

Inhaltsverzeichnis

1 Grundlagen

- 1.1 Normungen** 1
- 1.2 Geschichtliches** 1
- 1.3 Säure-Base-Theorien** 2
 - 1.3.1 **ARRHENIUSSche Theorie** 2
 - 1.3.2 **BRØNSTEDTSche Theorie** 3
 - 1.3.3 **LEWISSche Theorie** 4
 - 1.3.4 **pH-Wert** 5
- 1.4 Elektrolyte** 6
 - 1.4.1 **Wasser** 6
 - 1.4.2 **Wasserstoff-Ionen** 7
 - 1.4.3 **Hydroxid-Ionen** 9
 - 1.4.4 **Ionenprodukt des Wassers** 10
 - 1.4.5 **Autoprotolyse nichtwäßriger Lösungsmittel** 11
- 1.5 Aktivitäten** 12
 - 1.5.1 **Aktivitätskoeffizienten** 12
 - 1.5.2 **Mittlere Aktivitätskoeffizienten** 13
 - 1.5.3 **DEBYE-HÜCKELsches Grenzgesetz** 13
 - 1.5.4 **DEBYE-HÜCKELsche Gleichung** 14
 - 1.5.5 **Erweiterte DEBYE-HÜCKELsche Gleichung** 15
 - 1.5.6 **Ionenstärke** 16
 - 1.5.7 **Aktivitäten in konzentrierten Lösungen** 16
 - 1.5.8 **Aktivitäten in nichtwäßrigen Lösungen** 18
- 1.6 NERNSTsches Gesetz** 20
 - 1.6.1 **Elektrochemisches Potential** 20
 - 1.6.2 **NERNSTsche Gleichung** 21
 - 1.6.3 **Galvanische Kette mit Überführung** 22
 - 1.6.4 **Symbolische Darstellung galvanischer Ketten** 23
 - 1.6.5 **Standardspannungen** 23
 - 1.6.6 **Elektroden zweiter Art** 24
 - 1.6.7 **Standardspannungen der Silber-/Silberchlorid-Elektrode** 24
 - 1.6.8 **Bestimmung von Aktivitätskoeffizienten** 25
 - 1.6.9 **Lösungsmittelunabhängige Elektroden** 26
- 1.7 Diffusionsspannung** 28
 - 1.7.1 **Auftreten der Diffusionsspannung** 28
 - 1.7.2 **HENDERSONsche Gleichung** 29
 - 1.7.3 **Bestimmung von Diffusionsspannungen** 31
 - 1.7.4 **Elektrolytbrücken** 32
 - 1.7.5 **Eliminierung der Diffusionsspannung** 32
 - 1.7.6 **Phasengrenzspannungen** 33
- 1.8 Elektrodenkinetik** 34
 - 1.8.1 **HELMHOLTZsche Doppelschicht** 34
 - 1.8.2 **Polarisationsspannungen** 35
 - 1.8.3 **Aktivierungsenergie** 36
 - 1.8.4 **Austauschstromdichte** 36

2 pH-Skalen

- 2.1 Einzelionenaktivität** 39
- 2.2 Pufferlösungen** 39
 - 2.2.1 **Puffersysteme** 39
 - 2.2.2 **Puffergüte** 40
 - 2.2.3 **Verdünnungseinfluß** 41
 - 2.2.4 **Temperaturabhängigkeit** 41
 - 2.2.5 **Druckabhängigkeit** 42
 - 2.2.6 **Identitätsprüfung** 42

