



Ionenselektive Elektroden (Potentiometrie)

Ziel des Versuchs

Mit einer chloridselektiven Elektrode ist die Cl^- -Konzentration einer Trinkwasserprobe zu messen. Darüber hinaus ist der Einfluss von Störionen auf das Messergebnis am Beispiel des Systems $\text{Cl}^- / \text{Br}^-$ zu diskutieren. Unter Verwendung einer nitratselektiven Elektrode soll der Gehalt von NO_3^- -Ionen in einer Quellwasserprobe bestimmt werden und jeweils mit den Trinkwasser-Grenzwerten verglichen werden.

Vorausgesetzte Kenntniss

Elektrochemische Grundlagen: elektrochemisches Potential, Elektroden 1. und 2. Art, Nernst-Gleichung, galvanische Zellen, Potentialmessungen bei ideal-verdünnten Lösungen, Aktivitäten in der Elektrochemie, *pH*-Glaselektrode (Aufbau und Funktionsweise)

Theoretische Grundlagen

Als ionenselektive Elektroden werden im Allgemeinen solche elektrochemischen Sensoren bezeichnet, bei denen die relative Änderung der Gleichgewichts-Galvani-Spannung bevorzugt durch die Aktivitätsänderung überwiegend einer bestimmten Ionenart bewirkt wird. Prinzipiell arbeiten diese ionenselektiven Elektroden nach dem Vorbild der bekannten *pH*-Glaselektrode.

Bei der verwendeten Chlorid-Elektrode wird als Sensor eine Membran eingesetzt, die aus einem Mischpressling aus Ag_2S und AgCl besteht. Wird diese Membran in die Probelösung getaucht, so erfolgt ein Durchtritt der beweglichen Ionen aus der Membran in die Lösung und umgekehrt. Die chloridselektive Elektrode ist eine Elektrode 2. Art. Bei diesen Elektroden ist das durchtrittsfähige Ion (z.B. Ag^+) nicht mit dem Mess-Ion (z.B. Cl^-) identisch. Es hängt aber mit diesem über das chemische Gleichgewicht der Oberflächenreaktion der Membran unmittelbar zusammen. Diese Reaktion ist möglich, da entsprechend dem Löslichkeitsprodukt L ein geringer Teil festes AgCl der Membranoberfläche in Ag^+ und Cl^- dissoziiert. Die sich dabei einstellende Silberionenaktivität ist umgekehrt proportional der Chloridionenaktivität.

$$a_{\text{Ag}^+} = \frac{L_{\text{AgCl}}}{a_{\text{Cl}^-}} \quad (1)$$

Elektroden mit einem solchen Verhalten sind gegenüber Fremdionen störanfällig, die in das chemische Gleichgewicht der Oberflächenreaktion eingreifen und mit den Silberionen der Elektrodenmembran eine schwerlösliche Verbindung bilden. Ein Stör-Ion, z. B. Br^- , liefert bei einer Cl^- -selektiven $\text{AgCl}/\text{Ag}_2\text{S}$ -Elektrode entsprechend dem Löslichkeitsprodukt eine Silberionenaktivität, die folgende Chloridionenaktivität vortäuscht:

$$a_{Cl^-} = \frac{L_{AgCl}}{L_{AgBr}} \cdot a_{Br^-} \quad (2)$$

Wird

$$a_{Cl^-} < \frac{L_{AgCl}}{L_{AgBr}} \cdot a_{Br^-} \quad (3)$$

erfolgt eine zunehmende Störung des thermodynamischen Gleichgewichts und es kommt zu einer sprunghaften Potentialänderung, wodurch die chloridselektive Elektrode schließlich in eine bromidselektive Elektrode umfunktioniert wird.

Bei der Nitrat-Elektrode wird eine PVC-Membran mit einem einpolymerisierten Ionenaustauscher verwendet, der mit hoher Selektivität auf NO_3^- -Ionen anspricht (Matrizelektrode).

Bei der verwendeten Messelektrode ist die innere Membranseite mit einer festen Ableitung versehen, die äußere steht im direkten Kontakt mit der Messprobe. Das sich an dieser Phasengrenze einstellende Membranpotential wird gegen eine externe Referenzelektrode gemessen (Zweistabprinzip).

