

## Präzise pH-Messung mit der Wasserstoffelektrode

Dr. Hans-Joachim Kohnke

Gaskatel GmbH

### Einleitung

In der Chemie hat sich der pH-Wert als Maß für den sauren oder basischen Charakter von wässrigen Lösungen etabliert.

Auch unter schwierigen Bedingungen den richtigen pH-Wert messen – mit der schon etablierten pH empfindlichen Wasserstoffelektrode und einer konstanten Referenzelektrode ist der pH-Wert exakt bestimmbar.

Die pH-Skala ist rückführbar auf einen Satz von Standard-Lösungen, deren pH-Wert nach internationalen Standards festgelegt wurde. Untersuchungen hierzu erfolgen z.B. auch im **Fachgebiet Elektrochemie** der physikalisch-technischen Bundesanstalt (PTB) in Braunschweig.

Bei Präzisionsmessungen wird der pH-Wert der Lösungen mit einer Kombination aus Wasserstoffelektrode und Silberchlorid bzw. Quecksilberchlorid bestimmt. Die Wasserstoffelektrode (Messelektrode) ist dabei pH-sensitiv, wohingegen die Quecksilberchlorid-Elektrode, auch Kalomel-Elektrode genannt, (Referenzelektrode) nicht vom pH-Wert abhängt. Damit die Referenzelektrode stabil und geschützt ist, wird diese von einer KCl-Lösung umgeben. [1].

Tatsächlich werden aber die meisten pH-Messungen mit Indikatoren oder einer Glaselektrode und pH-Meter durchgeführt. Nur vereinzelt, für spezielle, besondere Genauigkeit erfordernde Messaufgaben, wie beispielsweise der Überprüfung von pH-Puffern, werden Wasserstoffelektroden herangezogen, weil diese bisher wenig anwendungsfreundlich waren.

Dieser Artikel soll den geschichtlichen Rückblick vollziehen und zeigen, dass Messungen mit der neuartigen Wasserstoffelektrode nicht mehr nur den Spezialisten und Genauigkeitsliebhabern vorbehalten sein müssen.

### Geschichtliches

Im Chemieunterricht taucht früher oder später der pH-Begriff auf. Die Schüler lernen dann „Der pH-Wert ist der negative dekadische Logarithmus der Wasserstoffionen Aktivität“.

Nun, das ist sicherlich nicht verkehrt – aber wer versteht das in einem Alter zwischen 12 und 16 Jahren? Ist es später möglich? Was ist dekadisch, Logarithmus oder Aktivität?

Verständlicher wird dies sicherlich, wenn man die Gedanken und Experimente des damaligen Erfinders des pH-Begriffs, dem dänischen Biochemiker Sören Sørensen von 1906, nachvollzieht. Damals ist aufgefallen, dass zwischen der Wasserstoffelektrode und einer Kalomel-Elektrode eine Spannung entsteht, die von der Azidität, also dem Säuregehalt, der Lösung dazwischen abhängt. Weil die Säuren als Protonenspender angesehen werden und weil die Wasserstoffelektrode ( $H_2 \leftrightarrow 2H^+ + 2e^-$ ) ihr Potential nach der Konzentration der Protonen einstellt, hat sich daher schnell der Begriff – potentia hydrogenii – pH – etabliert [2]

Verbindet man den einen Pol eines Spannungsmessgerätes mit der Wasserstoffelektrode und den anderen Pol mit einer unabhängigen Elektrode, z.B. der Kalomel-Elektrode, so hat man damit eine pH-Sonde aufgebaut. So einfach wäre der Versuch und für Schüler sicherlich anschaulicher als der komplizierte Merksatz.

Dieser Aufbau war bis vor 80 Jahren üblich, jedoch oft unpraktisch. Hauptsächlich, weil die Wasserstoffelektrode in Ihrem Aufbau kompliziert war.

Daher hat sich seit 1930 die Glaselektrode als pH-Sonde durchgesetzt. Nun ist das Verhalten der Glasmembran nicht einfach zu vermitteln, die theoretischen pH-Abhängigkeiten werden oft nicht erreicht und daher die Abweichungen durch Kalibrierung in Pufferlösungen behoben. Um diese Abweichungen zu minimieren gibt es eine Vielzahl von Spezialelektroden für niedrige Temperaturen, für hohe Temperaturen, für niedrige pH-Werte, für hohe pH-Werte, für hohe Fluoridkonzentrationen usw.