VIII Inhaltsverzeichnis

- 2.3 pH-Skalen 43**
 - 2.3.1 pH-Skalen aus Ketten mit Überführung 43
 - 2.3.1.1 pH-Skale von SØRENSEN 43
 - 2.3.1.2 pH-Skale von BJERRUM und UNMACK 44
 - 2.3.1.3 pH-Skale von HITCHCOCK und TAYLOR 44
 - 2.3.1.4 pH-Skale der *British Standard Institution* 45
 - 2.3.2 pH-Skalen aus Ketten ohne Überführung 45
 - 2.3.2.1 pwH-Skale von HITCHCOCK 46
 - 2.3.2.2 pH-Skale von BATES (NBS) 46
 - 2.3.3 Praktische pH-Skalen 48
 - 2.3.4 Restliche Diffusionsspannung 48
 - 2.4 pH-Standardlösungen 49**
 - 2.4.1 Primäre pH-Standardlösungen 49
 - 2.4.2 Sekundäre pH-Standardlösungen 49
 - 2.4.3 Bezugs-pH-Standardlösung 49
 - 2.4.4 Gebrauchs-pH-Standardlösungen 50
 - 2.4.5 Technische Pufferlösungen 51
 - 2.4.6 Medizinische Pufferlösungen 54
 - 2.4.7 Pufferlösungen für extreme Temperaturen 55
 - 2.4.7.1 Tieftemperatur-Pufferlösungen 55
 - 2.4.7.2 Hochtemperatur-Pufferlösungen 55
 - 2.4.8 Pufferlösungen mit kleinen Temperaturkoeffizienten 56
 - 2.4.9 Zweiphasige Puffersysteme 56
 - 2.5 Nichtwäßrige pH-Standardlösungen 56**
 - 2.5.1 Primäre s pH-Standardlösungen 57
 - 2.5.2 Bezugs- s pH-Standardlösung 58
 - 2.5.3 Gebrauchs- s pH-Standardlösungen 58
 - 2.5.4 Nichtwäßrige s_w pH-Standardlösungen 59
 - 2.6 Primäre pD-Standardlösungen 61**
-
- 3 pH-Meßketten**
 - 3.1 Wasserstoff-Elektroden 63**
 - 3.1.1 Druckabhängigkeit 63
 - 3.1.2 Standard-Wasserstoffelektrode 64
 - 3.1.3 Temperaturkoeffizient 64
 - 3.1.4 Wasserstoff-Elektrode als Meßelektrode 65
 - 3.1.5 Metalle und Wasserstoff 66
 - 3.1.6 Labor-Wasserstoffelektroden 67
 - 3.1.7 Betriebs-Wasserstoffelektroden 68
 - 3.1.8 Deuterium-Elektrode 69
 - 3.2 Bezugs elektroden mit Überführung 70**
 - 3.2.1 Geschichtliches 70
 - 3.2.2 Bezugs elektroden systeme 71
 - 3.2.2.1 Silber/Silberchlorid 71
 - 3.2.2.2 Weitere Silber-Bezugssysteme 73
 - 3.2.2.3 Quecksilber/Kalomel 74
 - 3.2.2.4 Quecksilber/Quecksilbersulfat 75
 - 3.2.2.5 Thallium/Thalliumchlorid 75
 - 3.2.2.6 Blei/Blei(II)iodid 77
 - 3.2.2.7 Iod/Iodid 77
 - 3.2.3 Bezugs elektrolyte 77
 - 3.2.3.1 Kaliumchlorid-Lösung 77
 - 3.2.3.2 Chlorokomplexe 78
 - 3.2.3.3 Elektrolytzusätze 80
 - 3.2.3.4 Kriechende Kaliumchlorid-Lösung 80
 - 3.2.3.5 Medizinische Bezugs elektrolyte 81
 - 3.2.3.6 Wasserarme Bezugs elektrolyte 81
 - 3.2.4 Überführungen 82
 - 3.2.4.1 Offene Überführung 82
 - 3.2.4.2 Diaphragmen 83
 - 3.2.4.3 Keramik-Diaphragmen 83
 - 3.2.4.4 Anisotrope Diaphragmen 85
 - 3.2.4.5 Spalt-Diaphragmen 85
 - 3.2.4.6 Flächen-Diaphragmen 86
 - 3.2.4.7 Metall-Diaphragmen 87
 - 3.2.4.8 Ausbreitungswiderstand 87
 - 3.2.5 Elektrolytaustritt 88
 - 3.2.5.1 Ausflußgeschwindigkeit 88
 - 3.2.5.2 Konzentrationsverteilung im Diaphragma 90
 - 3.2.5.3 Zetaspannung 90
 - 3.2.5.4 Diaphragma-Kontamination 91
 - 3.2.5.5 Gedächtniseffekt 92
 - 3.2.5.6 Rühreffekt 92
 - 3.2.5.7 Gel-verfestigte Elektrolyte 93
 - 3.2.5.8 Polymer-verfestigte Elektrolyte 94
 - 3.2.5.9 Ionensperren 95
 - 3.2.6 Äußere Elektrodenform 96
 - 3.2.6.1 Labor-Bezugs elektroden 96

