

## Offsetspannung der pH-Messkette

In diesem Artikel ist Offsetspannung behandelt. Es geht um die Ursachen der Offsetspannung und um ihren Einfluss auf die pH-Messung. Weiterhin sind die möglichen Maßnahmen aufgeführt.

Dipl.-Ing. Ralf Degner, Luitpoldstr. 11a, D-86415 Mering

### Messkettenspannung

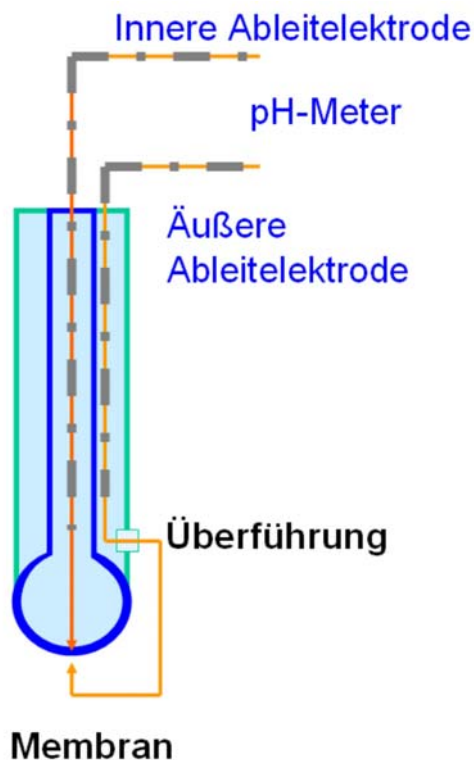


Abb. 1 Aufbau einer pH-Messkette

Eine pH-Messkette besteht aus einer Mess- und einer Bezugselektrode. Das pH-empfindliche Bauteil ist die Glasmembran an der Spitze der Messelektrode.

An der Außenseite der Membran entsteht ein vom pH der Messlösung abhängiges Potenzial. Dieses Signal wird über die Messlösung und die Bezugselektrode, die Überführung, meist ein Diaphragma, eine Elektrolytlösung (auch Gel) und einer mit Silberchlorid beschichteten Ableitelektrode zum pH-Meter geleitet.

An der Innenseite der Membran entsteht ein vom pH der Innenelektrolytlösung abhängiges Potenzial. Dieses Signal wird innerhalb der Messelektrode (über die Innenelektrolytlösung und eine mit Silberchlorid beschichtete Elektrode) zum pH-Meter geleitet.

Das pH-Meter misst die Differenz der beiden Potenziale die Messkettenspannung und berechnet den pH-Wert.

Üblicherweise ist die Messkette symmetrisch aufgebaut, d. h. die elektrischen Potenziale der Mess- und Bezugselektrode sollen sich am Kettennullpunkt ausgleichen. Bei handelsüblichen Messketten liegt der Kettennullpunkt bei  $\text{pH} = 7$ , d. h. der pH der Innenelektrolytlösung beträgt  $\text{pH} = 7$ . Beträgt der pH der Messlösung ebenfalls 7, so ist die Messkettenspannung  $U = 0 \text{ mV}$ .

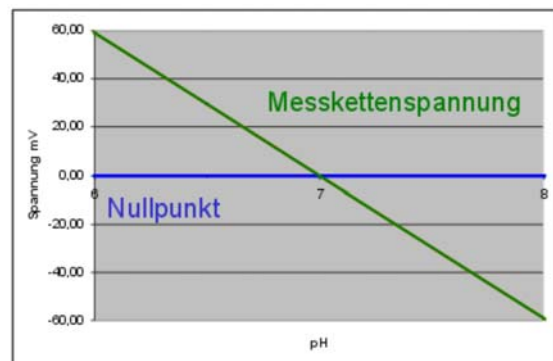


Abb. 2 Kennlinie einer pH-Messkette

### Offsetspannung

In der Praxis ist die Messkettenspannung bei  $\text{pH} = 7$  meist nicht  $U = 0 \text{ mV}$ , sondern der Spannungswert weicht mehr oder weniger von  $U = 0 \text{ mV}$  ab. Dies ist der Wert für die Offsetspannung.

Die Offsetspannung setzt sich im wesentlichen aus folgenden Potenzialen zusammen:

- Potenziale an der Innen- und Außenseite der Membran, bei  $\text{pH} = 7$  (Asymmetriespannung).
- Potenziale an der Innen- und Außenseite der Überführung (Überführungsspannung)
- Potenziale an der Inneren- und äußeren Ableitelektrode.