Dies hat dazu geführt, dass die Vermittlung des pH-Wertes nicht einfacher geworden ist, wenn dem Schüler oder Anwender die Funktion der pH-Sonde schon kaum verständlich gemacht werden kann.

### Indikatoren

Ob nun als Papier, Stäbchen oder flüssige Indikatoren haben diese ihre Bedeutung zur raschen pH-Wert Bestimmung nicht verloren. Die Überprüfung erfolgt dann visuell über eine Vergleich-Farbtabelle. Je nach Anforderungen gibt es Universalindikatoren für den gesamten pH-Bereich, oder spezielle Indikatoren, die einen kleinen Bereich mit einer hohen Präzision abdecken. In allen Fällen können aber Messfehler auftreten durch:

**Verweilzeit:** Je nach Puffersystem muss das Indikatorpapier nur Sekunden oder teilweise mehrere Minuten in der Lösung verbleiben

**Temperatur:** Die Indikatoren sind für 20°C optimiert. Bei warmen oder sogar heißen Lösungen ändert sich das Ionenprodukt des Wassers jedoch bedeutend. Hier können Fehler bis zu 2 pH-Stufen auftreten

**Farbfehler:** Schlechte Beleuchtung, farbige Lösungen....



Abb. 1 Typisches Universal Indikatorpapier

### Glaselektrode:

Bei potentiometrischen Messungen des pH-Wertes wird meist die Glaselektrode eingesetzt. Max Cremer hat im Jahr 1906 entdeckt, dass sich an der Glasmembran eine Spannung einstellt, wenn Flüssigkeiten unterschiedlicher Azidität auf jeweils einer Seite der Membran anliegen [3]. Unter den vielen Arbeiten sollte die von McInnes erwähnt werden, der 1929 eine Verbesserung der

Glaselektrode erreicht hat, die den Einsatz als pH-Sonde rechtfertigte. [4]. In den folgenden Jahren wurden die Glasmembran und die zugehörige Messelektronik weiter verfeinert, so dass die Gefahr von Fehlmessungen immer geringer wurden [5]. Dennoch bleiben einige Abweichungen vorhanden.

Der typische Aufbau der Glaselektrode ist in der Abbildung 2 zu sehen. Auf der Innenseite der Glasmembran ist eine Messelektrode in einem Innenpuffer. Die Außenseite der Glasmembran wird über eine Referenzelektrode gemessen, die durch einen Elektrolyten und ein Diaphragma geschützt ist.

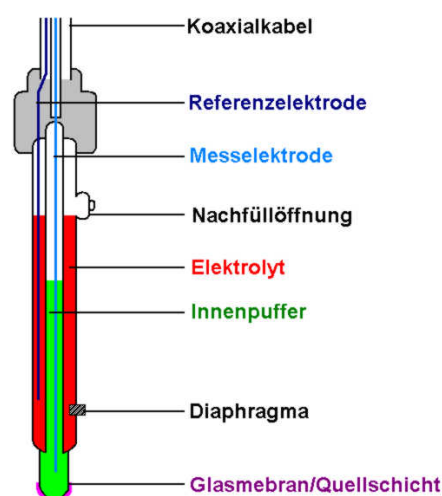


Abb.2: Typische Glaselektrode

Der Potentialabfall über Membranen im Allgemeinen wird durch die Goldman-Gleichung beschrieben [6]. Als Faktoren gehen die Beweglichkeiten und Konzentrationen der Anionen und Kationen ein. Bewegt sich nur eine Ionensorte, so stellt sich ein Membranpotential ein, welches nur von der Konzentration abhängt. Gewünscht wäre eine Membran, die nur Protonen transportiert, also eine semipermeable Membran für Protonen. Dann wäre das Membranpotential eine Funktion der Protonenkonzentration.

Leider ist dies bei der Glasmembran nicht vollständig der Fall. Die Abhängigkeit von weiteren Faktoren außer der Wasserstoffionenkonzentration bringt es mit sich, dass sich Nernstfaktor oder Elektrodensteilheit nicht bei 57,7mV (bei 18°C) sondern bei einem niedrigeren Wert einstellen. Diese Abweichungen müssen durch Kalibrierung der Messgeräte kompensiert werden [7].