- 3.2.6.2 Betriebs-Bezugselektroden 96
- 3.2.6.3 Demontierbare Bezugselektroden 97
- 3.2.6.4 Druckkompensation 97
- 3.2.6.5 Elektrolytbrücken 98
- 3.3 Bezugselektroden ohne Überführung 100**
 - 3.3.1 Salzschnmelze 100
 - 3.3.2 Polymermembranen 101
 - 3.3.3 Glaselektroden mit verminderter Steilheit 101
 - 3.3.4 Wolframoxide 102
 - 3.3.5 Ferrocen-Elektroden 102
- 3.4 Prüfen und Warten von Bezugselektroden 102**
 - 3.4.1 Standardspannung 103
 - 3.4.2 Temperaturkoeffizient 103
 - 3.4.3 Diaphragmaspannung 104
 - 3.4.4 Widerstand 104
 - 3.4.5 Polarisierbarkeit 104
 - 3.4.6 Ausflußgeschwindigkeit 105
 - 3.4.7 Reinigen und Regenerieren 105
- 3.5 Glaselektroden 106**
 - 3.5.1 Elektrodenfunktion 106
 - 3.5.1.1 Geschichtliches 106
 - 3.5.1.2 Bildung einer Auslaugschicht 107
 - 3.5.1.3 Eigenschaften der Auslaugschicht 108
 - 3.5.1.4 Phasengrenzspannung 111
 - 3.5.1.5 Kinetik 112
 - 3.5.2 Membrangläser 113
 - 3.5.2.1 Elektrische Leitfähigkeit 113
 - 3.5.2.2 Ausdehnungskoeffizient 114
 - 3.5.2.3 Membranglaserherstellung 115
 - 3.5.3 Zusammensetzung 115
 - 3.5.3.1 MacINNES-Glas 117
 - 3.5.3.2 Lithiumgläser 118
 - 3.5.3.3 Zweiwertige Netzwerkandler 120
 - 3.5.3.4 Dreiwertige Netzbildner 121
 - 3.5.3.5 Vierwertige Netzbildner 122
 - 3.5.3.6 Schwermetalle 123
 - 3.5.3.7 Anionen 123
 - 3.5.4 Glasmembranen 124
 - 3.5.4.1 Herstellung 124
 - 3.5.4.2 Membranwiderstand 125
 - 3.5.4.3 Asymmetriespannung 126
 - 3.5.4.4 Querempfindlichkeit gegenüber Kationen 127
 - 3.5.4.5 Querempfindlichkeit im Übergangsbereich 130
 - 3.5.4.6 Querempfindlichkeit gegenüber Anionen 131
 - 3.5.4.7 Polarisation 132
 - 3.5.5 Innenableitungen 133
 - 3.5.5.1 Wäßrige Innenpuffer 134
 - 3.5.5.2 Lösungsmittelhaltige Innenpuffer 134
 - 3.5.5.3 Ableitelektroden 135
 - 3.5.5.4 Festableitungen 135
 - 3.5.5.5 Stützende Ableitungen 136
 - 3.5.5.6 Strahlungsempfindlichkeit 136
 - 3.5.6 Elektrodenherstellung 137
 - 3.5.6.1 Standard-Glaselektrode 137
 - 3.5.6.2 Schaftglas 137
 - 3.5.6.3 Schirmung 138
 - 3.5.6.4 Elektrodenkopf 138
 - 3.5.6.5 Kabelanschluß 138
 - 3.5.6.6 Oberflächenisolation 139
 - 3.5.7 Äußere Elektrodenform 139
 - 3.5.7.1 Labor-Glaselektroden 139
 - 3.5.7.2 Kurz-Glaselektroden 140
 - 3.5.7.3 Hochdruck-Glaselektroden 140
 - 3.5.7.4 Inverse Glaselektroden 141
 - 3.5.7.5 Ultramikro-Glaselektroden 141
 - 3.5.7.6 Glaselektroden für selbsttätige Reinigung 142
- 3.6 Glaselektroden und Meßketten 142**
 - 3.6.1 Prüfen von Glaselektroden und Meßketten 142
 - 3.6.1.1 Membranwiderstand 142
 - 3.6.1.2 Isolationswiderstand 143
 - 3.6.1.3 Kettennullpunkt 143
 - 3.6.1.4 Steilheit 144
 - 3.6.1.5 Temperaturkoeffizient 145
 - 3.6.1.6 Isothermenschnittpunkt 146
 - 3.6.1.7 Selektivität 148
 - 3.6.1.8 Einstelldauer 150
 - 3.6.2 Regenerieren von Glaselektroden 153
 - 3.6.2.1 Reinigen 153
 - 3.6.2.2 Beizen 153
 - 3.6.3 Lebensdauer 154
 - 3.6.3.1 Temperatur 155