#### Asymmetriespannung

Die Asymmetriespannung einer neuen Messkette ist sehr gering und ändert sich bei Raumtemperatur nur wenig. Bei zunehmender Temperatur nimmt die Spannung jedoch aufgrund

des schnelleren Glasabbaus der Membran deutlich zu.

#### Überführungsspannung

An der Überführung hat die Bezugs elektrolyt-lösung/-gel einen direkten Kontakt mit der Messlösung. Zwischen beiden Lösungen findet ein Austausch von Elektrolytionen, also elektrischen Ladungen statt. Je nach Ladung und Geschwindigkeit erzeugen die Ionen Diffusionspotenziale. Liegen an beiden Seiten unterschiedliche Potenziale an, so entsteht eine Diffusionsspannung.

Diese störende Spannung wird durch folgende Maßnahmen konstant gehalten:

- Eine große Kontaktfläche zwischen den Lösungen.
- Hohe Ausflussgeschwindigkeit der Elektrolytlösung.
- Bezugs elektrolytionen mit möglichst gleicher Diffusionsgeschwindigkeit.
- Bezugs elektrolytlösung/Gel mit hoher Elektrolytionenkonzentration.

#### Kontaktfläche

Eine große Kontaktfläche verringert den Widerstand an der Überführung. Nimmt die Fläche, z. B. durch Verschmutzung ab, so wird die Messkettenspannung instabil, u. a. aufgrund des zunehmenden Widerstandes, bis der Stromkreis vollständig unterbrochen ist.

#### Ausflussgeschwindigkeit

Eine hohe Ausflussgeschwindigkeit sorgt dafür, dass nahezu keine Ionen der Messlösung in die Überführung eindringen können und hält so die Messkettenspannung stabil. Nachteile dieser Messketten sind der hohe Verbrauch an Elektrolytlösung und die Druckempfindlichkeit. Bei einem Überdruck auf der Messlösungsseite dreht sich die Fließrichtung um, die Messlösung fließt nun in die Bezugselektrode. Es werden daher Messketten mit einem Bezugs elektrolytgel oder mit einer geringeren Kontaktfläche angeboten. Beide Maßnahmen sorgen für ein schlechteres Ansprechverhalten der Messkette und verschlechtern die Stabilität der Überführungsspannung. Ebenso sorgt eine Verschmutzung der Überführung für eine geringere Ausflussgeschwindigkeit.

#### Diffusion der Elektrolytionen

Bei den Elektrolytionen handelt es sich in der Regel um Kalium- und Chloridionen, deren Diffusionsgeschwindigkeit sich nur wenig

unterscheidet und die nur einen geringen Einfluss auf die Offsetspannung hat

#### Konzentration der Elektrolytionen

An der Kontaktstelle zwischen Elektrolytlösung und Messlösung soll den Ionen der Messlösung eine möglichst große Konzentration an Elektrolytionen gegenüberstehen. In diesem Fall bestimmt die Bezugs elektrolytlösung die Größe der Diffusionsspannung und hält diese so, auch in unterschiedlichen Messlösungen, konstant.

Die Ionenkonzentration der Bezugs elektrolytlösung soll daher möglichst hoch sein. Bei der Messung verliert die Messkette ständig Elektrolytionen und die Eigenschaften der Messlösung wirken sich zunehmend auf die Messkettenspannung aus.

Diese Störung ist am Wert der Offsetspannung leicht zu erkennen und sollte durch einen Austausch der Bezugs elektrolytlösung oder bei einem Elektrolytgel durch Austausch der Messkette behoben werden.

#### Potenzialunterschied zwischen den Ableitelektroden

Das Potenzial der Ableitelektroden hängt von der Konzentration der Elektrolytionen ab. Während die Konzentration in der Messelektrode konstant bleibt, so nimmt die Konzentration in Bezugselektrode mit der Zeit ab und die Offsetspannung nimmt zu.

Um diesen Effekt zu mindern, ist die Ionenkonzentration der Bezugselektrode bei einer neuen Messkette in der Regel höher als das in der Messelektrode. Eine neue Messkette hat daher eine Offsetspannung bis  $U = +15$  mV. Aufgrund des ständigen Verlustes an Elektrolytionen nimmt die Offsetspannung langsam ab.

Bei einer Offsetspannung  $U < -20$  mV ist die Elektrolytlösung verbraucht. Für genauere Messungen sollte die Grenze bei  $U = -10$  mV bzw.  $U = -6$  mV liegen.

Bei einigen Messketten für die Online-Messung wird dieser Effekt dadurch gemindert, dass zwischen der Ableitelektrode mit dem Bezugs elektrolytgel und der Messlösung eine Elektrolytbrücke angebracht ist.

