

perfectION™

Calcium-Kombinationselektrode

Erfolgreiche Ionenmessung



METTLER TOLEDO

Inhalt

1. Einleitung	1
<hr/>	
2. Erforderliche Geräte und Ausrüstung	3
<hr/>	
3. Einrichten der Elektrode und Messungen	4
Elektrodenvorbereitung	4
Überprüfung der Elektrodenfunktion (Steilheit)	6
Probenanforderungen	7
Hinweise zur Messung	7
Lagerung und Pflege der Elektrode	9
Serielle Verdünnung	11
<hr/>	
4. Analyseverfahren	12
Direktmessung	14
Direktmessung für kleine Volumina	18
Messung bei niedrigen Konzentrationen	21
Standardaddition	23
Calcium-Titration	30
<hr/>	
5. Elektrodenmerkmale	32
Ansprechzeit	32
Reproduzierbarkeit	32
Nachweisgrenzen	33
Lebensdauer der Elektrode	33
Temperatureffekte	33
Komplexbildung und Ausfällung	35
Störungen	36
pH-Effekte	37
Theorie zur Funktion	38
<hr/>	
6. Fehlersuche und -beseitigung	40
Checkliste für Fehlersuche	42
<hr/>	
7. Bestellinformationen	43
<hr/>	
8. Elektrodenspezifikationen	45
<hr/>	

Einleitung

Erforderliche Geräte
und Ausrüstung

Einrichten der Elektrode
und Messungen

Analyseverfahren

Elektrodenmerkmale

Fehlersuche und
-beseitigung

Bestellinformationen

Elektroden-
spezifikationen

1. Einleitung

Dieses Benutzerhandbuch beschreibt die Vorbereitung, Bedienung und Pflege der ionenselektiven Calcium-Elektrode (ISE). Ausserdem finden Sie in diesem Handbuch Abschnitte zu allgemeinem Analyseverfahren, Elektrodenmerkmale sowie einen Theorieteil.

Calcium-Elektroden messen freie Calciumionen in wässrigen Lösungen schnell, einfach, genau und ökonomisch.

perfectION™ Calcium-Kombinationselektrode

Die Referenz- und die Messelektrode sind in eine einzige Elektrode eingebaut, wodurch die Menge der erforderlichen Lösungen reduziert wird. Das Click & Clear™-Diaphragma ermöglicht einen optimalen Kontakt zwischen Elektrolyt- und Messlösung und liefert schnelle und stabile Messungen. Die perfectION™ Calcium-Kombinationselektrode (ISE) ist mit einem BNC-Stecker (P/N 51344703) und für METTLER TOLEDO Titratoren mit einem Lemo-Stecker (P/N 51344803) lieferbar.

2. Erforderliche Geräte und Ausrüstung

1. Ein METTLER TOLEDO Ionenmeter, z. B. ein SevenMulti™ Tischmessgerät oder ein tragbares SevenGo pro™ Messgerät, oder einen METTLER TOLEDO Titrator, z. B. Titratoren der Serie Tx (T50, T70, T90) Excellence oder G20 Compact

METTLER TOLEDO Kombinations-ISE können an jedem Ionenmeter mit BNC-Anschluss eingesetzt werden.
2. perfectION™ ionenselektive Calcium-Kombinationselektrode
3. Rührer
4. Messkolben, Messzylinder, Bechergläser und Pipetten.
Für Analysen von niedrigen Calcium-Konzentrationen sind Laborgefäße aus Kunststoff erforderlich.
5. Destilliertes oder deionisiertes Wasser
6. Referenzelektrolyt Lösung Ion Electrolyte A (P/N 51344750)
7. Calcium Standardlösung 1000 mg/L (P/N 51344771)
8. Calcium ISA (ionic strength adjustor) (P/N 51344761)
stellt bei Proben und Standards eine konstante Ionenstärke ein.

3. Einrichten der Elektrode und Messungen

Elektrodenvorbereitung

Hinweis: Beim Zusammenbau der Elektrode darf die sensitive Membran und der Referenzkontakt nicht berührt werden!

1. Nehmen Sie das Membranmodul aus dem Glasfläschchen und bewahren Sie das Glasfläschchen für die Lagerung auf. Vergewissern Sie sich, dass beide O-Ringe korrekt am Modul angebracht sind. Nehmen Sie die Elektrode aus der Schachtel.
2. Schrauben Sie den Elektrodenkopf ab. Den Kopf und die Feder am Elektrodenkabel nach unten schieben.
3. Halten Sie den Elektrodenschaft und schieben Sie den Innenstab behutsam durch den Schaft. Schieben Sie den Schaft am Elektrodenkabel nach unten, bis er den Innenstab nicht mehr bedeckt.
4. Wenn am Innenstab ein oranger Platzhalter angebracht ist, diesen abschrauben und für die Lagerung aufbewahren. Achten Sie dabei darauf, den Referenzkontakt nicht zu berühren.
5. Schrauben Sie das Membranmodul bündig an den Innenstab der Elektrode an. Ziehen Sie das Modul mit einer zusätzlichen Vierteldrehung bis zum Anschlag fest, ohne es zu überdrehen.
6. Halten Sie das Elektrodenkabel und schieben Sie Schaft, Feder und Kopf über den Innenstab.
7. Schrauben Sie nun den Kopf behutsam auf die Elektrode, ohne dabei die sensitive Membran zu berühren. Halten Sie gleichzeitig das Kabel unter Zugspannung. Ziehen Sie den Kopf bis zum Anschlag an, ohne ihn zu überdrehen.
8. Drücken Sie mit dem Daumen auf den Kopf um zu prüfen, ob der Innenstab dadurch hinuntergedrückt werden kann und anschließend wieder in seine ursprüngliche Position zurückkehrt.
9. Bringen Sie den Deckel mit der Einfüllspitze an der Flasche der Referenzelektrolyt Lösung Ion Electrolyte A an und klappen Sie die Einfüllspitze auf. Füllen Sie nun ein wenig Elektrolytlösung durch die Einfüllöffnung in die Referenzkammer.
10. Drücken Sie mit dem Daumen auf den Elektrodenkopf, bis wenige Tropfen der Elektrolytlösung aus der Elektrode austreten. Wenn der Elektrodenkopf nicht in seine ursprüngliche Position zurückkehrt,

drehen Sie die Elektrode kurz um, um den O-Ring zu befeuchten.
Danach die Schritte 9 und 10 wiederholen.

11. Füllen Sie die Elektrode nun bis zur Einfüllöffnung mit Elektrolytlösung auf.
12. Vor der Verwendung die Elektrode mit destilliertem Wasser abspülen und in einer 100 mg/L oder 10^{-2} mol/L Calcium Standardlösung 1 bis 2 Stunden lang konditionieren.

Hinweis: Füllen Sie die Elektrode jeden Tag vor der Verwendung bis zur Einfüllöffnung mit Elektrolytlösung. Der Pegel der Elektrolytlösung sollte mindestens 2.5 cm über dem Pegel der Probe im Becherglas sein, um einen ausreichenden Elektrolytfluss sicherzustellen. Während der Messungen muss die Einfüllöffnung immer offen sein.

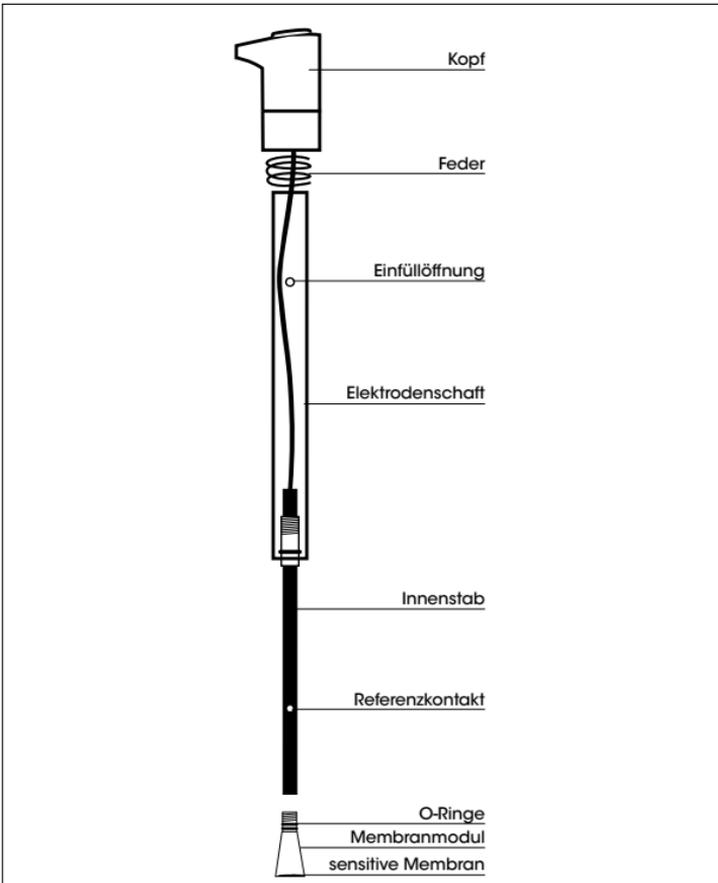


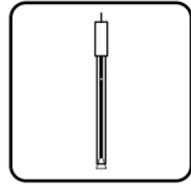
Abbildung 1 – perfectION™ Calcium-Kombinationselektrode

Überprüfung der Elektrodenfunktion (Steilheit)

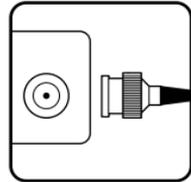
Diese allgemeine Anleitung für die Überprüfung der Elektrodenfunktion gilt für die meisten Messgeräte.

Bei diesem Verfahren wird die Steilheit der Elektrode bestimmt. Die Steilheit ist definiert als die Änderung in Millivolt, die bei einer Änderung der Konzentration um das jeweils Zehnfache festzustellen ist. Dieser Wert bietet die beste Möglichkeit, die Elektrodenfunktion zu überprüfen.

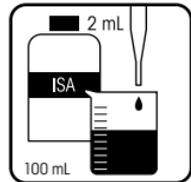
-
1. Wenn die Elektrode in trockenem Zustand gelagert wurde, die Elektrode gemäss Abschnitt **Elektrodenvorbereitung** vorbereiten.



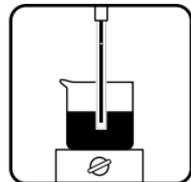
-
2. Schliessen Sie die Elektrode an ein Messgerät an, das über einen mV-Modus verfügt. Schalten Sie das Messgerät in den mV-Modus.



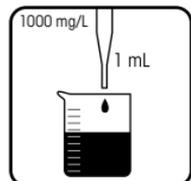
-
3. Geben Sie 100 mL destilliertes Wasser und 2 mL ISA-Lösung in ein 150 mL Becherglas. Die Lösung gut rühren.



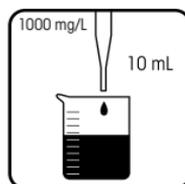
-
4. Die Elektrode mit destilliertem Wasser abspülen und in die Lösung stellen, die in Schritt 3 hergestellt wurde.



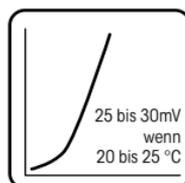
-
5. Verwenden Sie entweder eine 0.1 mol/L oder eine 1000 mg/L Calcium Standardlösung. Pipettieren Sie nun 1 mL dieser Standardlösung in das Becherglas und rühren Sie die Lösung gut. Das Elektrodenpotential in Millivolt notieren, sobald die Messung stabil ist.



6. Pipettieren Sie 10 mL der gewählten Standardlösung in dasselbe Becherglas und rühren Sie die Lösung gut. Das Elektrodenpotential in Millivolt notieren, sobald die Messung stabil ist.



7. Wenn die Temperatur der Lösung zwischen 20 und 25 °C liegt, sollte die Differenz der beiden Millivolt-Messungen 25 bis 30 mV betragen. Liegt das Millivolt-Potential nicht in diesen Bereich, im Abschnitt **Fehlersuche und -beseitigung** nachschlagen.



