

pH - Theorie und Praxis

Definition

Der pH-Wert ist ein Maß für die Stärke der sauren bzw. basischen Wirkung einer wässrigen Lösung.

Der dänische Chemiker Søren Sørensen führte den Begriff 1902 für die Konzentration von Wasserstoffionen ein. Er definierte pH als den (Lösungs-) Druck p der Wasserstoffionen und indizierte das H für Wasserstoff.

Als logarithmische Größe ist der pH-Wert als negativer dekadischer Logarithmus der Wasserstoffionenaktivität definiert:

$$\text{pH} = -\text{Log } a_{[\text{H}^+]}$$

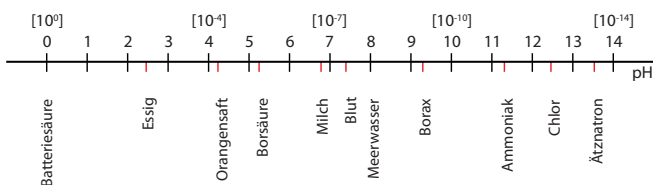
pH-Werteskala

In Anlehnung an die Dissoziationskonstante des Wassers

$$k_{\text{Diss}} = c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-) = 10^{-14} \text{ Mol}^2/\text{Liter}^2$$

teilt man den pH-Wert für reines Wasser und verdünnte wässrige Lösungen bei 25°C in folgende Skala ein:

- pH < 7 - Lösung mit saurer Wirkung
- pH = 7 - Absolut reines Wasser oder neutrale Lösung
- pH > 7 - Lösung mit basischer Wirkung



pH-Messung

Die pH-Messung erfolgt über zwei Elektroden: eine Messelektrode aus Glas, deren Spannung sich proportional zur Aktivität der Wasserstoffionen verhält, und eine Referenzelektrode mit konstanter und stabiler Spannung. Mess- und Referenzelektrode sind entweder in einem Gehäuse vereint (man spricht von Einstabmessketten) oder getrennt (hier spricht man von getrennten Messketten).

Das pH-Messgerät misst die Spannungsdifferenz zwischen beiden Elektroden in mV, oder nach Umrechnung in pH.

Die Umrechnung basiert auf folgender Gleichung:

$$E_{\text{obs}} = E_c + Nf \text{ Log } a_{\text{H}^+}$$

- wobei:
- E_{obs} = das festgestellte Potential
 - E_c = das Referenzpotential (inkl. anderer stabiler Potentiale)
 - Nf = der Nernst'sche Steilheitsfaktor
 - a_{H^+} = die Aktivität der Wasserstoffionen

ist.

Der Nernst'sche Steilheitsfaktor Nf wird wiederum wie folgt definiert:

$$Nf = \frac{2,3RT}{nF}$$

- wobei:
- R = die Gaskonstante = 8,313 J.K⁻¹.Mol⁻¹
 - T = die Temperatur in °K
 - F = die Faraday'sche Konstante = 9,65x10⁴ C.Mol⁻¹
 - n = der Valence Faktor (n=1 bei Wasserstoff)

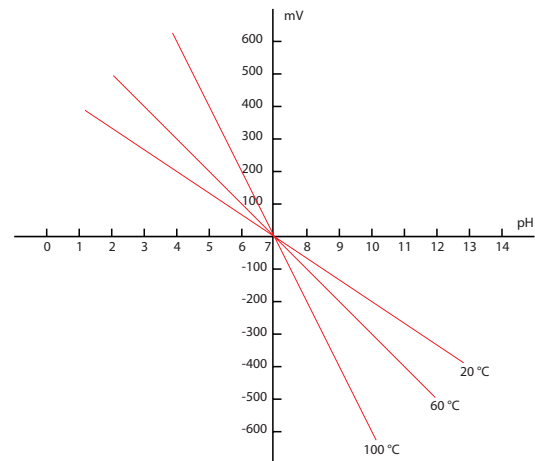
ist.

Das festgestellte Potential ist folglich temperaturabhängig.

Das Verhältnis zwischen Nernst'schem Faktor und Temperatur wird in folgender Tabelle dargestellt:

T (°C)	0	10	20	25	30	40	60	80
Nf	54,20	56,18	58,16	59,16	60,15	62,13	66,10	70,07

Nachstehende Grafik zeigt die Relation zwischen mV und pH auf.



Es wird deutlich, dass die gemessene Spannung eine lineare Abhängigkeit vom pH-Wert besitzt. Die Steigung der entsprechenden Geraden ist temperaturabhängig.

Diese Temperaturabhängigkeit macht für die pH-Messung eine Temperaturkompensation zwingend erforderlich. Idealerweise führt das Messgerät letztere automatisch durch. Die Temperaturkompensation kann aber auch manuell durchgeführt werden; zu beachten ist, dass Messkette und Messlösung die gleiche Temperatur haben.

pH-Kalibrierung

"Die Qualität von Messungen hängt auch von der richtigen Kalibrierung ab."

Trotz strenger Herstellungsnormen lassen sich leichte Abweichungen zwischen Nullpunkt (auch Offset genannt) und Steilheit nicht vermeiden. Hinzu kommt, dass die Elektrode unwillkürlich altert und in einem gewissen Maße verschmutzt.

Um genaue Messungen zu gewährleisten, ist eine regelmäßige und ordnungsgemäße Kalibrierung des Gerätes deshalb unbedingt erforderlich (siehe hierzu Seite 51). Bei täglichem Einsatz empfehlen wir zwar eine tägliche Kalibrierung, doch hängt die Häufigkeit der Kalibrierung letztendlich von der gewünschten Genauigkeit, der Art der Messprobe und nicht zuletzt vom Erfahrungswert des Anwenders ab.