## Langzeitverhalten und Maßnahmen

Die Offsetspannung ist in einer Referenzlösung (pH-Pufferlösung pH = 7), mit einem pH-Meter, in der Spannungs-Messfunktion „mV“ einfach kontrollierbar.

### Messkette neu

Bei einer neuen Messkette beträgt die Offset-Spannung zwischen 0 mV und +15 mV. Diese Differenz lässt sich durch Justieren der Messeinrichtung ausgleichen. Höhere Werte weisen auf eine gestörte Messkette hin, z. B. verstopfte Überführung.

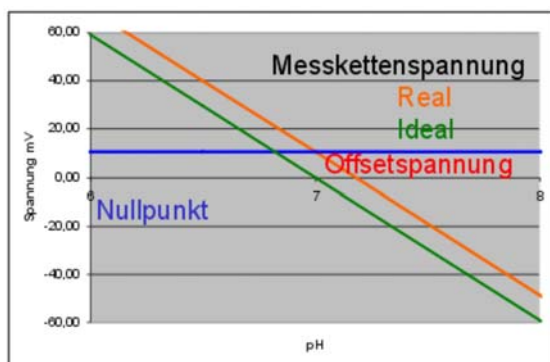


Abb. 3 Kennlinie einer neuen pH-Messkette

### Messkette messfähig

Während der Nutzung verliert die Bezugs-elektrode ständig Elektrolytionen. Der Wert für die Offsetspannung nimmt ab und nach Unterschreiten von  $U = 0$  mV wieder zu. Weiterhin kann eine Verschmutzung den Spannungswert erhöhen. Die Messeinrichtung muss daher regelmäßig kalibriert und die Messkette, sofern erforderlich, gereinigt werden. Nur die Offsetspannung einer gereinigten Messkette in einer Referenzlösung (pH-Pufferlösung) aus.

### Messkette nicht messfähig

Überschreitet die Messkettenspannung der gereinigten Messkette die festgelegte Grenze für die Offsetspannung, so ist die Elektrolyt-lösung/Gel verbraucht. Zunehmend stören die Eigenschaften der Messlösung die Messung, z. B. die Ionenkonzentration (Salzkonzentration), Wasserbewegung.

Diese Messketten weisen u. a. eine erhöhte Überführungsspannung auf deren Wert mit der Abweichung von pH = 7 zunimmt. Die Steilheit der Messkette nimmt scheinbar ab. In diesen Fall ist das Justieren keine geeignete Maßnahme. Die Elektrolytlösung muss erneuert

werden, bzw. ist einem Elektrolytgel der Austausch der Messkette erforderlich.

## Hinweis

Bei einigen kontinuierlich arbeitenden Mess-einrichtungen ist ein Justieren auf den Wert eines Handmessgerätes möglich. Die Unsicherheit des Referenzwertes des Handmessgerätes ist deutlich größer als die des Wertes einer Referenzlösung (pH-Pufferlösung). Systematische und zufällige Abweichungen sind nicht unterscheidbar. Die Unsicherheit überträgt sich auf die justierte Messeinrichtung.

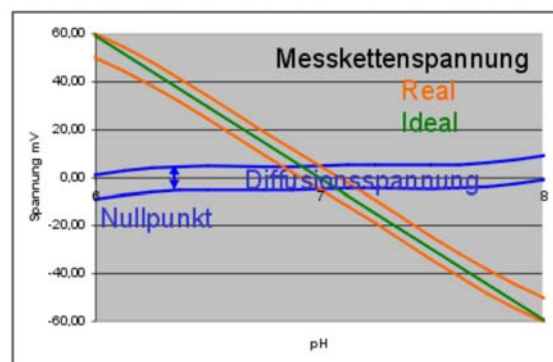


Abb. 3 Kennlinie einer verbrauchten pH-Messkette

Eine signifikante Abweichung vom Wert des Handmessgerätes weist auf einen schlechten Zustand der Messkette hin, z. B. Elektrolyt verbraucht, zu kleine Kontaktfläche z. B. durch Verschmutzung. In diesen Fall hilft das Justieren der Offsetspannung nicht.

## Fazit

Nur systematische Abweichungen durch Justieren in pH-Pufferlösung ausgleichen.

- Asymmetriespannung: systematisch
- Bezugs-elektrodenpotential: systematisch

Bei zufälligen Abweichungen nicht Justieren, sondern die Ursache beseitigen.

- Überführungsspannung: zufällig

## Literatur

DIN 19261:2005, pH-Messung Messverfahren mit Verwendung potentiometrischer Zellen Begriffe