Probenanforderungen

Alle Proben müssen wässrige Lösungen sein und dürfen keine organischen Lösungsmittel enthalten.

Die Temperatur der Lösung muss unter 40 °C liegen. Proben und Standardlösungen sollten die gleiche Temperatur haben. Bei einer Konzentration von 10^{-3} mol/L Calcium bewirkt ein Temperaturunterschied von 1 °C einen Fehler von ca. 1.2%.

In keiner der Proben dürfen Störionen vorhanden sein. Eine Liste potentieller **Störionen** finden Sie im gleichnamigen Abschnitt.

Bei allen Analyseverfahren muss vor der Durchführung von Messungen allen Proben und Standards Calcium ISA zugegeben werden.

Hinweise zur Messung

Calcium-Konzentrationen können in Mol pro Liter (mol/L), Milligramm pro Liter (mg/L) oder in einer anderen geeigneten Konzentrationseinheit gemessen werden.

Tabelle 1 – Umrechnungsfaktoren für Calcium-Konzentrationseinheiten

mol/L	mg/L Ca ²⁺	mg/L CaCO ₃
1.0	40080	100089
10 ⁻¹	4008	10008.9
10 ⁻²	400.8	1000.89
10 ⁻³	40.1	100.089
10 ⁻⁴	4.0	10.0089

- Rühren Sie alle Standards und Proben mit einheitlicher, mässiger Geschwindigkeit. Legen Sie isolierendes Material, z. B. Styropor oder Pappe, zwischen die Rührerplatte und das Becherglas, um Messfehler durch Wärmeübertragung auf die Probe zu verhindern.
- Verwenden Sie für die Kalibrierung immer frisch hergestellte Standards.
- Zwischen den Messungen die Elektrode immer mit destilliertem Wasser abspülen und schütteln, um das Wasser zu entfernen und das Übertragen von Probe zu vermeiden. Die sensitive Membran nicht abwischen oder abreiben.
- Bewahren Sie die Calcium-Elektrode zwischen den Messungen in einer 10^{-2} mol/L oder 100 mg/L Calcium Standardlösungen auf.
- Um präzise Messungen zu erhalten, sollten Sie warten, bis alle Standards und Proben dieselbe Temperatur erreicht haben.
- Verifizieren Sie die Kalibrierung der Elektrode nach jeweils zwei Stunden, indem Sie diese in einen frischen Teil des Kalibrierungsstandards mit der geringsten Konzentration stellen. Wenn sich der Wert um mehr als 2% geändert hat, muss die Elektrode neu kalibriert werden.
- Nach Eintauchen der Elektrode in eine Lösung die Membranoberfläche auf Luftblasen prüfen. Eventuelle Luftblasen durch Wiedereintauchen der Elektrode in die Lösung und leichtes Antippen entfernen.
- Für Proben mit hoher Ionenstärke müssen Standardlösungen mit einer der Probe ähnlichen Zusammensetzung hergestellt werden.
- Während der Messungen muss die Einfüllöffnung offen sein, um ein gleichmässiges Ausfliessen der Referenzelektrolyt Lösung zu gewährleisten.
- Wenn die Elektrode für schmutzige oder hochviskose Proben verwendet wird oder wenn die Elektrode nur noch träge anspricht, die Elektrode vollständig leeren und das Membranmodul anschließend mit destilliertem Wasser gut abspülen. Entfernen Sie jegliches Wasser aus der Elektrode und füllen Sie diese wieder mit frischer Elektrolytlösung auf. Drücken Sie den Elektrodenkopf nach unten, bis einige Tropfen der Elektrolytlösung aus der Elektrode austreten, und füllen Sie die Elektrode dann bis zur Einfüllöffnung mit Elektrolytlösung auf.
- Beginnen Sie die Kalibrierung oder Messung mit der Standardlösung oder Probe der niedrigsten Konzentration.

Lagerung und Pflege der Elektrode

Lagerung und Aufbewahrung der Elektrode

Zur Aufbewahrung zwischen Messungen und zur Aufbewahrung von bis zu drei Tagen die Elektrode in eine 10^{-2} mol/L oder 100 mg/L Calcium Standardlösung stellen. Die Elektrolytlösung in der Elektrode darf nicht verdunsten, da sie sonst auskristallisiert.

Wird die Elektrode länger als eine Woche gelagert, entleeren Sie die Elektrode und spülen Sie die Referenzkammer gut mit destilliertem Wasser. Schrauben Sie das Membranmodul ab und bewahren Sie es im Glasfläschchen auf.

1. Schrauben Sie den Elektrodenkopf ab. Den Kopf und die Feder am Elektrodenkabel nach unten schieben.
2. Drücken Sie den Innenstab der Elektrode durch den Elektrodenschaft hinaus und legen Sie dabei das Membranmodul frei.
3. Spülen Sie den Innenstab und das Membranmodul gründlich mit destilliertem Wasser ab. Behutsam trockentupfen, um eine Beschädigung der sensitiven Membran zu vermeiden.
4. Schrauben Sie vorsichtig das Membranmodul vom Innenstab ab. Achten Sie dabei darauf, die sensitive Membran nicht zu berühren.
5. Bewahren Sie das Membranmodul bis zur nächsten Verwendung im Glasfläschchen auf. Tupfen Sie die Innenseite des Innenstabs und den Bereich um den O-Ring behutsam trocken, bauen Sie die Elektrode ohne das Modul wieder zusammen und bewahren Sie sie trocken auf.

Ersetzen des Calcium Membranmoduls

Die Polymermembran weist nach einiger Zeit Verschleisserscheinungen auf, was sich bei Proben mit niedriger Konzentration durch Abnahme der Steilheit, Driften, schlechte Reproduzierbarkeit und schlechtes Ansprechverhalten bemerkbar macht. Durch Ersetzen des Membranmoduls kann das normale Ansprechverhalten der Elektrode wiederhergestellt werden. Bei normalem Einsatz im Labor beträgt die Lebensdauer eines Membranmoduls etwa sechs Monate, die tatsächliche Lebensdauer hängt jedoch von der Art der gemessenen Proben ab.

Entleeren Sie die Elektrode und spülen Sie die Referenzkammer kräftig mit destilliertem Wasser. Schrauben Sie den Elektrodenkopf ab. Den Kopf und die Feder am Elektrodenkabel nach unten schieben. Drücken Sie den Innenstab der Elektrode durch den Elektrodenschaft hinaus und legen Sie dabei das Membranmodul frei. Spülen Sie den Innenstab und das Membranmodul gründlich mit destilliertem Wasser ab. Behutsam trockentupfen, um eine Beschädigung der sensitiven Membran zu vermeiden. Schrauben Sie vorsichtig das Membranmodul vom Innenstab ab und entsorgen sie dieses. Besorgen Sie ein neues Calcium Membranmodul (P/N 51344850) und folgen Sie beim Zusammenbauen der Elektrode der ausführlichen Anleitung im Abschnitt **Elektrodenvorbereitung**.

Spülen der Elektrode

Wenn der Bereich zwischen Elektrodenschaft und Membranmodul durch Probensubstanz oder Niederschlag verstopft wird, diesen Bereich mit Elektrolytlösung oder destilliertem Wasser gut spülen.

1. Drücken Sie mit dem Daumen den Elektrodenkopf nach unten, um die gesamte Elektrolytlösung aus der Elektrode zu entfernen.
2. Füllen Sie die Elektrode mit destilliertem Wasser und drücken Sie den Kopf so lange nach unten, bis sich in der Kammer kein Wasser mehr befindet. Wiederholen Sie diesen Vorgang, bis die gesamte Probensubstanz bzw. der Niederschlag aus der Elektrode entfernt ist.
3. Füllen Sie die Elektrode bis zur Einfüllöffnung mit frischer Elektrolytlösung auf.

Serielle Verdünnung

Die serielle Verdünnung ist die beste Methode zur Herstellung von Standardlösungen. Serielle Verdünnung bedeutet, aus einer Standardlösung hoher Konzentration durch mehrmaliges Verdünnen Standardlösungen geringerer Konzentrationen herzustellen. Die Verdünnungsreihe wird fortgesetzt, bis alle benötigten Standardlösungen vorliegen.

1. **Zur Herstellung einer 100 mg/L Calcium Standardlösung** – 10 mL der 1000 mg/L Standardlösung in einen 100 mL Messkolben pipettieren. Bis zur Markierung mit deionisiertem Wasser auffüllen und gut mischen.
2. **Zur Herstellung einer 10 mg/L Standardlösung** – 10 mL der 100 mg/L Standardlösung in einen 100 mL Messkolben pipettieren. Bis zur Markierung mit deionisiertem Wasser auffüllen und gut mischen.
3. **Zur Herstellung einer 1 mg/L Standardlösung** – 10 mL der 10 mg/L Standardlösung in einen 100 mL Messkolben pipettieren. Bis zur Markierung mit deionisiertem Wasser auffüllen und gut mischen.

Verwenden Sie zur Herstellung von Standards mit anderer Konzentration folgende Formel:

$$C_1 * V_1 = C_2 * V_2$$

C_1 = Konzentration der Standardlösung vor der Verdünnung

V_1 = Volumen der Standardlösung vor der Verdünnung

C_2 = Konzentration der Standardlösung nach der Verdünnung

V_2 = Volumen der Standardlösung nach der Verdünnung

Beispiel: 100 mL einer 100 mg/L Calcium Standardlösung aus einer 4008 mg/L Calcium Standardlösung herstellen:

C_1 = 4008 mg/L Calcium

V_1 = Unbekannt

C_2 = 100 mg/L Calcium

V_2 = 100 mL

$4008 \text{ mg/L} * V_1 = 100 \text{ mg/L} * 100 \text{ mL}$

$V_1 = (100 \text{ mg/L} * 100 \text{ mL}) / 4008 \text{ mg/L} = 2.5 \text{ mL}$

4. Analyseverfahren

Dem Analytiker stehen unterschiedliche Analyseverfahren zur Verfügung. Im folgenden Abschnitt werden diese Verfahren beschrieben.

Die **Direktmessung** ist ein einfaches Verfahren zur Messung einer grossen Anzahl von Proben. Für jede Probe ist nur eine Messung erforderlich. Kalibriert wird mit verschiedenen Standards. Die Konzentration der Proben wird durch Vergleich mit den Standards bestimmt. Um zu gewährleisten, dass Proben und Standards eine ähnliche Ionenstärke haben, wird beiden ISA-Lösung zugegeben.

Die **Messung bei niedrigen Konzentrationen** ist ähnlich wie die Direktmessung. Dieses Verfahren wird für Proben empfohlen, deren erwartete Konzentration weniger als 0.4 mg/L oder 10^{-5} mol/L Calcium beträgt. Hierfür wird mindestens eine 3-Punkt Kalibrierung empfohlen, weil sich die Elektrode in diesem Konzentrationsbereich nicht-linear verhält. Für die Herstellung von Kalibrierstandards für niedrige Konzentrationen müssen bestimmte Bedingungen eingehalten werden.

Inkrementelle Verfahren können sehr nützlich sein, da keine Kalibrierung erforderlich ist. Nachfolgend wird die Standardaddition als ein inkrementelles Verfahren erläutert. Sie können eingesetzt werden, wenn die Gesamtkonzentration eines bestimmten Ions in Anwesenheit eines grossen Überschusses (50 bis 100-fach) an Komplexbildnern gemessen werden soll. Wie bei der Direktmessung kann hier eine beliebige Konzentrationseinheit gewählt werden.

- Die **Standardaddition** eignet sich zur Messung verdünnter Proben, zur Überprüfung der Ergebnisse der Direktmessung (wenn keine Komplexbildner vorhanden sind) oder zur Messung der Gesamtkonzentration eines Ions in Anwesenheit eines Überschusses an Komplexbildnern. Die Elektrode wird in die Probe eingetaucht und eine bekannte Menge der entsprechenden Standardlösung wird zur Probe hinzugegeben. Anhand der Änderung des Potentials nach der Zugabe wird die ursprüngliche Konzentration der Probe bestimmt.

