

perfectION™

Chlorid-Kombinationselektrode

Erfolgreiche Ionenmessung



METTLER

TOLEDO

Inhalt

1. Einleitung	1
2. Erforderliche Geräte und Ausrüstung	3
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
4. Analyseverfahren	12
Direktmessung	14
Messung bei niedrigen Konzentrationen	17
Additionsverfahren	19
5. Elektrodenmerkmale	25
Ansprechzeit	25
Reproduzierbarkeit	26
Temperatureffekte	26
Störionen	27
Verwendung eines Chlorid-Oxidationsmittels	28
Komplexbildung	28
Theorie der Funktion	29
6. Fehlersuche und -beseitigung	31
Checkliste für Fehlersuche	34
7. Bestellinformationen	37
8. Elektrodenspezifikationen	39

Einleitung

Erforderliche Geräte
und Ausrüstung

Einrichten der Elektrode
und Messungen

Analyseverfahren

Elektrodenmerkmale

Fehlersuche und
-beseitigung

Bestellinformationen

Elektrodenspezifikationen

1. Einleitung

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

Chlorid-Elektroden messen freie Chloridionen in wässrigen Lösungen schnell, einfach, genau und ökonomisch.

perfectION™ Chlorid-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™ Chlorid-Kombinationselektrode (ISE) ist mit einem BNC-Stecker (P/N 51344706) und für METTLER TOLEDO Titratoren mit einem Lemo-Stecker (P/N 51344806) 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 Chlorid-Kombinationselektrode
3. Rührer
4. Messkolben, Messzylinder, Bechergläser und Pipetten
5. Polierstreifen, um die Leistung einer beanspruchten Membran zu regenerieren.
6. Destilliertes oder deionisiertes Wasser
7. Referenzelektrolyt Lösung Ion Electrolyte B (P/N 51344751)
8. Chlorid Standardlösung 1000 mg/L (P/N 51344772)
9. ISA-Lösung (ionic strength adjustor) (ISA solid state ISE P/N 51344760) stellt bei Proben und Standards eine konstante Ionenstärke ein.
10. Chlorid-Oxidationsmittel zur Beseitigung von Störionen, siehe Abschnitt **Verwendung eines Chlorid-Oxidationsmittels**.

Hinweise zur Herstellung:

Chlorid-Oxidationsmittel – Geben Sie 15 g Natriumbromat (NaBrO_3) in einen 1000 mL Messkolben. Geben Sie 950 mL 1 mol/L Salpetersäure (HNO_3) hinzu und mischen Sie die Lösung gut, bis alle Feststoffe gelöst sind.

3. Einrichten der Elektrode und Messungen

Elektrodenvorbereitung

Entfernen Sie die Schutzkappe von der sensitiven Membran und bewahren Sie die Kappe für die Lagerung auf. Füllen Sie die Elektrode mit der Referenzelektrolyt Lösung Ion Electrolyte B.

1. Bringen Sie den Deckel mit der Einfüllspitze an der Flasche der Referenzelektrolyt Lösung Ion Electrolyte A an und klappen Sie die Einfüllspitze auf.
2. Füllen Sie nun ein wenig Elektrolytlösung durch die Einfüllöffnung in die Referenzkammer.
3. 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 2 und 3 wiederholen.
4. Füllen Sie die Elektrode bis zur Einfüllöffnung mit Elektrolytlösung auf.

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.

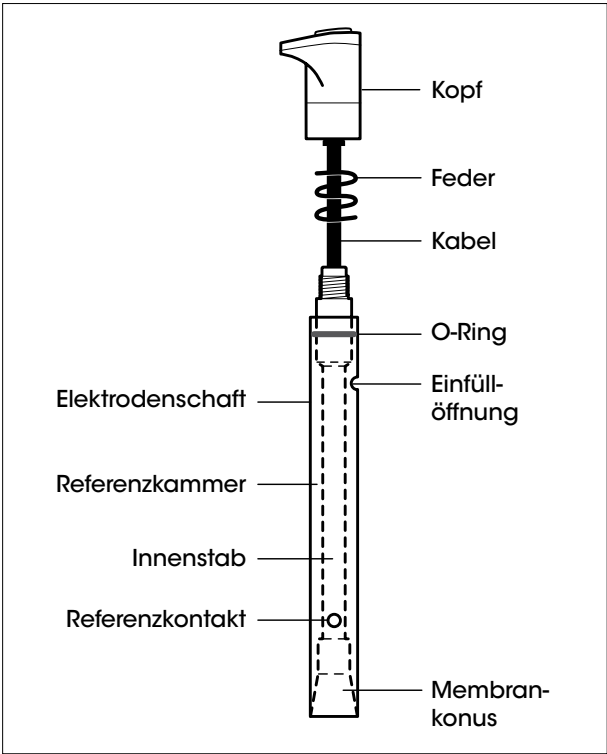


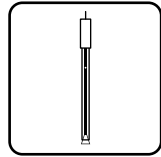
Abbildung 1 – perfectION™ Chlorid-Kombinationselektrode

Überprüfung der Elektrodenfunktion (Steilheit)

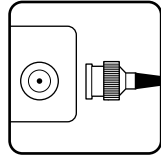
Diese allgemeine Anleitung für die Überprüfung der Elektrodenfunktion gilt für die meisten Messgeräte.

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.

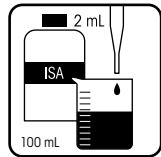
1. Wenn die Elektrode in trockenem Zustand gelagert wurde, die Elektrode gemäss Abschnitt **Elektrodenvorbereitung** vorbereiten.



