

Elektrischer Membranglaswiderstand bei der pH-Messung

Gemeinhin hält man Glas für einen Isolator, welcher nicht in der Lage ist, den elektrischen Strom zu leiten. Diese pauschale Aussage trifft glücklicherweise nicht für alle Glassorten zu, sonst wäre ein millionenfach in Labor und Industrie angewandtes Messprinzip so nicht durchführbar. Gemeint ist die Messung des pH-Wertes mit einer Glaselektrode. Ganz im Gegenteil dürfte es sich beim pH-Wert wohl um die am häufigsten bestimmte Messgröße im Bereich der Analysenmesstechnik handeln. Die zur pH-Messung verwendeten Membrangläser liegen mit ihrer elektrischen Leitfähigkeit zwischen der Leitfähigkeit von Isolatoren (z. B. Quarzglas mit 10–18 S/cm) und metallischen Leitern (z. B. Kupfer mit 106 S/cm).

Dieser Artikel beschäftigt sich mit dem eigentlichen sensitiven Element der pH-Glaselektrode, der Glasmembran. Es wird qualitativ erklärt, wie es zu der „Leitfähigkeit“ des Glases kommt, welche Parameter Einfluss auf die Leitfähigkeit haben und was dies für die praktische pH-Messung bedeutet.

Für den Innenwiderstand einer Glaselektrode gibt es verschiedene Begriffe, welche die gleiche Eigenschaft der pH-Messkette beschreiben. Häufig spricht man auch von Membran(glas)widerstand oder auch Nennwiderstand. Gemeint ist der elektrische Widerstand einer Glaselektrode. Der Gesamtwiderstand einer Einstabmesskette bestehend aus Glas- und Bezugselektroden wird hauptsächlich durch den Glas-(pH-)Elektrodenanteil bestimmt. Der Widerstand des Bezugselektrodenanteils fällt mit einigen Kiloohm gegenüber dem Membranglaswiderstand im zwei- bis dreistelligen Megaohmbereich kaum ins Gewicht.

Eine Beschreibung zur Messung des Membranwiderstandes findet man in Abb. 1. Für die Messung verwendet man

die Gleichspannung, die eine pH-Einstabmesskette bestehend aus pH- und Bezugselektroden in einer Pufferlösung liefert. Beispielsweise kann man eine Pufferlösung nach DIN 19267 verwenden (pH-Wert 3,06 bei 25 °C). Die Messung erfolgt mit einem im Spannungsmodus betriebenen pH-Meter. Die direkt gemessene Spannung bezeichnen wir mit U_1 . Unter Verwendung eines Parallelwiderstandes mit $R_P = 100$ oder $1000 \text{ M}\Omega$ erhält man eine kleinere Spannung U_2 . Der Membranglaswiderstand $R_M(25^\circ\text{C})$ berechnet sich nach folgender Gleichung:

$$R_M(25^\circ\text{C}) = R_P \frac{U_1 - U_2}{U_2}$$

Membrangläser sind komplexe Gemische verschiedener (Metall-)Oxide, welche unterschiedliche Funktionen beim Aufbau des Glasnetzwerkes wahrnehmen. Hauptkomponente des Membranglases ist Siliciumdioxid als Netzwerkbildner. Darüber hinaus sind weitere Oxide anderer drei- und vierwertiger Übergangsmetalle als zusätzliche Netzwerkbildner enthalten.

Außerdem sind Oxide von Alkali- und Erdalkalimetallen enthalten. Im direkten Kontakt mit wässrigen Lösungen bildet sich an der Oberfläche des Membranglases eine sog. „Auslaugschicht“, in welcher Metallionen aus den Alka-