Titrationen sind quantitative analytische Verfahren zur Messung der Konzentration einer Komponente, wobei ein Reagenz (Titrimittel), das mit der Probenkomponente reagiert, inkrementweise zugegeben wird. Für die Äquivalenzpunkttitration können sensi-

tive Elektroden verwendet werden. Ionenselektive Elektroden eignen sich zur Äquivalenzpunkttitration, da sie von der Farbe der Probe oder Trübungen nicht beeinflusst werden. Titrations sind etwa 10-mal genauer als Direktmessungen.

	Direkt	Direkt für kleine Volumen	Niedrige Konzentrationen	Standard-addition	Titration
$[Ca^{+2}] < 0.4 \text{ mg/L}$			✓		
$[Ca^{+2}] > 0.4 \text{ mg/L}$	✓			✓	✓
$[Ca^{+2}] > 1.0 \text{ mg/L}$		✓			
Grössere Genauigkeit					✓
Gelegentliche Proben				✓	
Kleines Probenvolumen		✓		✓	
Grosse Probenanzahl	✓		✓	✓	
Reduzierung Chemikalienverbrauch		✓			
Feldmessung		✓			
Ionenstärke grösser als 0,1 M	✓			✓	

Direktmessung

Typische Kalibrierkurve bei der Direktmessung

Bei der Direktmessung wird entweder direkt im Messgerät oder manuell auf halblogarithmischem Papier eine Kalibrierkurve erstellt. Die Elektrodenpotentiale der Standardlösungen werden gemessen und auf der linearen Achse gegen deren Konzentrationen auf der logarithmischen Achse aufgetragen. Im linearen Bereich der Elektrode werden für die Erstellung der Kalibrierkurve nur zwei Standards benötigt. Im nicht-linearen Bereich sind mehr Punkte erforderlich. Die hier beschriebenen Verfahren zur Direktmessung gelten für Konzentrationen im linearen Bereich der Elektrode. Verfahren zur Direktmessung bei niedrigen Konzentrationen finden Sie im nächsten Abschnitt, in dem Messungen im nicht-linearen Bereich erläutert werden.

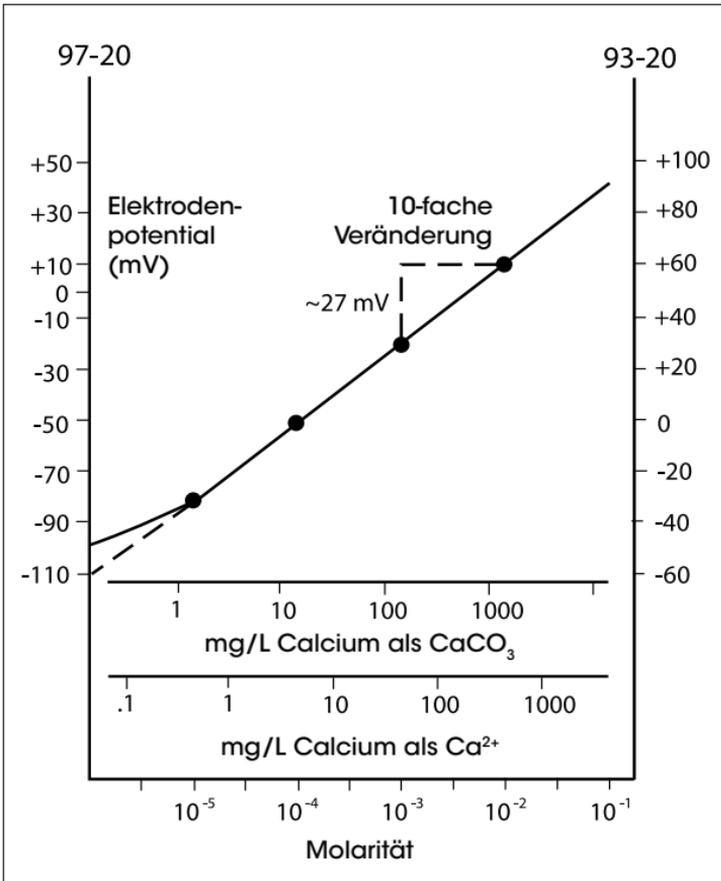


Abbildung 2 – Typische Direktkalibrierkurve

Direktmessung – Überblick

Die folgenden direkten Messverfahren werden für Proben mit mittleren bis hohen Konzentrationen empfohlen. Die Proben müssen im linearen Bereich der Elektrode liegen – grösser als 0.4 mg/L oder 10^{-5} mol/L Calcium. Für die Kalibrierung genügen zwei Punkte, es können jedoch auch mehr Punkte verwendet werden. Wenn ein Ionenmeter verwendet wird, können die Probenkonzentrationen direkt am Messgerät abgelesen werden. Wird ein mV-Messgerät benutzt, kann auf halblogarithmischem Millimeterpapier eine Kalibrierkurve erstellt werden, oder es kann mithilfe eines Tabellenkalkulations- oder Grafikprogramms eine lineare Regression (gegen logarithmische Konzentrationswerte) durchgeführt werden.

Hinweise zur Kalibrierung

- Die Konzentrationen der Standardlösungen sollten am oberen und unteren Ende des erwarteten Probenkonzentrationsbereichs liegen.
- Immer 2 mL ISA-Lösung pro 100 mL Standard- oder Probe zugeben.
- Stellen Sie für Proben mit einer Ionenstärke von 0.1 mol/L oder höher Standards mit einer ähnlichen Zusammensetzung wie die der Proben her oder verwenden Sie für die Probenmessung das Verfahren der **Standardaddition**.
- Messen Sie bei der Kalibrierung zuerst den Standard mit der niedrigsten Konzentration und gehen Sie dann schrittweise zur höchsten Konzentration.

Vorbereitung der Direktmessung

1. Bereiten Sie die Elektrode gemäss Abschnitt **Elektrodenvorbereitung** vor.
2. Schliessen Sie die Elektrode an das Messgerät an.
3. Stellen Sie mindestens zwei Standardlösungen her, die am oberen und unteren Ende des erwarteten Probenbereichs liegen, und deren Konzentrationen sich um den Faktor Zehn unterscheiden. Eine Anleitung für die Herstellung der Standards finden Sie im Abschnitt **Serielle Verdünnung**. Alle Standardlösungen sollten die gleiche Temperatur wie die Proben haben. Informationen über die Temperaturabhängigkeit der Elektrodenfunktion finden Sie im Abschnitt **Temperatureffekte**.

Direktmessung mit einem Messgerät, das über einen Ionen-Modus verfügt

Hinweis: Weitere Informationen finden Sie im Benutzerhandbuch des Messgeräts.

1. Geben Sie 100 mL der Standardlösung der geringeren Konzentration und 2 mL der ISA-Lösung in ein 150 mL Becherglas und rühren Sie die Lösung gut.
2. Die Elektrode mit destilliertem Wasser abspülen, trockentupfen und in das Becherglas mit der Standardlösung der geringeren Konzentration stellen. Warten Sie, bis sich die Messung stabilisiert hat und beendet ist.
3. Geben Sie 100 mL der Standardlösung der höheren Konzentration und 2 mL der ISA-Lösung in ein zweites 150 mL Becherglas und rühren Sie die Lösung gut.
4. Die Elektrode mit destilliertem Wasser abspülen, trockentupfen und in das Becherglas mit der Standardlösung der höheren Konzentration stellen. Warten Sie, bis sich die Messung stabilisiert hat und beendet ist.
5. Notieren Sie den Wert der erhaltenen Steilheit. Wenn die Temperatur der Standards zwischen 20 und 25 °C liegt, sollte die Steilheit 25 bis 30 mV betragen.
6. Geben Sie 100 mL der Probe und 2 mL der ISA-Lösung in ein sauberes 150 mL Becherglas und rühren Sie die Lösung gut.
7. Die Elektrode mit destilliertem Wasser abspülen, trockentupfen und in die Probe stellen. Warten Sie, bis sich die Messung stabilisiert hat und beendet ist. Die Konzentration der Probe wird am Messgerät angezeigt.

Hinweis: Es können auch andere Lösungsvolumina verwendet werden. Voraussetzung ist, dass das Verhältnis von 50:1 zwischen Probe oder Standard und ISA-Lösung beibehalten wird.

Direktmessung mit einem Messgerät, das über einen Millivolt-Modus verfügt

Hinweis: Weitere Informationen finden Sie im Benutzerhandbuch des Messgeräts.

1. Schalten Sie das Messgerät in den mV-Modus.
2. Geben Sie 100 mL der Standardlösung der geringeren Konzentration und 2 mL der ISA-Lösung in ein 150 mL Becherglas und rühren Sie die Lösung gut.
3. Die Elektrode mit destilliertem Wasser abspülen, trockentupfen und in das Becherglas mit der Standardlösung der geringeren Konzentration stellen. Notieren Sie den mV-Wert und die zugehörige Konzentration des Standards, sobald eine stabile Messung angezeigt wird.
4. Geben Sie 100 mL der Standardlösung der höheren Konzentration und 2 mL der ISA-Lösung in ein zweites 150 mL Becherglas und rühren Sie die Lösung gut.
5. Die Elektrode mit destilliertem Wasser abspülen, trockentupfen und in das Becherglas mit der Standardlösung der höheren Konzentration stellen. Notieren Sie den mV-Wert und die zugehörige Konzentration des Standards, sobald eine stabile Messung angezeigt wird.
6. Erstellen Sie auf halblogarithmischem Millimeterpapier eine Kalibrierkurve, indem Sie auf der linearen Achse die Millivolt-Werte und auf der logarithmischen Achse die Konzentrationswerte der Standardlösungen auftragen.
7. Geben Sie 100 mL der Probe und 2 mL der ISA-Lösung in ein sauberes 150 mL Becherglas und rühren Sie die Lösung gut.
8. Die Elektrode mit destilliertem Wasser abspülen, trockentupfen und in das Becherglas stellen. Sobald die Messung stabil ist, den mV-Wert notieren.
9. Bestimmen Sie anhand der in Schritt 6 erstellten Kalibrierkurve die unbekannte Konzentration der Probe.

Hinweis: Es können auch andere Lösungsvolumina verwendet werden. Voraussetzung ist, dass das Verhältnis von 50:1 zwischen Probe oder Standard zu ISA-Lösung beibehalten wird.

Direktmessung für kleine Volumina

Mithilfe des Click & Clear™-Diaphragmas ist diese Elektrode in der Lage, kleine Probenvolumina bis zu einem Minimum von 5 mL zu messen. Hierfür wird ein angepasstes Verfahren zur Direktmessung verwendet. Da dies ein geringeres Lösungsvolumen erfordert, reduziert sich auch der Verbrauch von Calcium Standardlösungen und ISA-Lösung. Die Konzentration der Proben muss über 1 mg/L oder 10^{-4} mol/L Calcium liegen. Für die Kalibrierung genügen zwei Punkte, es können jedoch auch mehr Punkte verwendet werden. Ausserdem wird eine Probenmenge von 25 mL empfohlen. Es können auch kleinere Probenmengen verwendet werden, solange das endgültige Lösungsvolumen ausreicht, um das untere Ende der Elektrode einzutauchen.

Hinweise zur Kalibrierung

- Die Konzentrationen der Standardlösungen sollten am oberen und unteren Ende des erwarteten Probenkonzentrationsbereichs liegen.
- Das Verhältnis zwischen Standard oder Probe zu ISA-Lösung muss immer von 50:1 betragen.
- Stellen Sie für Proben mit einer Ionenstärke von 0.1 mol/L oder höher Standards mit einer ähnlichen Zusammensetzung wie die der Proben her oder verwenden Sie für die Probenmessung das Verfahren der **Standardaddition**.
- Messen Sie bei der Kalibrierung zuerst den Standard mit der niedrigsten Konzentration und gehen Sie dann schrittweise zur höchsten Konzentration.
- Das Volumen der Standards, die zur Kalibrierung verwendet werden, sollte dem Volumen der zu messenden Probe entsprechen.