**Alkali Fehler:** Je nach Glassorte und Temperatur beginnt der Alkali-Fehler oberhalb von pH 11

**Säurefehler:** Wiederum abhängig von Glassorte und Temperatur macht

sich der Säurefehler erst unterhalb von pH 1 bemerkbar.

**Widerstand:** Je nach Dicke der Glasmembran liegt der Widerstand der Glaselektrode im Mega-Ohm Bereich. Zur Messung der Spannung eignen sich dann nur Elektrometervverstärker mit einem Eingangswiderstand im Giga-Ohm Bereich. Damit sind diese Geräte empfindlich, auch was die Sauberkeit der Umgebung angeht (Wasserdampf, Elektrolyte, Elektrosmog)

**Mechanik:** Die Glasmembran ist teilweise nur 30 µm dick und entsprechend empfindlich.

**Fluorid:** Fluoridionen oder HF führen innerhalb kurzer Zeit zur Korrosion des Glases. Es bildet sich  $\text{SiF}_4$  – das Glas löst sich auf.

### Die Wasserstoffelektrode

Durch die Glaselektrode ist die Wasserstoffelektrode seit 1930 mehr und mehr in Vergessenheit geraten – insbesondere der komplizierte und teure Aufbau hat mögliche Anwender abgeschreckt.

Nun hat sich auch bei der Wasserstoffelektrode in den letzten 20 Jahren etwas getan. Durch die Brennstoffzellentechnik sind mittlerweile praktische und handliche Wasserstoffelektroden erhältlich. Dies liegt daran, dass nun kleine Wasserstoffspeicher vorhanden sind, die die Wasserstoffelektrode für einen sehr langen Zeitraum sicher mit Wasserstoff versorgen. Außerdem ist die Aktivität der Wasserstoffkatalysatoren verbessert worden. Dadurch sind Einflüsse anderer Oxidations- oder Reduktionsmittel wesentlich geringer als vorher.

In der Abbildung 3 ist schematisch die klassische Wasserstoffelektrode (ohne Wasserstoffflasche) dargestellt. In der Abbildung 4 ist ein kompakter Aufbau zu sehen.

Aufgrund der besonderen Stabilität des Platins, insbesondere wenn das Platin durch den Wasserstoff geschützt ist, sind diese Elektroden extrem robust und messen reproduzierbar. Daher wurde das Wasserstoffpotential als die Basis aller thermodynamischen Redox-Reaktionen gewählt. Auch für die pH-Messung!

Die Messung des pH-Wertes mit einer Wasserstoffelektrode ist über den gesamten pH-Bereich exakt richtig. Auch die Steilheit der Kennlinie wird nicht durch Temperatur oder Einfluss anderer Salze beeinflusst. Daher muss streng genommen bei der pH-Messung mit der Wasserstoffelektrode nicht kalibriert

werden Dies ist in der Abbildung 5 als Messung dargestellt.

In älteren Arbeiten wird erwähnt, dass die Wasserstoffelektrode aufgrund des Potentials mit Silber, Kupfer oder Quecksilber belegt wird, wenn diese Ionen in dem Elektrolyten vorliegen [8].

Dieser galvanische Überzug kann sich negativ auf die Genauigkeit des Wasserstoffpotentials auswirken. Jedoch werden diese Metalle leicht vom Platin gelöst, wenn die Elektrode mit konzentrierter Salpetersäure gereinigt wird.

In älteren Arbeiten sind auch unterschiedliche geometrische Aufbauten oder Beschichtungsvarianten wie z.B. platinisiertes Platin erwähnt. [9]. Ziel ist es dabei die Stabilität des Potentials zu erhöhen. Der Durchbruch ist dann durch den Einsatz von Gasdiffusionselektroden aus der Brennstoffzellentechnik gekommen. Diese Elektroden mit einer extrem großen Oberfläche und Filtereigenschaften zeigen ein sehr langzeitstabiles Verhalten. [Patent DE 4112784]