Bild 1: Versuchsanordnung

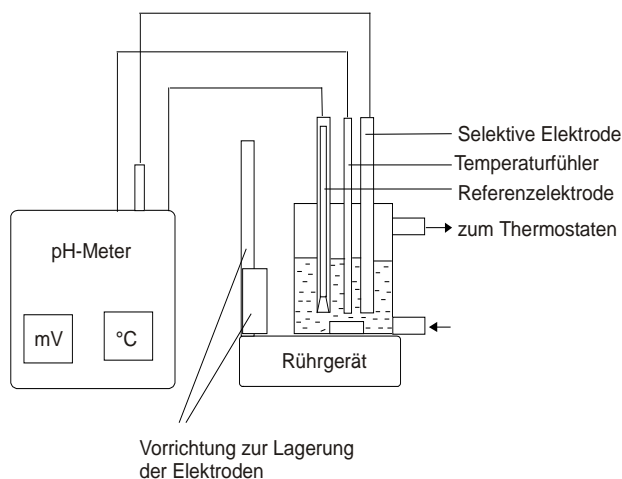
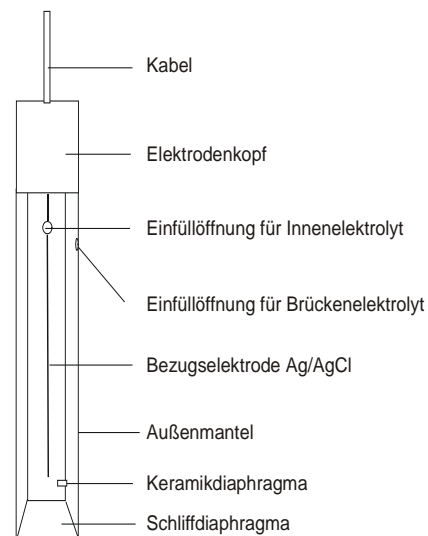


Bild 2: Aufbau einer Referenzelektrode



Den funktionellen Zusammenhang zwischen der sich einstellenden Spannung der Messzelle und der Ionenaktivität des zu bestimmenden Ions liefert die NERNST-Gleichung:

$$E(a_i) = E^\circ \pm \frac{R \cdot T}{z_i \cdot F} \cdot \ln a_i \quad \text{bzw.} \quad (4)$$

$$E(a_i) = E^\circ \pm \frac{2.303 \cdot R \cdot T}{z_i \cdot F} \cdot \lg a_i \quad (5)$$

wobei -



E° = Standardelektrodenpotential (temperaturabhängig)

R = Gaskonstante, T = absolute Temp.,

F = Faraday-Konstante,

z_i = Ladung des Ions,

a_i = Aktivität des Ions i in der Lösung

Wenn die Aktivität auf das 10-fache des Ausgangswertes vergrößert wird, ändert sich das Elektrodenpotential von $E(a_i)$ auf den Wert $E(10 \cdot a_i)$. Die Änderung des Elektrodenpotentials infolge einer Aktivitätsänderung des zu messenden Ions um den Faktor 10 bezeichnet man als Steilheit S einer Elektrode. Die theoretische Steilheit S einer Elektrode berechnet sich nach Gl. (5) zu:

$$E(10 \cdot a_i) - E(a_i) = S = \pm 2.303 \frac{R \cdot T}{z_i \cdot F} \lg 10 \quad (6)$$

Die Größe der theoretischen Steilheit S hängt somit sowohl von der Ladung des zu bestimmenden Ions als auch von der Temperatur ab. In der Praxis wird in der Regel mit der experimentell bestimmten Steilheit gearbeitet.