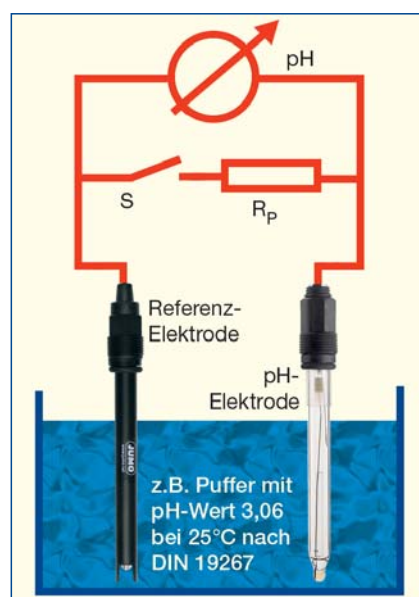


Abb. 1: Messung des Membranwiderstandes

Tag	0	7	16	27	36	45	58	62 8	72 15	79 22	106 49	64	79	158 106
JUMO UW														
S [%]								100,6	101,5	101,1	100,6	99,7	100,2	100,2
U(0) [mV]								7	6	7	10	11	13	-3
R(M)								70	80	95	121	132	136	185
BE/ext.BE								4	6	5	4	4	4	15
JUMO U1														
S [%]	98,3	99,7	99,7	99,7	99,2	100,2	100,2	100,6	100,2	100,2	94,7			99,2
U(0) [mV]	16,0	16,0	16,0	13,0	13,0	9,0	5,0	1,0	3,0	2,0	14,0			-3,0
R(M)	165,0	186,0	229,0	273,0	289,0	329,0	361,0	394,0	383,0	394,0	497,0			588,0
BE/ext.BE	7,0	6,0	8,0	11,0	10,0	13,0	17,0	22,0	19,0	19,0	9,0			19,0
JUMO HT														
S [%]	99,7	99,7	100,2	99,7	101,5	100,6	100,6	101,1	100,6	100,6	101,1			101,0
U(0) [mV]	7,0	13,0	12,0	5,0	-5,0	-10,0	-20,0	-31,0	-32,0	-36,0	-62,0			-88,0
R(M)	465,0	607,0	652,0	705,0	766,0	797,0	820,0	846,0	863,0	879,0	963,0			1077,0
BE/ext.BE	9,0	3,0	4,0	11,0	19,0	25,0	35,0	46,0	48,0	51,0	77,0			105,0
JUMO K-Schaft														
S [%]	98,8	100,6	100,2	101,1	101,1	101,1	101,5	102,4	102,9	101,5	103,3			103,3
U(0) [mV]	16,0	7,0	7,0	-1,0	-8,0	-14,0	-22,0	-41,0	-45,0	-44,0	-62,0			-88,0
R(M)	176,0	265,0	310,0	370,0	405,0	451,0	507,0	542,0	542,0	565,0	660,0			842,0
BE/ext.BE	7,0	7,0	8,0	16,0	22,0	29,0	39,0	57,0	61,0	61,0	81,0			108,0
JUMO 1														
S [%]	100,6	100,2	98,8	99,2	99,2	99,2	9,2	100,2						
U(0) [mV]	3,0	6,0	11,0	10,0	8,0	9,0	10,0	10,0						
R(M)	243,0	124,0	168,0	205,0	220,0	246,0	279,0	305,0						
BE/ext.BE	8,0	0,0	0,0	1,0	1,0	2,0	2,0	1,0						
JUMO U2														
S [%]	100,6	100,2	98,8	99,2	98,8	99,2	98,8	100,2	100,2	99,7	99,7			99,9
U(0) [mV]	3,0	6,0	11,0	10,0	9,0	9,0	10,0	9,0	5,0	9,0	10,0			187,0
R(M)	278,0	135,0	168,0	205,0	207,0	232,0	267,0	292,0	284,0	301,0	361,0			420,0
BE/ext.BE	7,0	2,0	0,0	1,0	0,0	1,0	0,0	3,0	5,0	1,0	2,0			35,0
JUMO K-Schaft														
S [%]	99,2	100,6	97,9	101,1	99,7	100,2	100,2	99,7	100,2	101,5	99,7			99,7
U(0) [mV]	8,0	6,0	11,0	3,0	8,0	-5,0	-5,0	-11,0	-41,0	-45,0	-46,0			-34,0
R(M)	201,0	246,0	312,0	370,0	416,0	440,0	521,0	504,0	552,0	568,0	657,0			824,0
BE/ext.BE	3,0	2,0	2,0	8,0	4,0	17,0	17,0	22,0	52,0	51,0	61,0			51,0

Tab. 1: Zeitliche Veränderung des Innenwiderstandes

limetalloxiden von Lithium und Natrium gegen Wasserstoffionen aus der benachbarten wässrigen Lösung ausgetauscht werden. Diesen Vorgang nennt man auch „Formieren“ der Glasmembran. Der Ionenaustausch zwischen Glasmembran und Lösung ist die Basis für den potenzialbildenden Vorgang, welcher der pH-Messung mit der Glaselektrode zugrunde liegt. Der Ionenaustausch setzt sich sogar etwas in das Innere des Membranglases fort. Der beschriebene Ladungstransportmechanismus reicht jedoch nicht aus, um die erforderliche durchgängige Leitfähigkeit durch die Glasmembran zu realisieren. Im Kernglas der Glasmembran wird der Ladungstransport durch die Verschiebung von Alkalimetallionen gewährleistet.