X Inhaltsverzeichnis

- 3.6.3.2 Starke Basen 155
- 3.6.3.3 Flußsäure 156
- 3.6.3.4 Spezielle Chemikalien 156
- 3.7 Weitere wasserstoffionenselektive Elektroden 156**
 - 3.7.1 Emailelektroden 156
 - 3.7.2 Ionenaustauscher-Elektroden 157
 - 3.7.3 Ionophorelektroden 159
 - 3.7.4 Antimon- und Bismut-Elektroden 161
 - 3.7.5 Redox-pH-Elektroden 163
 - 3.7.5.1 Chinhydronelektrode 163
 - 3.7.5.2 Palladium- und Iridiumoxid-Elektroden 164
 - 3.7.5.3 Weitere Metalloxydelektroden 165
 - 3.7.5.4 Sauerstoff-Elektroden 166
- 3.8 Einstabmeßketten 167**
 - 3.8.1 Labor-Einstabmeßketten 167
 - 3.8.2 Einstabmeßketten mit Temperaturkompensationswiderstand 169
 - 3.8.3 Temperaturanpassung 169
 - 3.8.4 Betriebs-Einstabmeßketten 171
- 3.9 Ionenselektive Feldeffekttransistoren 171**
 - 3.9.1 Feldeffekttransistoren 171
 - 3.9.2 Wasserstoffionenselektive Feldeffekttransistoren 173
 - 3.9.3 Bezugs-Feldeffekttransistoren 175
 - 3.9.4 Anwendungen der ISFETs 176

4 pH-Meter

- 4.1 POGGENDORFSche Kompensation 179**
- 4.2 Eingangsverstärker 180**
 - 4.2.1 Gegenkopplung 180
 - 4.2.2 Modulation 180
 - 4.2.3 Eliminieren der Kapazität 182
 - 4.2.4 Rauschgrenze 183
 - 4.2.5 Störstrom 184
 - 4.2.6 Vorverstärker 184
 - 4.2.6.1 Zweifach hochohmiger Eingang 185
 - 4.2.6.2 Trennverstärker 185
 - 4.2.6.3 Zweileiter-Technik 185

- 4.3 Temperaturkompensation 185**
 - 4.3.1 Temperaturkompensations-Widerstände 186
 - 4.3.2 Temperaturkompensations-Schaltungen 187
- 4.4 Funktionseinrichtungen 188**
 - 4.4.1 Analog rechnende pH-Meter 189
 - 4.4.2 Mikroprozessor-pH-Meter 189
 - 4.4.3 pH-Meter für Selbstüberwachung 190
 - 4.4.4 pH-Meter für Selbsteichung 190
- 4.5 Ausgang 190**
 - 4.5.1 Analog 190
 - 4.5.2 Digital 191
 - 4.5.3 Sichtausgeber 191
 - 4.5.4 Einstelldauer 191
 - 4.5.5 Explosionsschutz 192
 - 4.5.5.1 Erhöhte Sicherheit „e“ 192
 - 4.5.5.2 Eigensicherheit „i“ 193
 - 4.5.5.3 Zone 0 193
 - 4.5.6 Entstörung 193
- 4.6 Klein-pH-Meter 193**
 - 4.6.1 Batterie-pH-Meter 193
 - 4.6.2 pH-Telemetrie 194
- 4.7 ISFET-pH-Meter 195**
- 4.8 Prüfen von pH-Metern 195**
 - 4.8.1 pH-Simulator 195
 - 4.8.2 Offsetspannung und -strom 196
 - 4.8.3 Gleichtakt-Unterdrückungsverhältnis 196