Die Aktivität a_i eines Ions steht mit der tatsächlichen Ionenkonzentration c_i über den Aktivitätskoeffizienten f in folgendem Zusammenhang:

$$a_i = f \cdot c_i, \quad f \neq 1 \quad (7)$$

Der Aktivitätskoeffizient wird dabei nicht nur durch die zu messende Ionenkonzentration selbst, sondern von der Gesamtionenkonzentration der Lösung (d.h. der Ionenstärke) bestimmt. Um zu gewährleisten, dass der Aktivitätskoeffizient als eine konstante Größe anzunehmen ist, muss die Ionenstärke der Messlösung ausreichend hoch und konstant sein. Praktisch wird dies erreicht durch den Zusatz einer sog. ISA-Lösung (Ionic Strength Adjustor), die darüber hinaus für gleiche Diffusionspotentiale an der Bezugselektrode in Standard und Messprobe sorgt.

Im Falle der Chloridbestimmung ist die ISA-Lösung eine 5 m NaNO_3 -Lösung, bei der Nitratbestimmung wird eine 2 m $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lösung verwendet.

Eichzusatz-Methode

Neben dem bekannten Verfahren zur Bestimmung der Konzentration der Ionen in der Messlösung mit Hilfe von Eichlösungen über ein Eichdiagramm kann auch eine sogenannte Eichzusatz-Methode zur Konzentrationsbestimmung herangezogen werden. Sie beruht auf folgendem Prinzip:

Zu einem bestimmten Volumen V_p der Probelösung, die die unbekannte Messionenkonzentration c_p enthält, wird ein bestimmtes Volumen V_s mit bekannter



Messionenkonzentration c_S zugesetzt und die Zellspannung vor und nach dem Eichzusatz gemessen. Die Zellspannung E_0 , die bei der Messung der zu untersuchenden Probelösung erhalten wird, kann durch folgende Gleichung beschrieben werden:

$$E_0 = \text{const.} \pm \Delta E_D \pm S \cdot \log f_0 \cdot c_P \quad (8)$$

Nach Zusetzen der Standardlösung nimmt die Zellspannung E_1 folgenden Ausdruck an:

$$E_1 = \text{const.} \pm \Delta E_D \pm S \cdot \log f_1 \cdot \frac{(V_P \cdot c_P) + (V_S \cdot c_S)}{(V_P + V_S)} \quad (9)$$

mit

ΔE Zellspannungsdifferenz $E_1 - E_0$ (vor und nach dem Eichzusatz)

S Elektrodensteilheit in mV/Konzentrations-Dekade

ΔE_D Änderung des Diffusionspotentials

f_0, f_1 Aktivitätskoeffizient des Meßions

V_P Probevolumen

V_S Volumen des Eichzusatzes

c_P Konzentration der Probelösung

c_S Konzentration der zugesetzten Standardlösung

Das Diffusionspotential E_D bleibt auf Grund des Zusatzes der ISA-Lösung konstant, sodass sich folgende Zellspannungsdifferenz ergibt:

$$|\Delta E_1| = |E_1 - E_0| = S \cdot \log \frac{(V_P \cdot c_P) + (V_S \cdot c_S)}{(V_P + V_S) c_P} \cdot \frac{f_1}{f_0} \quad (10)$$

Die Verwendung der ISA-Lösung bewirkt weiterhin, dass die Ionenstärke und damit die Aktivitätskoeffizienten konstant sind. Damit wird

$$|\Delta E_1| = |E_1 - E_0| = S \cdot \log \frac{(V_P \cdot c_P) + (V_S \cdot c_S)}{(V_P + V_S) \cdot c_P} \quad (11)$$

Wiederholt man die Operation des Volumenzusatzes und bestimmt wiederum die Zellspannung, so spricht man von der Methode des doppelten Eichzusatzes.

Im Quotienten der beiden Spannungsdifferenzen kürzt sich der konstante Steilheitsfaktor S heraus. Der Zusammenhang zwischen den gemessenen Zellspannungsdifferenzen und den Konzentrationen der Lösungen wird durch folgende Gleichung beschrieben:

$$R = \frac{\Delta E_2}{\Delta E_1} = \frac{\log\left(\frac{c_P + 2\Delta c}{c_P}\right)}{\log\left(\frac{c_P + \Delta c}{c_P}\right)} \quad (12)$$



mit $\Delta E_2 = E_2 - E_0$; $\Delta E_1 = E_1 - E_0$ und $\Delta c = \frac{c_s \cdot V_s}{V_p}$. (13)

(Bei der Ableitung dieser Gleichung ist vorausgesetzt worden, dass das zugegebene Volumen V_s der Standardlösung klein gegen das Volumen V_p der Probenlösung ist.)