Vorbereitung der Direktmessung für kleine Volumen

1. Bereiten Sie die Elektrode gemäss Abschnitt **Elektrodenvorbereitung** vor.
2. Schliessen Sie die Elektrode an das Messgerät an.
3. Stellen Sie mindestens zwei Standardlösungen her, die am oberen und unteren Ende des erwarteten Probenbereichs liegen und deren Konzentrationen sich um den Faktor Zehn unterscheiden. Eine Anleitung zur Herstellung von Standardlösungen finden Sie im Abschnitt **Serielle Verdünnung**. Alle Standardlösungen sollten die gleiche Temperatur wie die Proben haben. Informationen über die Temperaturabhängigkeit der Elektrodenfunktion finden Sie im Abschnitt **Temperatureffekte**.

Direktmessung für kleine Volumen mit einem Messgerät, das über einen Ionen-Modus verfügt

Hinweis: Weitere Informationen finden Sie im Benutzerhandbuch des Messgeräts.

1. Geben Sie 25 mL der Standardlösung der geringeren Konzentration und 0.5 mL der ISA-Lösung in ein 50 mL Becherglas und mischen Sie die Lösung durch Schwenken des Glases.
2. Die Elektrode mit destilliertem Wasser abspülen, trockentupfen und in das Becherglas mit der Standardlösung der geringeren Konzentration stellen. Warten Sie, bis sich die Messung stabilisiert hat und beendet ist.
3. Geben Sie 25 mL der Standardlösung der höheren Konzentration und 0.5 mL der ISA-Lösung in ein zweites 50 mL Becherglas und mischen Sie die Lösung durch Schwenken des Glases.
4. Die Elektrode mit destilliertem Wasser abspülen, trockentupfen und in das Becherglas mit der Standardlösung der höheren Konzentration stellen. Warten Sie, bis sich die Messung stabilisiert hat und beendet ist.
5. Notieren Sie den Wert der erhaltenen Steilheit. Wenn die Temperatur der Standards zwischen 20 und 25 °C liegt, sollte die Steilheit 25 bis 30 mV betragen.
6. Geben Sie 25 mL der Probe und 0.5 mL der ISA-Lösung in ein sauberes 50 mL Becherglas und mischen Sie die Lösung durch Schwenken des Glases.
7. Die Elektrode mit destilliertem Wasser abspülen, trockentupfen und in die Probe stellen. Die Konzentration der Probe wird am Messgerät angezeigt.

Hinweis: Es können auch andere Lösungsvolumina verwendet werden. Voraussetzung ist, dass das Verhältnis von 50:1 zwischen Probe oder Standard zu ISA-Lösung beibehalten wird.

Direktmessung für kleine Volumina mit einem Messgerät, das über einen Millivolt-Modus verfügt

Hinweis: Weitere Informationen finden Sie im Benutzerhandbuch des Messgeräts.

1. Schalten Sie das Messgerät in den mV-Modus.
2. Geben Sie 25 mL der Standardlösung der geringeren Konzentration und 0.5 mL der ISA-Lösung in ein 50 mL Becherglas und mischen Sie die Lösung durch Schwenken des Glases.
3. Die Elektrode mit destilliertem Wasser abspülen, trockentupfen und in das Becherglas mit der Standardlösung der geringeren Konzentration stellen. Notieren Sie den mV-Wert und die zugehörige Konzentration des Standards, sobald eine stabile Messung angezeigt wird.
4. Geben Sie 25 mL der Standardlösung der höheren Konzentration und 0.5 mL der ISA-Lösung in ein zweites 50 mL Becherglas und mischen Sie die Lösung durch Schwenken des Glases.
5. Die Elektrode mit destilliertem Wasser abspülen, trockentupfen und in das Becherglas mit der Standardlösung der höheren Konzentration stellen. Notieren Sie den mV-Wert und die zugehörige Konzentration des Standards, sobald eine stabile Messung angezeigt wird.
6. Erstellen Sie auf halblogarithmischem Millimeterpapier eine Kalibrierkurve, indem Sie auf der linearen Achse die Millivolt-Werte und auf der logarithmischen Achse die Konzentrationswerte der Standardlösungen auftragen.
7. Geben Sie 25 mL der Probe und 0.5 mL der ISA-Lösung in ein sauberes 50 mL Becherglas und mischen Sie die Lösung durch Schwenken des Glases.
8. Die Elektrode mit destilliertem Wasser abspülen, trockentupfen und in das Becherglas stellen. Sobald die Messung stabil ist, den mV-Wert notieren.
9. Bestimmen Sie anhand der in Schritt 6 erstellten Kalibrierkurve die unbekannte Konzentration der Probe.

Hinweis: Es können auch andere Lösungsvolumina verwendet werden. Voraussetzung ist, dass das Verhältnis von 50:1 zwischen Probe oder Standard zu ISA-Lösung beibehalten wird.

Messung bei niedrigen Konzentrationen

Dieses Verfahren eignet sich für Lösungen mit einer Calcium-Konzentration unter 0.4 mg/L Calcium (10^{-5} mol/L Calcium). Falls die Lösung neben einem niedrigen Calciumgehalt eine hohe Gesamtionenstärke (grösser als 10^{-1} mol/L) aufweist, sollte eine Kalibrierlösung mit einer ähnlichen Zusammensetzung wie die Probe erstellt werden.

Um genaue Ergebnisse zu erzielen, müssen folgende Bedingungen erfüllt sein:

- Erstellen Sie mindestens drei Kalibrierstandards, welche die erwartete Probenkonzentration einschliessen.
- Für Standardlösungen und Proben immer gering konzentrierte ISA-Lösung verwenden.
- Für Messungen niedriger Calcium-Konzentrationen immer Laborgefässe aus Kunststoff verwenden.
- Lassen Sie der Elektrode genügend Zeit, sich zu stabilisieren. Messungen niedriger Konzentrationen benötigen längere Ansprechzeiten.
- Rühren Sie alle Standards und Proben mit einer einheitlichen Geschwindigkeit.

Vorbereitung der Messung niedriger Konzentrationen

1. Bereiten Sie die Elektrode gemäss Abschnitt **Elektrodenvorbereitung** vor.
2. Schliessen Sie die Elektrode an das Messgerät an. Schalten Sie das Messgerät in den mV-Modus.
3. Stellen Sie die gering konzentrierte ISA-Lösung her, indem Sie 25 mL der ISA-Lösung in einen 100 mL Messkolben pipettieren und mit destilliertem Wasser bis zur Markierung auffüllen. Verwenden Sie gering konzentrierte ISA-Lösung nur zur Messung niedriger Konzentrationen.
4. Wählen Sie eine Standardlösung. Verwenden Sie entweder einen 10 mg/L CaCO_3 -Calciumstandard oder einen 10^{-4} mol/L CaCl_2 -Calciumstandard.

Kalibrierung und Messung niedriger Konzentrationen

1. Geben Sie 100 mL destilliertes Wasser und 1 mL gering konzentrierte ISA-Lösung in ein 150 mL Becherglas.
2. Die Elektrode mit destilliertem Wasser abspülen, trockentupfen und in das Becherglas stellen. Die Lösung gut rühren.
3. Geben Sie Inkremente des 10 mg/L oder 10^{-4} mol/L Calciumstandards in das Becherglas. Befolgen Sie hierbei die in **Tabelle 2** aufgeführten Schritte. Notieren Sie nach jedem Inkrementschritt die Millivolt-Messung, nachdem sie sich stabilisiert hat.
4. Tragen Sie auf halblogarithmischem Millimeterpapier die Konzentration (logarithmische Achse) gegen das Potential in Millivolt auf (lineare Achse). Erstellen Sie jeden Tag eine neue Kalibrierkurve und verwenden Sie hierfür frische Standardlösungen.
5. Messen Sie 100 mL der Probe und 1 mL der gering konzentrierten ISA-Lösung ab und geben Sie die Lösungen in ein sauberes 150 mL Becherglas. Die Elektrode mit destilliertem Wasser abspülen, trockentupfen und in die Probe stellen.
6. Die Lösung gut rühren. Sobald die Messung stabil ist, den mV-Wert notieren.
7. Bestimmen Sie in der Kalibrierkurve für Messungen bei niedrigen Konzentrationen die Probenkonzentration, die dem gemessenen Potential entspricht.

Tabelle 2 – Kalibrierkurve für Messungen bei niedrigen Konzentrationen

Zugaben von 10 mg/L oder 10^{-4} mol/L Calcium Standardlösung zu 100 mL destilliertem Wasser und 1 mL gering konzentrierter ISA-Lösung.

Schritt	Pipetten- grösse	Zuge- gebenes Volumen	Konzentration mg/L	mol/L
1	1 mL	0.1 mL	0.01	1.0×10^{-7}
2	1 mL	0.1 mL	0.02	2.0×10^{-7}
3	1 mL	0.2 mL	0.04	3.9×10^{-7}
4	1 mL	0.2 mL	0.06	6.0×10^{-7}
5	1 mL	0.4 mL	0.10	9.8×10^{-7}
6	2 mL	2.0 mL	0.29	2.9×10^{-6}
7	2 mL	2.0 mL	0.47	4.7×10^{-6}

Standardaddition

Die Standardaddition ist ein einfaches Verfahren zur Messung von Proben im linearen Bereich der Elektrode (mehr als 0.4 mg/L oder 10^{-5} mol/L Calcium), da keine Kalibrierkurve erforderlich ist. Sie kann verwendet werden, um die Ergebnisse einer Direktmessung zu verifizieren oder um die Gesamtkonzentration eines Ions bei grossem Überschuss an Komplexbildnern zu messen. Das Potential der Probe wird vor und nach Zugabe der Standardlösung gemessen.

Um genaue Ergebnisse zu erzielen, müssen folgende Bedingungen erfüllt sein:

- Die Konzentration sollte sich nach der Zugabe annähernd verdoppeln.
- Die Konzentration der Probe sollte innerhalb des Faktors Drei bekannt sein.
- Es sollte entweder kein Komplexbildner oder aber ein grosser Überschuss an Komplexbildnern vorhanden sein.
- Das Verhältnis von nicht komplexiertem Ion zu komplexiertem Ion darf durch die Zugabe des Standards nicht geändert werden.
- Alle Proben und Standardlösungen sollten die gleiche Temperatur haben.
- Bei doppelter oder mehrfacher Zugabe bekannter Mengen sollte die letzte Zugabe das 10- bis 100-fache der Probenkonzentration ergeben.
- Geben Sie vor der Analyse 2 mL ISA-Lösung pro 100 mL Probe zu.

Vorbereitung der Standardaddition

1. Bereiten Sie die Elektrode gemäss Abschnitt **Elektrodenvorbereitung** vor.
2. Schliessen Sie die Elektrode an das Messgerät an.
3. Stellen Sie eine Standardlösung her, durch welche die Calcium-Konzentration der Probe nach der Zugabe verdoppelt wird. Gehen Sie entsprechend den Angaben in **Tabelle 3** vor.
4. Bestimmen Sie die Steilheit der Elektrode gemäss dem im Abschnitt **Überprüfung der Elektrodenfunktion (Steilheit)** aufgeführten Verfahren.
5. Spülen Sie die Elektrode mit destilliertem Wasser ab.

Tabelle 3 – Anleitung für Standardaddition

Volumen der Zugabe	Konzentration des Standards
1 mL	100-fache Probenkonzentration
5 mL	20-fache Probenkonzentration
10 mL*	10-fache Probenkonzentration

* Für die meisten Anwendungen das am besten geeignete Volumen

Standardaddition mit einem Messgerät, das über die Funktion Standardaddition verfügt

Hinweis: Weitere Informationen finden Sie im Benutzerhandbuch des Messgeräts.