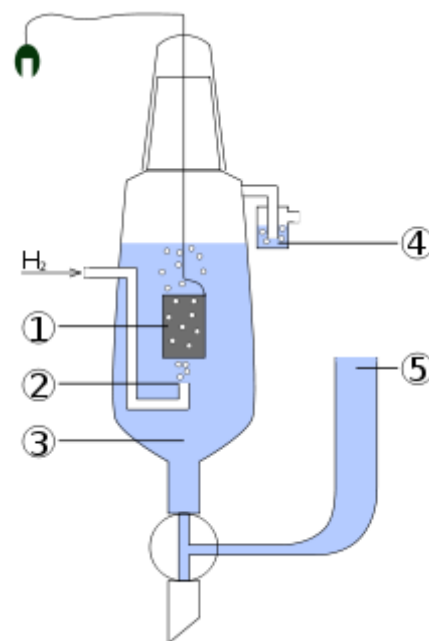


Abb.3: Schematischer Aufbau einer Wasserstoffelektrode

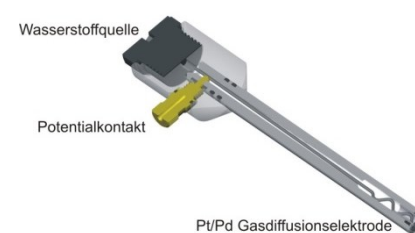


Abb.4: Kompakter Aufbau einer Wasserstoff-Referenz-Elektrode (Hydroflex von Gaskatel)

In der Abbildung 6 ist der prinzipielle Aufbau einer pH-Sonde auf Basis von Wasserstoffelektrode und Silberchlorid in einem Sensor dargestellt. Selbstverständlich kann der Sensor aber auch aus zwei getrennten Elektroden aufgebaut werden.

### Zukünftige Wege

Das hier vorgestellte System aus Wasserstoffelektrode und Silber bzw. Kalomel-Elektrode eignet sich insbesondere für die Didaktik und für Präzisionsmessungen. Die üblichen Grenzen der Glaselektrode in extremem pH-Bereich gelten nicht. Damit wird diese Elektrode auch interessant für Reinigungsprozesse bei hohen Temperaturen und extremen pH-Werten wie z.B. bei der Flaschenreinigung.

In der Zukunft sollte vor allem auf die pH-unabhängige Referenzelektrode geachtet werden. Die hier angeführten Nachteile der Referenz-Elektrode gelten sowohl für die Glaselektrode, also auch für die Wasserstoffelektrode. Hier wären zu nennen:

#### Diffusionspotential:

Die Unsicherheit der Messverfahren liegt hauptsächlich in der Unbestimmtheit der Änderung des Diffusionspotentials beim Übergang von der Vergleichslösung zu der zu untersuchenden Lösung. Ist die Ionenstärke der Vergleichslösung kleiner als 0,1 bis 0,2 mol/l wird im Allgemeinen der pH-Wert in den Grenzen  $1,2 < \text{pH} < 12,5$  auf einige hundertstel genau angegeben werden können. Außerhalb dieses Bereiches sind derart genaue Angaben zwecklos [9]

#### Chlorid- bzw. Silberionen:

Zwangsläufig müssen diese Ionen aus der Referenzelektrode in die Messflüssigkeiten diffundieren. Dadurch wird die Messflüssigkeit kontaminiert.

### Literatur

- [1] K. Schwabe, pH-Messung, Akademie Verlag Berlin 1980
- [2] D.A. McInnes, Ind. & Eng. Chem, Vol 1, Seite 57, 1929
- [3] Kgl. Danske Videnskab, Volt 4, Seite 3, 1906
- [4] M. Cremer, Zeits. für Biologie, Vol 47., Seite 562, 1906
- [5] Beckmann Coulter 1935 und Radiometer Copenhagen 1937
- [6] D.E. Goldman, J. of. Gen. Physiology. 27, Seite 27, 1943
- [7] Kordatzki, Taschenbuch der praktischen pH-Messung, Seite 38, 1949