5 Weitere pH-Meßverfahren

- 5.1 Amperometrie 199**
- 5.2 Elektrische Leitfähigkeit 199**
- 5.3 Katalytische Wirkung 199**
- 5.4 Farbindikatoren 200**
 - 5.4.1 Absorptionsindikatoren 201
 - 5.4.2 Fluoreszenzindikatoren 203
 - 5.4.3 Indikatoren für nichtwäßrige Lösungen 204
 - 5.4.4 Indikatorpapiere 204
- 5.5 HAMMETT-Funktion 204**

- 5.6 Indikatorfehler** 206
 - 5.6.1 Puffergüte 206
 - 5.6.2 Salzeffekt 206
 - 5.6.3 Proteinfehler 207
 - 5.7 Optroden** 207
 - 5.7.1 Faseroptik 207
 - 5.7.2 Immobilisierte Indikatoren 208
 - 5.7.3 Ultra-Mikrooptroden 209
 - 5.8 pH-Berechnungen** 210
- 6 Labor-Meßtechnik**
- 6.1 Vorbereitungen** 211
 - 6.1.1 Füllen der Bezugselektrode 211
 - 6.1.2 Formieren der Glaselektrode 211
 - 6.1.3 Schirmen und Erden 211
 - 6.1.4 Meßelektrode als Bezugselektrode 213
 - 6.1.5 Eichen analog rechnender pH-Meter 214
 - 6.1.5.1 Kettennullpunkt und Steilheit 214
 - 6.1.5.2 Eichgerade für erhöhte Genauigkeit 215
 - 6.1.5.3 Isothermenschnittpunkt 215
 - 6.1.6 Eichen von Mikroprozessor-pH-Metern 217
 - 6.1.7 Unsicherheit der pH-Messung 217
 - 6.1.8 Sterilisation von pH-Meßketten 218
 - 6.1.8.1 Chemische Sterilisation 218
 - 6.1.8.2 Hitzesterilisation 219
 - 6.2 pH-Messungen in wäßrigen Lösungen** 220
 - 6.2.1 Wasser 220
 - 6.2.1.1 Reinstwasser 220
 - 6.2.1.2 Regenwasser 222
 - 6.2.1.3 Quell- und Oberflächenwasser 222
 - 6.2.1.4 Abwasser 223
 - 6.2.2 Konzentrierte Lösungen nichtpolarer Stoffe 223
 - 6.2.3 Konzentrierte Elektrolyte 223
 - 6.2.4 Starke Säuren 224
 - 6.2.5 Starke Basen 225
 - 6.2.6 Flußsäure 226
 - 6.2.7 Suspensionseffekte 227
 - 6.2.7.1 Suspensionseffekt erster Art 227
 - 6.2.7.2 Suspensionseffekt zweiter Art 228
 - 6.2.8 pH-Messungen im Einstich und auf Oberflächen 229
 - 6.3 pH-Messungen in nichtwäßrigen Medien** 229
 - 6.3.1 Nichtwäßrige anorganische Lösungsmittel 229
 - 6.3.2 Organische Lösungsmittel 230
 - 6.3.2.1 Wasserstoff-Elektrode 230
 - 6.3.2.2 Bezugselektroden 230
 - 6.3.2.3 Glaselektrode 231
 - 6.3.2.4 Chinhydron-Elektrode 232
 - 6.3.2.5 Farbindikatoren 233
 - 6.3.3 Gase 233
 - 6.3.4 pD-Messungen 233
 - 6.4 pH-Messungen unter extremen Zuständen** 233
 - 6.4.1 Tiefe Temperaturen 234
 - 6.4.2 Hohe Temperaturen 234
 - 6.4.3 Vakuum 235
 - 6.4.4 Druck 235
 - 6.5 Titrationsen** 235
 - 6.5.1 Geschichtliches 235
 - 6.5.2 Titrationskurven 236
 - 6.5.2.1 Grafische Auswertung 237
 - 6.5.2.2 Auswertung nach GRAN 238
 - 6.5.3 Differenztitration 240
 - 6.5.4 Einpunkttitration 242
 - 6.5.5 Bestimmung von Dissoziationskonstanten 242
 - 6.5.5.1 Direktpotentiometrische Bestimmung 243
 - 6.5.5.2 Titrimetrische Bestimmung 243
 - 6.6 Indirekte Bestimmungen** 244
 - 6.6.1 Wasser und Kohlenstoffdioxid 244
 - 6.6.2 Gasselektive Meßketten 245
 - 6.6.2.1 Geschichtliches 245
 - 6.6.2.2 Theorie 246
 - 6.6.2.3 Ausführung 246
 - 6.6.2.4 Selektivität 247
 - 6.6.2.5 Anwendungen 248
 - 6.6.3 Differenzmeßketten 248
 - 6.6.3.1 rH-Meßkette 248
 - 6.6.3.2 Schwefelwasserstoffselektive Meßkette 249