1. Schalten Sie das Messgerät in die Funktion Standardaddition.
2. Messen Sie 100 mL der Probe und 2 mL der ISA-Lösung ab und geben Sie die Lösungen in ein Becherglas. Spülen Sie die Elektrode mit destilliertem Wasser ab und stellen Sie sie in die Probe. Die Lösung gut rühren.
3. Warten Sie, bis sich die Messung stabilisiert hat.
4. Pipettieren Sie die vorgeschriebene Menge an Standardlösung in das Becherglas. Die Lösung gut rühren.
5. Nachdem die Messung stabil ist, die Probenkonzentration notieren.

Standardaddition mit einem Messgerät, das über einen Millivolt-Modus verfügt

1. Schalten Sie das Messgerät in den relativen mV-Modus. Wenn das Gerät über keinen relativen Millivolt-Modus verfügt, den Millivolt-Modus verwenden.
2. Messen Sie 100 mL der Probe und 2 mL der ISA-Lösung ab und geben Sie die Lösungen in ein 150 mL Becherglas. Die Lösung gut rühren.
3. Die Elektrode mit destilliertem Wasser abspülen, trockentupfen und in das Becherglas stellen. Sobald die Messung stabil ist, die Messgeräteeanzeige auf 0.0 mV einstellen. Wenn die Anzeige nicht auf 0.0 mV eingestellt werden kann, den aktuellen mV-Wert notieren.
4. Pipettieren Sie die vorgeschriebene Menge an Standardlösung in das Becherglas. Die Lösung gut rühren.
5. Sobald die Messung stabil ist, den mV-Wert notieren. Wenn das Messgerät in Schritt 3 nicht auf 0.0 mV eingestellt werden konnte, die erste Messung von der zweiten Messung subtrahieren, um ΔE zu erhalten.
6. Suchen Sie in **Tabelle 5** den Wert Q, welcher der Potentialänderung ΔE entspricht. Um die ursprüngliche Probenkonzentration zu bestimmen, Q mit der Konzentration der zugegebenen Standardlösung multiplizieren:

$$C_{\text{Probe}} = Q * C_{\text{Standard}}$$

C_{Standard} = Konzentration des Standards

C_{Probe} = Konzentration der Probe

Q = Wert aus **Tabelle 5**

Die Tabelle der Q-Werte wurde für eine Volumenänderung von 10% berechnet. Mithilfe der folgenden Gleichung kann Q für unterschiedliche Steilheiten und Volumenänderungen berechnet werden.

$$Q = (p * r) / \{[(1 + p) * 10^{\Delta E/S}] - 1\}$$

Q = Wert aus **Tabelle 5**

ΔE = $E_2 - E_1$

S = Steilheit der Elektrode

p = Volumen des Standards/Volumen von Probe und ISA-Lösung

r = Volumen von Probe und ISA-Lösung/Volumen der Probe

Mithilfe von Excel-Tabellen die Standardaddition für Proben berechnen

Es kann zur Berechnung der Ergebnisse der Standardaddition auch eine einfache Kalkulationstabelle erstellt werden. Hierbei kann jedes gewünschte Verhältnis von Probe zu Zugabe verwendet werden. Ein Beispiel für eine typische Vorlage finden Sie in **Tabelle 4**. Die aufgeführten Zahlen sind Beispiele, doch die Formeln und deren Anordnung sollten exakt übernommen werden.

Tabelle 4 – Berechnungen der Standardaddition mithilfe von Excel-Kalkulationstabellen

A	B	C
1		Wert eingeben
2	Volumen von Probe und ISA-Lösung (mL)	102
3	Volumen der Zugabe (mL)	10
4	Konzentration der Zugabe	10
5	Volumen der Probe	100
6	Erste mV-Messung	45.3
7	Letzte mV-Messung	63.7
8	Steilheit der Elektrode	28.2
9		
10		Abgeleitete Werte
11	Delta E	= C7 – C6
12	Verhältnis der Lösungsvolumen	= C3/C2
13	Antilog-Term	= 10 [^] (C11/C8)
14	Verhältnis Probenvolumen	= C2/C5
15	Q-Term	= C12*C14/(((1+C12)*C13)-1)
16	Berechnete ursprüngliche Konzentration in denselben Einheiten wie die Zugabe	= C15*C4

Table 5 – Q-Werte für eine Volumenänderung von 10%, Steilheiten
(in Spaltenüberschrift) in Einheiten von mV/Dekade

ΔE	Q Konzentrationsverhältnis			
	28.6	29.1	29.6	30.1
2.5	0.2917	0.2957	0.2996	0.3035
2.6	0.2827	0.2867	0.2906	0.2944
2.7	0.2742	0.2781	0.2820	0.2858
2.8	0.2662	0.2700	0.2738	0.2775
2.9	0.2585	0.2623	0.2660	0.2697
3.0	0.2512	0.2550	0.2586	0.2623
3.1	0.2443	0.2480	0.2516	0.2552
3.2	0.2377	0.2413	0.2449	0.2484
3.3	0.2314	0.2349	0.2384	0.2419
3.4	0.2253	0.2288	0.2323	0.2357
3.5	0.2196	0.2230	0.2264	0.2298
3.6	0.2140	0.2174	0.2208	0.2241
3.7	0.2087	0.2121	0.2154	0.2187
3.8	0.2037	0.2070	0.2102	0.2135
3.9	0.1988	0.2020	0.2052	0.2084
4.0	0.1941	0.1973	0.2005	0.2036
4.1	0.1896	0.1927	0.1959	0.1990
4.2	0.1852	0.1884	0.1914	0.1945
4.3	0.1811	0.1841	0.1872	0.1902
4.4	0.1770	0.1801	0.1831	0.1861
4.5	0.1732	0.1762	0.1791	0.1821
4.6	0.1694	0.1724	0.1753	0.1782
4.7	0.1658	0.1687	0.1716	0.1745
4.8	0.1623	0.1652	0.1680	0.1709
4.9	0.1590	0.1618	0.1646	0.1674
5.0	0.1557	0.1585	0.1613	0.1640
5.1	0.1525	0.1553	0.1580	0.1608
5.2	0.1495	0.1522	0.1549	0.1576
5.3	0.1465	0.1492	0.1519	0.1546
5.4	0.1437	0.1463	0.1490	0.1516
5.5	0.1409	0.1435	0.1461	0.1487
5.6	0.1382	0.1408	0.1434	0.1459
5.7	0.1356	0.1382	0.1407	0.1432
5.8	0.1331	0.1356	0.1381	0.1406
5.9	0.1306	0.1331	0.1356	0.1381
6.0	0.1282	0.1307	0.1331	0.1356
6.1	0.1259	0.1283	0.1308	0.1332
6.2	0.1236	0.1260	0.1284	0.1308
6.3	0.1214	0.1238	0.1262	0.1285
6.4	0.1193	0.1217	0.1240	0.1263
6.5	0.1172	0.1195	0.1219	0.1242
6.6	0.1152	0.1175	0.1198	0.1221
6.7	0.1132	0.1155	0.1178	0.1200
6.8	0.1113	0.1136	0.1158	0.1180
6.9	0.1094	0.1117	0.1139	0.1161
7.0	0.1076	0.1098	0.1120	0.1142
7.1	0.1058	0.1080	0.1102	0.1123
7.2	0.1041	0.1063	0.1084	0.1105
7.3	0.1024	0.1045	0.1067	0.1088
7.4	0.1008	0.1029	0.1050	0.1071

ΔE	Q Konzentrationsverhältnis			
	28.6	29.1	29.6	30.1
7.5	0.0992	0.1012	0.1033	0.1054
7.8	0.0946	0.0966	0.0986	0.1006
8.0	0.0917	0.0936	0.0956	0.0976
8.3	0.0876	0.0895	0.0914	0.0933
8.5	0.0850	0.0869	0.0887	0.0906
8.8	0.0813	0.0831	0.0849	0.0868
9.0	0.0790	0.0808	0.0825	0.0843
9.3	0.0757	0.0774	0.0791	0.0809
9.5	0.0736	0.0753	0.0770	0.0787
9.8	0.0706	0.0722	0.0739	0.0755
10.0	0.0687	0.0703	0.0719	0.0735
10.3	0.0660	0.0675	0.0691	0.0707
10.5	0.0642	0.0658	0.0673	0.0689
10.8	0.0617	0.0633	0.0648	0.0663
11.0	0.0602	0.0617	0.0631	0.0646
11.3	0.0579	0.0593	0.0608	0.0623
11.5	0.0564	0.0579	0.0593	0.0607
11.8	0.0544	0.0558	0.0572	0.0585
12.0	0.0530	0.0544	0.0558	0.0572
12.3	0.0511	0.0525	0.0538	0.0551
12.5	0.0499	0.0512	0.0525	0.0539
12.8	0.0481	0.0494	0.0507	0.0520
13.0	0.0470	0.0483	0.0495	0.0508
13.3	0.0454	0.0466	0.0478	0.0491
13.5	0.0443	0.0455	0.0468	0.0480
13.8	0.0428	0.0440	0.0452	0.0464
14.0	0.0419	0.0430	0.0442	0.0454
14.3	0.0404	0.0416	0.0427	0.0439
14.5	0.0395	0.0407	0.0418	0.0429
14.8	0.0382	0.0393	0.0404	0.0416
15.0	0.0374	0.0385	0.0396	0.0407
15.5	0.0354	0.0365	0.0375	0.0386
16.0	0.0335	0.0345	0.0356	0.0366
16.5	0.0318	0.0328	0.0337	0.0347
17.0	0.0302	0.0311	0.0320	0.0330
17.5	0.0286	0.0295	0.0305	0.0314
18.0	0.0272	0.0281	0.0290	0.0298
18.5	0.0258	0.0267	0.0275	0.0284
19.0	0.0246	0.0254	0.0262	0.0270
19.5	0.0234	0.0242	0.0250	0.0258
20.0	0.0223	0.0230	0.0238	0.0246
20.5	0.0212	0.0219	0.0227	0.0234
21.0	0.0202	0.0209	0.0216	0.0224
21.5	0.0192	0.0199	0.0206	0.0213
22.0	0.0183	0.0190	0.0197	0.0204
22.5	0.0175	0.0181	0.0188	0.0195
23.0	0.0167	0.0173	0.0179	0.0186
23.5	0.0159	0.0165	0.0171	0.0178
24.0	0.0152	0.0158	0.0164	0.0170
24.5	0.0145	0.0151	0.0157	0.0162