Diese Gleichung kann schlecht nach c_p aufgelöst werden. Deshalb sind für einige R -Werte die zugehörigen Konzentrationsverhältnisse $c_p/\Delta c$ tabellarisch im Anhang aufgeführt.

Aufgaben

1. Bestimmung des Nitratgehaltes von Trinkwasser

- Aus einer KNO_3 -Stammlösung (1 mol/l) sind durch sukzessive Verdünnung Eichlösungen der Konzentrationen $10^{-1}, 10^{-2}, 10^{-3}, 10^{-4}, 2 \cdot 10^{-5}$ und 10^{-5} mol/l herzustellen.
- Die entsprechend der dem Versuch beiliegenden Anleitung mit ISA-Lösung versetzten Eichlösungen sind auf 25 °C zu temperieren, die Gleichgewichtsspannungen zu messen.
- Mit den erhaltenen Werten ist ein Eichdiagramm anzufertigen und die Elektrodensteilheit im linearen Bereich zu bestimmen. In welchem Konzentrationsbereich kann die Nitrat-konzentration sinnvoll gemessen werden?
- Die Gleichgewichtszellspannung einer Trinkwasserprobe ist zu messen und mit Hilfe des Eichdiagramms die NO_3^- -Konzentration des Trinkwassers zu ermitteln.

Angabe der Streuung $s(c_{NO_3^-})$!

2. Bestimmung des Chloridgehaltes einer Probelösung (z.B. Trinkwasser)

- Entsprechend der dem Versuch beiliegenden Anleitung ist die Gleichgewichtszellspannung in zwei Lösungen zu messen, deren Konzentrationen sich um eine Zehnerpotenz unterscheiden. Aus den erhaltenen Werten ist die Elektrodensteilheit zu bestimmen.
- Der Chloridgehalt einer Probelösung (z.B. Trinkwasser) ist nach der Methode des doppelten Eichzusatzes zu bestimmen.



Tabelle zum Auswerten nach der Methode der doppelten Standardzugabe

R	$c_x/\Delta c$	R	$c_x/\Delta c$	R	$c_x/\Delta c$	R	$c_x/\Delta c$
1,270	0,100	1,495	0,600	1,620	1,213	1,720	2,126
1,280	0,113	1,500	0,618	1,625	1,245	1,725	2 190
1,290	0,126	1,505	0,637	1,630	1,280	1,730	2,256
1,300	0,140	1,510	0,655	1,635	1,315	1,735	2,326
1,310	0,154	1,515	0,675	1,640	1,353	1,740	2,397
1,320	0,170	1,520	0,694	1,645	1,391	1,745	2,470
1,330	0,186	1,525	0,714	1,650	1,430	1,750	2,549
1,340	0,203	1,530	0,735	1,655	1,469	1,755	2,629
1,350	0,221	1,535	0,756	1,660	1,510	1,760	2,711
1,360	0,240	1,540	0,778	1,665	1,554	1,765	2,801
1,370	0,260	1,545	0,801	1,670	1,598	1,770	2,892
1,380	0,280	1,550	0,823	1,675	1,643	1,775	2,985
1,390	0,302	1,555	0,847	1,680	1,691	1,780	3,088
1,400	0,325	1,560	0,870	1,685	1,738	1,785	3,193
1,410	0,349	1,565	0,896	1,690	1,787	1,790	3,301
1,420	0,373	1,570	0,920	1,695	1,840	1,795	3,416
1,430	0,399	1,575	0,946	1,700	1,894	1,800	3,536
1,440	0,427	1,580	0,973	1,705	1,948	1,805	3,664
1,450	0,455	1,585	1,000	1,710	2,006	1,810	3,797
1,460	0,485	1,590	1,029	1,715	2,066	1,815	3,939
1,470	0,516	1,595	1,056				
1,475	0,532	1,600	1,086				
1,480	0,548	1,605	1,116				
1,485	0,565	1,610	1,147				
1,490	0,582	1,615	1,179				