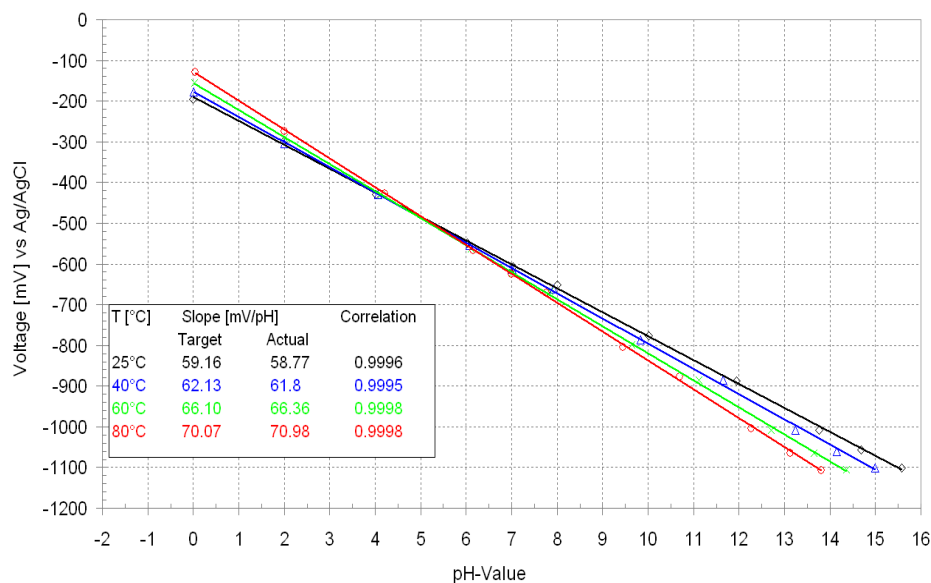


Abbildung 5: Gemessene Kennlinie

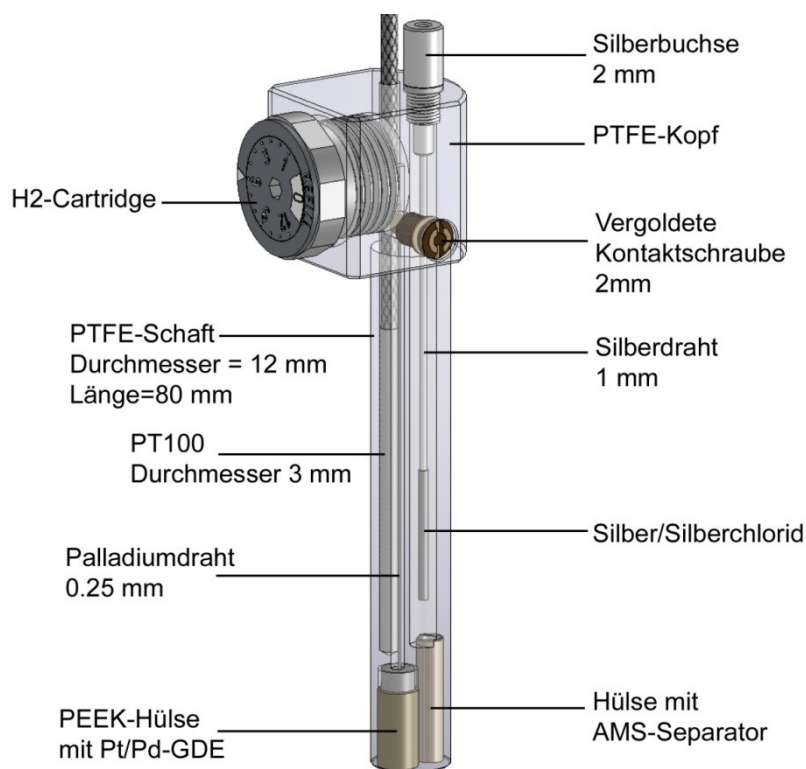


Abb. 6: Prinzipieller Aufbau aus einer Wasserstoffelektrode und einer Silberchloridelektrode. Der Widerstand dieser Messkette liegt im Bereich Kilo-Ohm. Damit reicht die typische Messelektronik (Handmultimeter) im Bereich Mega-Ohm zur Messung vollkommen aus [Patent DE102011113941]

[8] M. R. Thomson, Bureau of Standards, Vol 9, No 1., Seite 848 1932

[9] Kordatzki, Taschenbuch der pH-Messung, Seite 94 bis 105

[10] H. Kaesche, Korrosion der Metalle, Springer Verlag 1966, Seite 35