ΔE	Q Konzentrationsverhältnis			
	28.6	29.1	29.6	30.1
25.0	0.0139	0.0144	0.0150	0.0155
25.5	0.0132	0.0138	0.0143	0.0149
26.0	0.0126	0.0132	0.0137	0.0142
26.5	0.0121	0.0126	0.0131	0.0136
27.0	0.0116	0.0120	0.0125	0.0131
27.5	0.0110	0.0115	0.0120	0.0125
28.0	0.0106	0.0110	0.0115	0.0120
28.5	0.0101	0.0106	0.0110	0.0115
29.0	0.0097	0.0101	0.0105	0.0110
29.5	0.0093	0.0097	0.0101	0.0105
30.5	0.0085	0.0089	0.0093	0.0097
31.5	0.0078	0.0081	0.0085	0.0089
32.0	0.0074	0.0078	0.0082	0.0085
32.5	0.0071	0.0075	0.0078	0.0082
33.0	0.0068	0.0072	0.0075	0.0079
33.5	0.0065	0.0069	0.0072	0.0076
34.0	0.0063	0.0066	0.0069	0.0072
34.5	0.0060	0.0063	0.0066	0.0070
35.0	0.0058	0.0061	0.0064	0.0067
35.5	0.0055	0.0058	0.0061	0.0064
36.0	0.0053	0.0056	0.0059	0.0062
36.5	0.0051	0.0053	0.0056	0.0059
37.0	0.0049	0.0051	0.0054	0.0057
37.5	0.0047	0.0049	0.0052	0.0055
38.0	0.0045	0.0047	0.0050	0.0052
38.5	0.0043	0.0045	0.0048	0.0050
39.0	0.0041	0.0043	0.0046	0.0048
39.5	0.0039	0.0042	0.0044	0.0046
40.0	0.0038	0.0040	0.0042	0.0045
40.5	0.0036	0.0038	0.0041	0.0043
41.0	0.0035	0.0037	0.0039	0.0041
41.5	0.0033	0.0035	0.0037	0.0040
42.0	0.0032	0.0034	0.0036	0.0038
42.5	0.0031	0.0033	0.0035	0.0037
43.0	0.0029	0.0031	0.0033	0.0035
43.5	0.0028	0.0030	0.0032	0.0034
44.0	0.0027	0.0029	0.0031	0.0032
44.5	0.0026	0.0028	0.0029	0.0031
45.0	0.0025	0.0027	0.0028	0.0030
45.5	0.0024	0.0026	0.0027	0.0029
46.0	0.0023	0.0024	0.0026	0.0028
57.5	0.0099	0.0103	0.0108	0.0112
58.0	0.0097	0.0101	0.0105	0.0110
58.5	0.0095	0.0099	0.0103	0.0107
59.0	0.0093	0.0097	0.0101	0.0105
59.5	0.0091	0.0095	0.0099	0.0103
60.0	0.0089	0.0093	0.0097	0.0101

Calcium-Titration

Mit der Calcium-Elektrode kann der Äquivalenzpunkt bei EDTA-Titrationen von calciumhaltigen Proben ausserordentlich genau bestimmt werden. Bei sorgfältiger Arbeitsweise können Titrationsen mit einer Genauigkeit von bis zu $\pm 0.1\%$ der gesamten Calcium-Konzentration der Probe durchgeführt werden.

EDTA komplexiert ausser Calcium auch andere Kationen. Die Störeffekte durch andere Ionen, deren EDTA-Komplexe nur in bestimmten pH-Bereichen stabil sind, können vermieden werden, indem die Calcium-Titration bei einem pH-Wert von etwa 10 – jedoch nicht höher als 11 – durchgeführt wird (Einstellung mit Ammoniak). In vielen Fällen können andere Störionen durch Wahl eines geeigneten pH-Werts der Probe und Zugabe eines Maskierungsmittels zur Probe eliminiert werden. Eine umfassende Liste dieser Verfahren finden Sie im Handbook of Analytical Chemistry, L. Meites, (ed.) McGraw Hill Book Co., New York, (1. Ausgabe), S. 3-76, 3-225.

Vorbereitung der Calcium-Titration

1. Bereiten Sie die Elektrode gemäss Abschnitt **Elektrodenvorbereitung** vor.
2. Schliessen Sie die Elektrode an den mV-Sensoreingang des Titrators an.
3. Stellen Sie eine 1 mol/L EDTA-Stammlösung her, indem Sie 38.0 g Na_4EDTA in einen 100 mL Messkolben geben. Lösen Sie den Feststoff in ca. 75 mL destilliertem Wasser auf und füllen Sie dann mit destilliertem Wasser bis zur Markierung auf.
4. Stellen Sie durch Verdünnen der 1 mol/L EDTA-Stammlösung eine EDTA-Titrierlösung her, welche die 10- bis 20-fache Konzentration der Probe hat. Um eine gute Erfassung des Äquivalenzpunktes zu gewährleisten, sollte die Probe eine Calcium-Konzentration von mindestens 10^{-3} mol/L enthalten.

Calcium-Titration

1. Geben Sie 100 mL der Probe in ein 150 mL Becherglas und stellen Sie die Probe mit Ammoniak auf den pH-Wert 10 ein. Stellen Sie die Elektrode in die Probe und rühren Sie die Lösung gut.
2. Führen Sie eine Äquivalenzpunkt titration durch und verwenden Sie hierbei ein EQP-Methodentemplat, das in den Tx Excellence- und G20 Compact-Titratoren gespeichert ist. Der Äquivalenzpunkt einer Titration ist der Punkt mit der grössten Steigung (Wendepunkt).

Siehe Abbildung 3.

3. Die Konzentration der Probe vor der Verdünnung wird mit folgender Gleichung berechnet:

$$R \text{ (mol/L)} = Q \cdot C / m$$

$$Q = \text{VEQ} \cdot c \cdot \text{TITER}$$

$$\text{VEQ} = \text{Volumen am EQP}$$

$$c = \text{Nennkonzentration des EDTA-Titriermittels}$$

$$\text{TITER} = \text{Titer des EDTA-Titriermittels}$$

$$C = 1/z, z = 1 \text{ (Äquivalenzzahl des EDTA-Titriermittels)}$$

$$m = \text{Volumen der Probe}$$

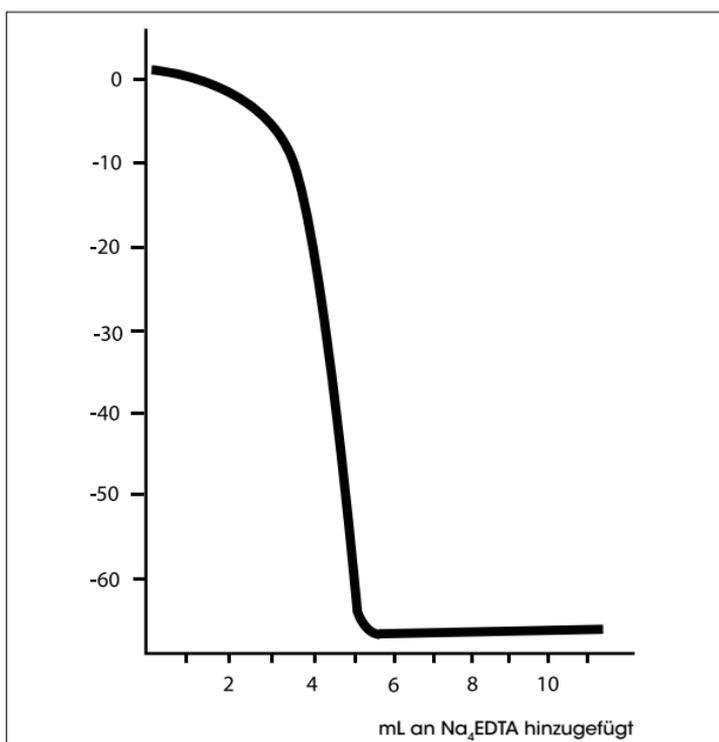


Abbildung 3 – Typische Titration von 100 mL 5×10^{-3} mol/L CaCl_2 mit 0.1 mol/L Na_4EDTA , wenn der pH-Wert mit Ammoniak auf 10 eingestellt wurde

5. Elektrodenmerkmale

Ansprechzeit

Wenn das Potential der Elektrode auf halblogarithmischem Millimeterpapier gegen die Konzentration aufgetragen wird, ergibt dies eine Gerade mit einer Steilheit von etwa 25 bis 30 mV pro 10-facher Konzentrationsänderung.

Die Ansprechzeit der Elektrode (die Zeit bis 99% der Potentialmessungen stabil sind) reicht von mehreren Sekunden in konzentrierten Lösungen bis mehrere Minuten im Bereich der Nachweisgrenze.

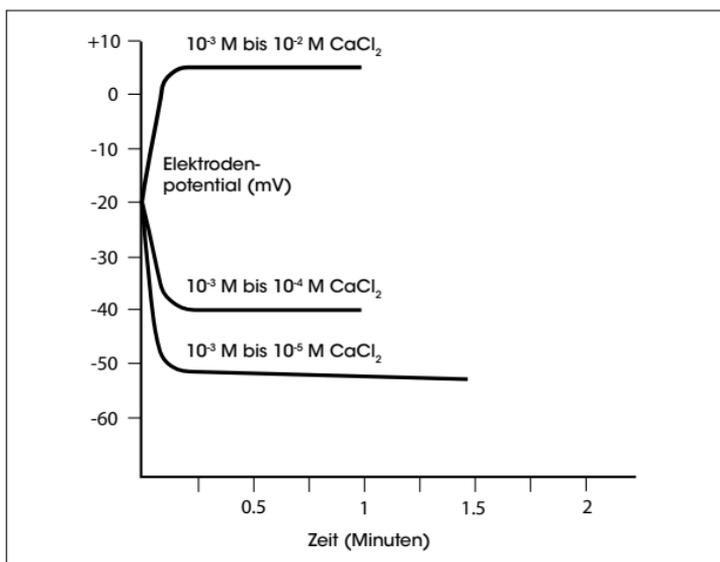


Abbildung 4 – Typische Ansprechzeiten bei unterschiedlichen CaCl₂-Konzentrationen

Reproduzierbarkeit

Die Reproduzierbarkeit wird durch Faktoren wie Temperaturschwankungen, Driften und Rauschen beeinträchtigt. Innerhalb des Arbeitsbereichs der Elektrode ist die Reproduzierbarkeit konzentrationsunabhängig. Wenn stündlich kalibriert wird, kann bei Direktmessungen eine Reproduzierbarkeit von bis zu $\pm 4\%$ erreicht werden.

Nachweisgrenzen

Bei reinen Calciumchlorid-Lösungen liegt die obere Nachweisgrenze bei 1 mol/L. Versuchen Sie – soweit möglich – durch Verdünnen der Probe den linearen Bereich der Elektrode zu erreichen. Wenn Proben nicht verdünnt werden, muss ein mögliches Referenzdiffusionspotential und der Salzeinlagerungseffekt berücksichtigt werden. Bei hoher Salzkonzentration können Salze in die Elektrodenmembran eingelagert werden. Dies kann zu Abweichungen vom theoretischen Ansprechverhalten führen. Wenn Proben mit Konzentrationen zwischen 10^{-1} und 1 mol/L gemessen werden sollen, muss die Elektrode mit 4 oder 5 Zwischenpunkten kalibriert werden oder die Probe muss verdünnt werden.

Die untere Nachweisgrenze wird durch die geringfügige Wasserlöslichkeit des Ionophors bestimmt, die eine Abweichung vom theoretischen Ansprechverhalten bewirkt. **Abbildung 4** zeigt die theoretischen Ansprechzeiten bei niedrigen Calciumchlorid-Konzentrationen im Vergleich zu den tatsächlichen Ansprechzeiten. Wenn Calciumgehalte unter 10^{-5} mol/L (0.4 mg/L Ca^{2+}) gemessen werden sollen, wird ein Messverfahren für niedrige Konzentrationen empfohlen.

Lebensdauer der Elektrode

Bei normalem Einsatz im Labor beträgt die Lebensdauer eines Membranmoduls etwa sechs Monate, die tatsächliche Lebensdauer hängt jedoch von der Art der gemessenen Proben ab. Eine Anleitung für das Ersetzen des Membranmoduls finden Sie im Abschnitt **Pflege der Elektrode**. Nach einiger Zeit wird die Steilheit der Elektrode abnehmen und die Messungen werden zu driften beginnen. Wenn dies der Fall ist, sollte das Modul ausgetauscht werden. Lesen Sie vor einem möglichen Austausch die entsprechenden Informationen im Abschnitt **Fehlersuche und -beseitigung** um sicherzustellen, dass die Probleme auf das Membranmodul zurückzuführen sind.

Temperatureffekte

Da Elektrodenpotentiale durch Temperaturänderungen beeinflusst werden, sollten die Temperaturen der Proben- und Standardlösungen nicht mehr als $\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($\pm 2\text{ }^{\circ}\text{F}$) voneinander abweichen. Bei Konzentrationen im Bereich von 10^{-3} mol/L bewirkt eine Temperaturdifferenz von $1\text{ }^{\circ}\text{C}$ Fehler von mehr als 1.2%. Das absolute Potential der Referenzelektrode ändert sich wegen der Löslichkeitsgleichgewichte, von denen die Elektrode abhängig ist, langsam mit der Temperatur. Die Steilheit der Elektrode ändert sich ebenfalls in Abhängigkeit der Temperatur. Dies wird durch den Faktor S in der Nernstschen Gleichung ausgedrückt. Die theoretischen Werte der Steilheit bei verschiedenen Temperaturen sind in **Tabelle 6** aufgeführt. Wenn sich die Temperatur ändert, sollten Messgerät und Elektrode neu kalibriert werden.