7 Betriebs-pH-Meßtechnik

7.1 Meßstelle 253

- 7.1.1 Ersatzschaltung 253
- 7.1.2 Isolation 254
- 7.1.3 Schirmung 254
- 7.1.4 Erdung 255

7.2 pH-Geber 255

- 7.2.1 Eintauchgeber 255
- 7.2.2 Einbaugeber 256
- 7.2.3 Durchlaufgeber 257
- 7.2.4 Wechselgeber 258
- 7.2.5 Extraktionsgeber 259

7.3 Druckkammergeber 259

- 7.3.1 Einbau- und Durchlaufgeber 259
- 7.3.2 Sterile pH-Messungen 260
- 7.3.3 Geregelte Druckführung 261

7.4 Selbsttätige Reinigung 262

- 7.4.1 Hydraulisch 262
- 7.4.2 Chemisch 263
- 7.4.3 Mechanisch 264
- 7.4.4 Akustisch 265
- 7.4.5 Thermisch 266

7.5 Geber mit automatischen Funktionen 266

- 7.5.1 Selbstüberwachung 266
- 7.5.2 Selbsteichung 267
 - 7.5.2.1 Durchlaufgeber 267
 - 7.5.2.2 Eintauchgeber 268
 - 7.5.2.3 Wechselgeber 269

8 pH-Regelung

8.1 Grundsätzliches zur pH-Regelung 271

8.2 Stellglieder 272

- 8.2.1 Auf-/Zu-Stellglieder 272
- 8.2.2 Stellventile 272
- 8.2.3 Dosierpumpen 273
- 8.2.4 Impfstelle 274

8.3 pH-Regelstrecken 274

- 8.3.1 Übertragungsbeiwert 274
- 8.3.2 Übergangsfunktion 276
- 8.3.3 Totzeitglied 276
- 8.3.4 Verzögerungsglied mit Ausgleich 277
- 8.3.5 Verzögerungsglied ohne Ausgleich 278
- 8.3.6 Verzögerungsglieder höherer Ordnung 278

8.4 pH-Regelkreise 280

- 8.4.1 Zweipunktregler 280
 - 8.4.1.1 Zweipunktregler ohne Rückführung 281
 - 8.4.1.2 Zweipunktregler mit Rückführung 282
- 8.4.2 Dreipunktregler 282
 - 8.4.2.1 Dreipunktregler als doppelter Zweipunktregler 282
 - 8.4.2.2 Dreipunktregler mit Rückführung 283
- 8.4.3 Stetige Regler 284

8.5 Einstellen von pH-Reglern 284

- 8.5.1 Regelbarkeit und Reglerwahl 284
- 8.5.2 Einstellparameter 284
 - 8.5.2.1 Reglereinstellung nach ZIEGLER und NICHOLS 284
 - 8.5.2.2 Faustformeln 285
- 8.5.3 pH-Regelabweichungen 285

8.6 Spezielle pH-Regelschaltungen 286

- 8.6.1 Äußere Speicher 286
- 8.6.2 Störgrößenaufschaltung 286
- 8.6.3 Verhältnisregelung 287
- 8.6.4 Mehrstufige pH-Regelung 288
- 8.6.5 Kaskadenregelung 288

Literaturverzeichnis 291

Register 313

Anzeigenteil