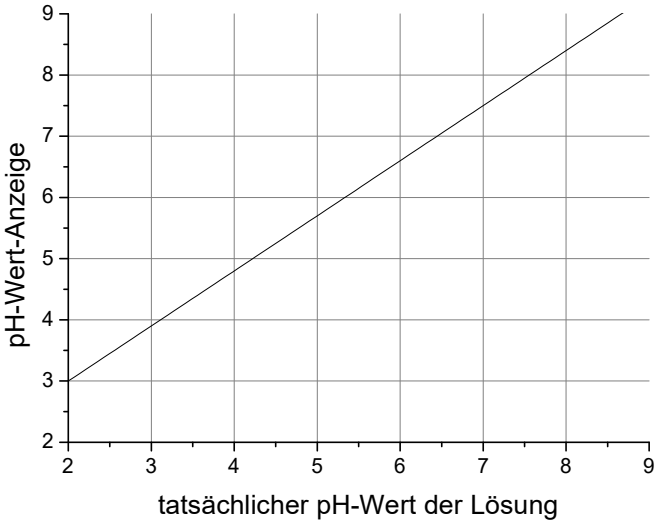

Abb. 2: *Kalibrierdiagramm (Quelle: e.W.)*

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.