Die Elektrode kann bei Temperaturen von 0 bis $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ eingesetzt werden. Voraussetzung hierfür ist, dass das Temperaturgleichgewicht erreicht wurde. Wenn der Einsatz bei Temperaturen erfolgt, die deutlich von der Zimmertemperatur abweichen, müssen die Kalibrierstandards dieselbe Temperatur wie die Proben haben.

Tabelle 6 – Theoretische Steilheit und Temperaturwerte

Temperatur ($^{\circ}\text{C}$)	Steilheit (mV)
0	27.1
10	28.1
20	29.1
25	29.6
30	30.1
40	31.1

Die Referenzelektrolyt Lösung Ion Electrolyte A, die mit der Elektrode geliefert wird, reduziert die Diaphragmapotentiale auf ein Minimum und ermöglicht optimales Temperaturverhalten und optimale Ansprechzeiten. Die Referenzelektrolyt Lösung Ion Electrolyte A liefert einen Isopotentialpunkt von $2.7 \times 10^{-2}\text{ mol/L}$ Calcium. Der Isopotentialpunkt ist die Konzentration, bei der sich das Potential der Elektrode nicht mit der Temperatur ändert. Da der Isopotentialpunkt dieser Elektrode bekannt ist, kann die Calcium-Kombinationselektrode bei Messgeräten eingesetzt werden, mit denen für Ionen-Messungen eine automatische Temperaturkompensation möglich ist. Wenn der Isopotentialpunkt programmiert und ein ATC-Messfühler in die Probe eingetaucht wird, passt das Messgerät bei einer Temperaturänderung sofort automatisch die Steilheit der Kalibrierkurve an. Dies führt zu genaueren Messresultaten.

Komplexbildung und Ausfällung

Die Elektrode reagiert nur auf freie, gelöste Calciumionen. Sie reagiert nicht auf gebundenes oder komplexiertes Calcium. Bestimmte Calciumverbindungen sind relativ unlöslich. Zu diesen gehören (beginnend mit der am wenigsten löslichen Verbindung) Calciumoxalat, -karbonat, -fluorid, -phosphat und -sulfat. Beispiel: In einer 40 mg/L calciumhaltigen Lösung würden schon 10 mg/L Fluorid zu einer teilweisen Ausfällung des Calciums in Form von Calciumfluorid führen. Etwa 650 mg/L Sulfat würden zur Ausfällung von Calcium bei Konzentrationen über 400 mg/L führen. Diese Löslichkeiten sind pH-abhängig, wobei die Löslichkeit mit der Abnahme des pH-Werts der Lösung zunimmt. Die Ausfällung von Calciumkarbonat kann vollständig vermieden werden, wenn bei pH-Werten unter 7 gearbeitet wird und die Gesamtkonzentration an Karbonat und Bikarbonat unter 3×10^{-3} mol/L gehalten wird (280 mg/L).

Calcium bildet mit bestimmten anorganischen Komponenten wie z.B. Hydroxid, Bikarbonat und Polyphosphaten lösliche Komplexe. Es bildet auch mit einigen organischen Anionen Komplexe, z.B. mit Zitrat, Tartrat und EDTA. Der Grad der Komplexbildung steigt mit zunehmendem Calciumgehalt und zunehmendem pH-Wert und ist abhängig von der Ionenstärke der Probe. Oft kann die Gesamtkonzentration an Calcium in Anwesenheit von Komplexbildnern gemessen werden, indem ein grosser Überschuss an Komplexbildnern zugegeben und anschliessend nach dem Verfahren der **Standardaddition** gemessen wird.

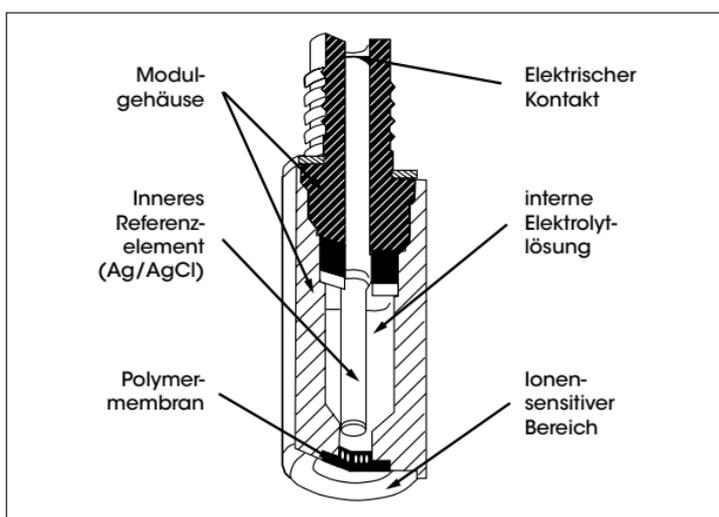


Abbildung 5 – Beispiel eines Ionen-Membranmoduls

Störionen

Wenn Kationen in genügend hohen Konzentrationen vorhanden sind, stören sie die Messungen der Elektrode und verursachen Messfehler.

Tabelle 7 führt die Konzentrationen häufiger Kationen auf, die bei verschiedenen Calciumgehalten Fehler von 10% verursachen.

Wenn die Elektrode hohen Störionenkonzentrationen ausgesetzt wird, kann dies Driften und langsames Ansprechverhalten bewirken. Stellen Sie in diesem Fall die normale Leistung wieder her, indem Sie die Elektrode eine Stunde lang in destilliertem Wasser und danach einige Stunden in einer 10^{-2} mol/L oder 100 mg/L Calcium Standardlösung konditionieren. Wenn durch dieses Verfahren die normale Elektrodenleistung nicht wiederhergestellt wird, sollten Sie im Abschnitt **Pflege der Elektrode** nachschlagen.

Es ist manchmal möglich, Calcium-Konzentrationen zu messen, deren Störionenkonzentrationen die in **Tabelle 7** angegebenen Gehalte überschreitet. Hierfür muss die Störionenkonzentration in den Proben und Standards allerdings konstant sein. So kann beispielsweise Calcium in Meerwasser gemessen werden, indem für die Kalibrierung im Labor hergestelltes Meerwasser verwendet wird.

Tabelle 7 – Störionen der Calcium-Elektrode

Störionen mol/L	10^{-4} mol/L Ca^{+2}	10^{-3} mol/L Ca^{+2}	10^{-2} mol/L Ca^{+2}
Pb²⁺	1.0×10^{-6}	1.0×10^{-5}	1.0×10^{-4}
Hg²⁺	4.0×10^{-4}	4.0×10^{-3}	4.0×10^{-2}
H⁺	4.0×10^{-4}	4.0×10^{-3}	4.0×10^{-2}
Sr²⁺	6.0×10^{-4}	6.0×10^{-3}	6.0×10^{-2}
Fe²⁺	2.0×10^{-3}	2.0×10^{-2}	0.2
Cu²⁺	4.0×10^{-3}	4.0×10^{-2}	0.4
Ni²⁺	5.0×10^{-3}	5.0×10^{-2}	0.5
NH⁴⁺	2.0×10^{-2}	0.2	2.0
Na⁺	2.0×10^{-2}	0.2	2.0
Tris⁺ *	3.0×10^{-2}	0.3	3.0
Li⁺	3.0×10^{-2}	0.3	3.0
K⁺	4.0×10^{-2}	0.4	4.0
Ba²⁺	7.0×10^{-2}	0.7	7.0
Zn²⁺	0.1	1.0	10
Mg²⁺	0.1	1.0	10

* Tris ist das Kation von Tris(hydroxymethyl)-aminomethan.

Störionen mg/L	1 mg/L als CaCO ₃	10 mg/L als CaCO ₃	100 mg/L als CaCO ₃
Pb²⁺	0.2	2	20
Hg²⁺	80	800	8000
H⁺	3.4 pH	2.4 pH	1.4 pH
Sr²⁺	52	520	5200
Fe²⁺	111	1110	11100
Cu²⁺	254	2540	25400
Ni²⁺	294	2940	29400
NH⁴⁺	340	3400	34000
Na⁺	460	4600	46000
Tris⁺*	3630	36300	363000
Li⁺	208	2080	20800
K⁺	1564	15640	156400
Ba²⁺	9614	96140	961400
Zn²⁺	6537	65370	653700
Mg²⁺	2430	24300	243000

* Tris ist das Kation von Tris(hydroxymethyl)-aminomethan

pH-Effekte

Die Elektrode kann innerhalb eines grossen pH-Bereichs eingesetzt werden, doch stören Wasserstoffionen die Messung niedriger Calcium-Konzentrationen. Anhand der **Tabelle 7** können Sie bestimmen, bis zu welchem pH-Wert Messungen von niedriger Calcium-Konzentrationen gerade noch durchgeführt werden können (bei einem maximalen, durch Wasserstoffionen bedingten Fehler von 10%).

Bei hohen pH-Werten sind genügend Hydroxidionen vorhanden, um einen Teil der Calciumionen auszufällen. Durch diese Reaktion wird die Menge der freien Calciumionen in der Probe reduziert. Da die Elektrode nur auf freie, nicht gebundene Calciumionen anspricht, erfasst sie den Teil des ProbenCalciums nicht, das durch das Hydroxidion ausgefällt wurde. Ausfällungen können vermieden werden, indem der pH-Wert von Proben und Standards bei Bedarf mit 1 mol/L HCl auf einen pH-Wert unter 11 eingestellt wird.

Theorie der Funktion

Die Calcium-Elektrode besteht aus einem austauschbaren, werkgeprüften Membranmodul, das mit einem Epoxidschaft verbunden ist. Das Membranmodul enthält eine interne Elektrolytlösung, die Kontakt mit einer Polymermembran hat, die den calciumselektiven Ionophor enthält. Wenn das Modul Kontakt mit einer calciumhaltigen Lösung hat, baut sich über die Membran ein Elektrodenpotential auf. Dieses Potential ist abhängig von der Konzentration der freien Calciumionen in der Lösung. Das Potential wird mithilfe eines digitalen pH/mV-Messgeräts oder eines Ionenmeters gegen ein konstantes Referenzpotential gemessen. Das gemessene Potential, das der Konzentration der Calciumionen in der Lösung entspricht, wird durch die Nernstsche Gleichung beschrieben.

$$E = E_0 + S \cdot \log(A)$$

E = gemessenes Elektrodenpotential

E_0 = Referenzpotential (eine Konstante)

A = Calciumionenaktivität in der Lösung

S = Steilheit der Elektrode (ca. 28 mV pro Dekade)

$S = (2,3 RT) / nF$

R und F sind Konstanten, T = Temperatur in Kelvin und

n = Ionenladung

Der Gehalt der Calciumionen A ist die Aktivität oder „effektive Konzentration“ der freien Calciumionen in der Lösung. Die Calcium-Ionenaktivität ist mit der Konzentration C_i der freien Calciumionen über den Aktivitätskoeffizienten γ verknüpft.

$$A = \gamma \cdot C_i$$

Ionenaktivitätskoeffizienten sind variabel und vor allem von der Gesamtionenstärke abhängig. Die Ionenstärke einer Lösung wird durch alle vorhandenen Ionen bestimmt. Um diese zu berechnen, muss die Konzentration jedes einzelnen Ions mit dem Quadrat seiner Ladung multipliziert werden. Danach müssen alle diese Werte addiert und durch zwei geteilt werden.

$$\text{Ionenstärke} = 1/2 \sum (C_i Z_i^2)$$

C_i = Konzentration von Ion i

Z_i = Ladung von Ion i

\sum steht für die Summe aller Arten von Ionen in der Lösung

Wenn die Ionenstärke hoch und bezüglich der Konzentration des gemessenen Ions konstant ist, ist der Aktivitätskoeffizient konstant und die Aktivität ist direkt proportional zur Konzentration. Bei allen Calcium Standardlösungen und Proben wird ISA-Lösung zugegeben, damit die Ionenstärke hoch und für die variablen Calcium-Konzentrationen konstant ist. Für Calcium wird als ISA-Lösung NaCl empfohlen. Es können auch andere Lösungen verwendet werden, wenn diese keine Ionen enthalten, die das Ansprechverhalten der Elektrode auf Calcium beeinträchtigen.