Alle Hersteller von Glaselektroden haben verschiedene Membranglasrezepturen,

welche im Hinblick auf spezielle Anwendungen oder Einsatzbedingungen optimiert sind: So benötigt man beispielsweise für Messungen bei tiefen Temperaturen eher niederohmige Membrangläser. Wenn man bei hohen pH-Werten oder hohen Temperaturen messen will, dann verwendet man Membrangläser mit hoher Alkali- und Temperaturbeständigkeit, welche meist einen höheren Membranglaswiderstand besitzen.

Der Membranglaswiderstand einer bestimmten Glaselektrode ist dabei keine statische Größe, sondern er ändert sich im Laufe der Zeit und in Abhängigkeit von den Einsatz- oder Lagerbedingungen. So ändert sich auch der Widerstand einer „neuen“ Glaselektrode, welche ungenutzt unter optimalen Bedingungen gelagert wird. Der Membranglaswiderstand wird im Laufe



Der Autor

Dr. Jürgen Schleicher ist in der Sensorik-Entwicklung des Bereiches Analysenmesstechnik tätig

der Zeit durch Alterung des Membranglases immer höher. Das bedeutet für den Anwender, dass er nur so viele pH-Glaselektroden lagern sollte, wie unbedingt nötig sind. Bei der Lagerung

einer Elektrode bleiben, deren Ausgangswiderstand höher war, wenn beide Elektroden in etwa den gleichen Umgebungsbedingungen ausgesetzt waren (T, Medium, ...). Bei der pH-Elektrode mit dem anfänglichen Innenwiderstand von etwa $800\text{M}\Omega$ handelt es sich beispielsweise um eine Hochtemperaturelektrode. Die Elektroden mit weniger als $100\text{M}\Omega$ Anfangswiderstand werden zur pH-Messung bei tiefen Temperaturen verwendet.

Nach einer Faustregel gilt, dass sich bei einer Erniedrigung der Temperatur um 10°C der Widerstand des Membranglases in etwa verdoppelt. Das bedeutet, dass die Elektrode mit dem anfänglichen Innenwiderstand von $800\text{M}\Omega$ bei 25°C bei 15°C bereits etwa $1600\text{M}\Omega$ Innenwiderstand hat. Mit einer solchen Konstellation wären manche am Markt erhältlichen pH-Messumformer angesichts ihres niedrigen Eingangswiderstands bereits überfordert. Es ist daher für den Projektierer einer Anlage wichtig, genau die Bedingungen zu kennen, unter denen eine pH-Elektrode eingesetzt werden soll, damit er die richtige Elektrode auswählen kann.

Es gibt bestimmte Bedingungen, bei denen pH-Meter oder pH-Messumformer an ihre messtechnischen Grenzen geraten, wenn bei einem relativ niedrigen Eingangswiderstand des pH-Messgeräts bei tieferen Temperaturen oder mit sehr hochohmigen Glaselektroden gemessen werden soll, dann kann das Messergebnis durch „Spannungsteilereffekte“ verfälscht werden. An manchen Messumformern wird bei der Auslegung der Hardware an der falschen Stelle gespart, sodass zwar im Normalfall zuverlässig gemessen werden kann, aber wenn ungünstige Bedingungen zusammenkommen, es zu Fehlmessungen kommen kann. JUMO-Geräte besitzen mit ihrem hohen Eingangswiderstand eine so große Reserve, um auch unter schwierigen Bedingungen fehlerfrei messen zu können.

Weitere Info:

Internet: <http://JI51-19.jumo.info>

Tel.: +49 661 6003-9732

E-Mail: juergen.schleicher@jumo.net

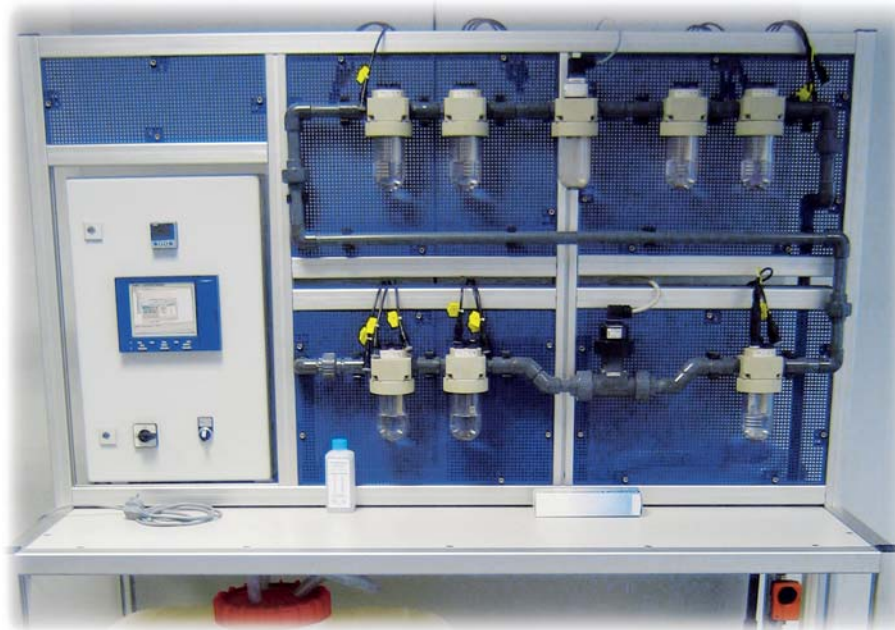


Abb. 2: Langzeitteststand für pH-Elektroden

sollte konsequent das „first-in-first-out-Prinzip“ umgesetzt werden. Da die Alterung bei höheren Temperaturen schneller erfolgt, sollte natürlich auch auf die Lagerbedingungen (kühl und trocken) geachtet werden.

Bei JUMO werden die eigenen Glaselektroden im Vergleich zu Wettbewerbs-elektroden unter möglichst realistischen Bedingungen Standzeittests unterzogen. Damit diese Tests nicht allzu lange dauern, führt man diese zweckmäßiger Weise bei höherer Temperatur durch. Die erhöhte Temperatur beschleunigt nicht nur die Alterung des pH-Elektrodenanteils, sondern führt auch zu einer schnelleren Auslaugung des Bezugs-elektrodenanteils.

Im Rahmen des Standzeittests (Abb. 2) für pH-Elektroden hat JUMO unter anderem auch die zeitliche Veränderung des Membranglaswiderstands untersucht, welche in Tab.1 dargestellt ist. Im Test wurden 21 pH-Einstabmessketten von JUMO und des Wettbewerbs untersucht. Der Test erfolgte bei erhöhter Temperatur (50°C) für den angegebenen Zeitraum. Um neben den aufgezeichneten Messwerten noch weitere Informationen zu erhalten, wurden die Elektroden zur Messung weiterer Elektrodenparameter kurzzeitig ausgebaut und im Labor in entsprechenden Pufferlösungen gemessen. In Tab.1 sieht man, dass es Glaselektroden mit einer recht großen Spannbreite von Innenwiderständen gibt. Es gibt verschiedene Parameter, die einen Einfluss auf den Widerstand

der Glasmembran haben: Den größten Einfluss hat sicherlich das verwendete Membranglas. Aber auch die Dicke der Glasmembran oder deren Fläche haben natürlich starke Rückwirkungen auf den Widerstand. Im Rahmen der glasbläserischen Fertigung der Elektroden können diese Parameter beeinflusst werden. Als Membranglasform kommen beispielsweise Kugel, Kegel, Kuppe u.a. (Abb. 3) in Frage.

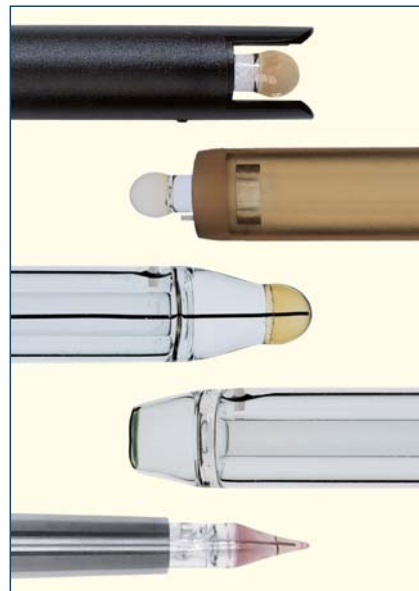


Abb. 3: Membranformen

Der Membranglaswiderstand aller Elektroden steigt im Laufe der Zeit gleichmäßig an. Wenn eine Glaselektrode anfänglich einen niedrigen Innenwiderstand hat, dann wird dieser im Laufe der Zeit zwar ansteigen, aber immer unterhalb des Widerstandes