Bei Proben mit hoher Ionenstärke (über 0.1 mol/L) sollten Standards hergestellt werden, die eine ähnliche Zusammensetzung wie die Proben haben.

Einflüsse auf die Referenzelektrode müssen ebenfalls berücksichtigt werden. Wenn zwei Lösungen mit unterschiedlicher Zusammensetzung miteinander in Kontakt kommen, entstehen Diffusionspotentiale. Die Potentiale entstehen durch Austausch der Ionen in den beiden Lösungen. Da Ionen mit unterschiedlicher Geschwindigkeit diffundieren, werden Elektrodenladungen nicht im Gleichgewicht über die Lösungsgrenzbereiche transportiert, wodurch zwischen den beiden Lösungen eine Potentialdifferenz aufgebaut wird. Bei der Durchführung von Elektrodenmessungen ist es wichtig, dass dieses Potential der Referenz in der Standardlösung und in der Probe gleich gross ist. Andernfalls wirkt sich eine Änderung des Diffusionspotentials bei dem gemessenen Elektrodenpotential des spezifischen Ions als Fehler aus.

Die wichtigste Variable, die ein Analytiker kontrollieren und steuern kann, ist die Zusammensetzung der Elektrolytlösung. Die Elektrolytlösung sollte äquitransferent sein. Das heisst, die Geschwindigkeiten, mit denen die positiven und negativen Ionen der Elektrolytlösung in die Probe diffundieren, sollten möglichst gleich gross sein. Wenn die Geschwindigkeit, mit der die positive und negative Ladung in die Probe transportiert wird, gleich ist, entsteht kein Diffusionspotential. Die perfectION™ Referenzelektrolyt Lösungen wurden speziell entwickelt, um allen Einflüssen auf die Referenzelektrode gerecht zu werden.

6. Fehlersuche und -beseitigung

Gehen Sie systematisch vor, um das Problem zu analysieren. Um die Fehlersuche zu erleichtern, kann das Messsystem in vier Komponenten unterteilt werden: Messgerät/Titrator, Elektrode, Probe/Anwendung und Analyseverfahren.

Messgerät/Titrator

Die Komponente Messgerät/Titrator erfordert den geringsten Aufwand beim Ausschliessen einer Fehlerursache. Informationen und Anleitungen finden Sie im Benutzerhandbuch des Messgeräts/Titrators.

Elektrode

1. Spülen Sie die Elektrode gründlich mit destilliertem Wasser ab.
2. Überprüfen Sie die Elektrodenfunktion gemäss dem im Abschnitt **Überprüfung der Elektrodenfunktion (Steilheit)** aufgeführten Verfahren.
3. Erreicht die Elektrode bei diesem Verfahren die nötige Steilheit nicht, im Abschnitt **Hinweise zur Messung** nachschlagen. Die Elektrode gemäss Abschnitt **Pflege der Elektrode** gründlich säubern. Die Elektrode entleeren und erneut mit frischer Elektrolytlösung füllen.
4. Wiederholen Sie das im Abschnitt **Überprüfung der Elektrodenfunktion (Steilheit)** aufgeführte Verfahren.
5. Erreicht die Elektrode die nötige Steilheit und die Messprobleme treten weiterhin auf, könnte die Probe Störionen oder Komplexbildner enthalten. Ausserdem könnte das gewählte Analyseverfahren nicht geeignet sein.
6. Ziehen Sie dieses Benutzerhandbuch zu Rate und reinigen Sie die Elektrode gründlich, bevor Sie eine defekte Elektrode ersetzen. Bereiten Sie die Elektrode korrekt vor. Verwenden Sie korrekte Elektrolytlösungen, ISA-Lösung und Standards. Messen Sie die Proben vorschriftsmässig und schlagen Sie in der **Checkliste für Fehlersuche** nach.

Probe/Anwendung

Die Qualität der Ergebnisse ist sehr stark von der Qualität der Standards abhängig. Wenn Probleme auftreten, immer zuerst frische Standards herstellen. Dadurch können oft Stunden frustrierender Fehlersuche vermieden werden. Verunreinigung der hergestellten Standards, ungenaue Verdünnung, die Qualität des destillierten Wassers oder Rechenfehler bei der Berechnung der Konzentrationen können die Ursache von Fehlern sein.

Die beste Methode zur Herstellung von Standardlösungen ist die serielle Verdünnung. Siehe Abschnitt **Serielle Verdünnung**. Möglicherweise funktionieren Elektrode und Messgerät in den Standardlösungen, nicht jedoch in der Probe. Überprüfen Sie in diesem Fall die Probenzusammensetzung auf Störionen, Inkompatibilitäten oder Temperatureffekte. Schlagen Sie in den Abschnitten **Probenanforderungen**, **Temperatureffekte**, **Störionen** und **pH-Effekte** nach.

Analyseverfahren

Treten die Probleme weiterhin auf, sollten die Analyseverfahren überprüft werden. Informieren Sie sich in den Abschnitten über Kalibrierung und Messung, ob die richtigen Analyseverfahren angewandt wurden. Vergewissern Sie sich, dass die erwartete Konzentration des zu bestimmenden Ions innerhalb der Nachweisgrenzen der Elektrode liegt.

Prüfen Sie, ob das Analyseverfahren mit Ihrer Probe kompatibel ist. Die **Direktmessung** muss nicht immer das geeignetste Verfahren sein. Wenn grosse Mengen an Komplexbildnern vorhanden sind, ist möglicherweise die **Standardaddition** das beste Verfahren. Verwenden Sie bei niedrig konzentrierten Proben das im Abschnitt **Messung bei niedrigen Konzentrationen** beschriebene Verfahren.

Checkliste für Fehlersuche

- Keine Referenzelektrolyt Lösung eingefüllt – Füllen Sie die Elektrode bis zur Einfüllöffnung mit Elektrolytlösung auf. Informationen hierzu finden Sie im Abschnitt **Elektrodenvorbereitung**.
- Falsche Referenzelektrolyt Lösung verwendet – Informieren Sie sich im Abschnitt **Elektrodenvorbereitung**, ob die korrekte Elektrolytlösung verwendet wurde.
- Das Schliffdiaphragma ist trocken – Drücken Sie den Elektrodenkopf nach unten, bis einige Tropfen der Elektrolytlösung aus der Elektrode austreten.
- Elektrode ist verstopft oder verschmutzt – Reinigen und durchspülen gemäss Anleitung im Abschnitt **Pflege der Elektrode**.
- Sensitive Membran ist verschmutzt oder verätzt – Reinigung gemäss Anleitung im Abschnitt **Pflege der Elektrode**.
- Membranmodul ist unvorschriftsmässig eingesetzt, verschmutzt oder defekt – Im Abschnitt **Elektrodenvorbereitung** nachschlagen und prüfen, ob die Elektrode korrekt zusammengesetzt wurde. Lesen Sie im Abschnitt **Pflege der Elektrode** die Anleitung für den Einbau eines neuen Membranmoduls.
- Standards sind verunreinigt oder falsch angesetzt – Frische Standardlösungen herstellen. Siehe Abschnitt **Serielle Verdünnung, Hinweise zur Messung** und **Analyseverfahren**.
- ISA-Lösung nicht zugegeben oder falsche ISA-Lösung zugegeben – Allen Standards und Proben muss ISA-Lösung zugegeben werden. Informationen über die ISA-Lösung finden Sie im Abschnitt **Erforderliche Geräte und Ausrüstung**.
- Proben und Standards haben unterschiedliche Temperaturen – Warten, bis alle Lösungen die gleiche Temperatur erreicht haben.
- Luftblase auf der sensitiven Membran – Luftblase durch Wiedereintauchen der Elektrode in die Lösung entfernen.
- Elektrode nicht korrekt am Messgerät/Titrator angeschlossen – Ziehen Sie den Elektrodenstecker ab und schliessen Sie die Elektrode erneut am Messgerät/Titrator an.

- Messgerät/Titrator oder Rührerplatte nicht korrekt geerdet – Sicherstellen, dass Messgerät/Titrator und Rührerplatte korrekt geerdet sind.
- Statische Aufladung vorhanden – Wischen Sie die Kunststoffteile des Messgeräts/Titrators mit einer Seifenlösung ab.
- Messgerät/Titrator defekt – Überprüfen Sie die Funktion des Messgeräts/Titrators. Siehe Benutzerhandbuch des Messgeräts/Titrators.

7. Bestellinformationen

Teil	Bestellnr.
Calcium-Kombinationselektrode mit BNC-Stecker perfectION™ comb Ca ²⁺ :	51344703
Calcium-Kombinationselektrode mit Lemo-Stecker perfectION™ comb Ca ²⁺ Lemo:	51344803
perfectION™ Calcium Membranmodul:	51344850
Ion Electrolyte A:	51344750
Calcium Standardlösung 1000 mg/L:	51344771
Calcium ISA:	51344761
Schliffadapter:	00022986

8. Elektrodenpezifikationen

Membrantyp

Polymer

Konzentrationsbereich

5×10^{-7} mol/L bis 1 mol/L

0.02 mg/L bis 40.100 mg/L als Ca^{+2} oder 0.05 bis 100.000 mg/L als CaCO_3

pH-Bereich

pH 2.5 bis 11

Die Messung von niedrigen Konzentrationen kann durch Wasserstoff- oder Hydroxidionen gestört werden.

Temperaturbereich

0 bis 40 °C

Membranwiderstand

0.1 bis 4 M Ω

Reproduzierbarkeit

$\pm 4\%$

Mindestmenge der Probe

5 mL in einem 50 mL Becherglas

Dimensionen

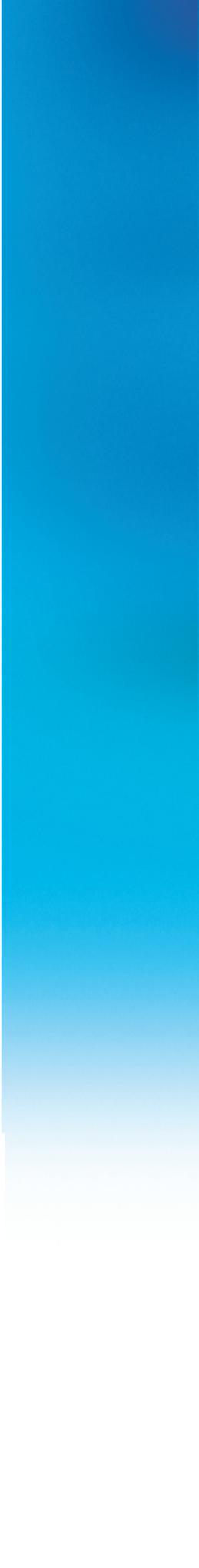
Schaftlänge: 110 mm

Schaftdurchmesser: 13 mm

Kopfdurchmesser 16 mm

Kabellänge: 1.2 m

* Spezifikationen können ohne Ankündigung geändert werden.



www.mt.com

For more information

Mettler-Toledo AG

Analytical

Sonnenbergstrasse 74

CH-8603 Schwerzenbach

Switzerland

Phone ++41 (0)44 806 77 11

Fax ++41 (0)44 806 73 50

Internet: www.mt.com

Subject to technical changes

©01/2010 Mettler-Toledo AG

Printed in Switzerland 1001/2.12

ME-51710851