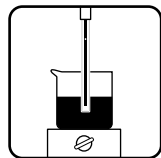
2. Schliessen Sie die Elektrode an ein Messgerät an, das über einen mV-Modus verfügt. Schalten Sie das Messgerät in den mV-Modus.



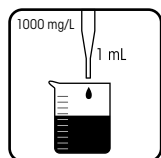
3. Geben Sie 100 mL destilliertes Wasser in ein 150 mL Becherglas und fügen Sie 2 mL ISA-Lösung hinzu. Die Lösung gut rühren.



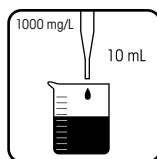
4. Die Elektrode mit destilliertem Wasser abspülen und in die Lösung stellen, die in Schritt 3 hergestellt wurde.



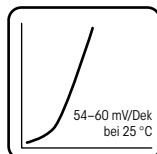
5. Verwenden sie entweder eine 0.1 mol/L oder eine 1000 mg/L Chlorid Standardlösung. Pipettieren Sie 1 mL dieser Standardlösung in das Becherglas und rühren Sie die Lösung gut. Das Elektrodenpotential in Millivolt notieren, sobald die Messung stabil ist.



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 25 °C beträgt, sollte die Differenz im Bereich von 54–60 mV/Dekade liegen. Liegt die Potentialdifferenz nicht in diesen Bereich, im Abschnitt **Fehlersuche und -beseitigung** nachschlagen.



Probenanforderungen

Der Epoxidschicht der Chlorid-Elektrode wird durch anorganische Lösungen nicht angegriffen. Die Elektrode kann zwischendurch in Lösungen verwendet werden, die Methanol, Benzol oder Aceton enthalten.

Proben und Standardlösungen sollten die gleiche Temperatur haben. Die Temperatur muss unter 100 °C liegen.

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

Hinweise zur Messung

Chlorid-Konzentrationen können in Mol pro Liter (mol/L), Milligramm pro Liter (mg/L) oder in einer anderen geeigneten Konzentrationseinheit gemessen werden (siehe **Tabelle 1**).

Tabelle 1 – Umrechnungsfaktoren für Chlorid-Konzentrationseinheiten

mol/L	mg/L Cl ⁻	% NaCl
10 ⁻¹	3550	0.58%
10 ⁻²	355	0.058%
10 ⁻³	35.5	0.0058%
10 ⁻⁴	3.55	0.00058%

- 2 mL ISA-Lösung pro 100 mL Standard- oder Probe zugeben.
- 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 der Elektrode nicht abwischen oder abreiben.
- Um präzise Messungen zu erhalten, sollten Sie warten, bis alle Standards und Proben Raumtemperatur 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.
- 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 einer Woche die Elektrode in eine in 0.01 mol/L Chlorid 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. Stülpen Sie die Schutzkappe über die Membran und lagern Sie die Elektrode trocken.

Polieren der sensitiven Membran

Die Festkörpermembran kann nach einiger Zeit Verschleisserscheinungen aufweisen, was bei Proben mit niedriger Konzentration Driften, schlechte Reproduzierbarkeit und schlechtes Ansprechverhalten zur Folge hat. Die Elektrodenleistung kann durch Polieren der sensitiven Membran mithilfe eines Polierstreifens wiederhergestellt werden. Der Polierstreifen kann auch eingesetzt werden, wenn die sensitive Membran verätzt oder chemisch vergiftet ist.

1. Schneiden Sie vom Polierstreifen ein 2.5 cm langes Stück ab.
2. Halten Sie die Elektrode mit der sensitiven Membran nach oben.
3. Geben Sie einige Tropfen destilliertes Wasser auf die sensitive Membran.
4. Drücken Sie den Polierstreifen – matte Seite nach unten – leicht mit dem Finger auf die sensitive Membran und drehen Sie die Elektrode gleichzeitig ca. 30 Sekunden lang.
5. Spülen Sie die Elektrode mit destilliertem Wasser ab und konditionieren Sie diese dann etwa fünf Minuten lang in einer Chlorid Standardlösung.

Spülen der Elektrode

Wenn der Bereich zwischen Elektrodenschaft und Membrankonus 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. Drücken Sie mit dem Daumen auf den Elektrodenkopf, bis einige Tropfen der Elektrolytlösung aus der Elektrode austreten. Füllen Sie nun die Elektrode bis zur Einfüllöffnung wieder mit frischer Elektrolytlösung auf.

Die Elektrode zerlegen und wieder zusammenbauen

Hinweis: Normalerweise muss die Elektrode nicht zerlegt werden. Dies sollte nur durchgeführt werden, wenn eine gründliche Reinigung erforderlich ist.

1. Drehen Sie die Elektrode, so dass die Elektrolytlösung den O-Ring am Elektrodenschaft befeuchtet. Drücken Sie mit dem Daumen den Elektrodenkopf nach unten, um die Elektrode zu entleeren.
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. Fassen Sie den Membrankonus mit einem sauberen, fusselfreien Tuch und ziehen Sie den Innenstab mit einer vorsichtigen Drehbewegung aus dem Schaft. Achten Sie dabei darauf, dass Sie den Referenzkontakt über dem Konus nicht berühren. Spülen Sie den Innenstab sowie den Elektrodenschaft gut mit destilliertem Wasser ab. Lassen Sie die zerlegte Elektrode an der Luft trocknen.
5. Befeuchten Sie den O-Ring am Elektrodenkörper mit einem Tropfen Elektrolytlösung. Halten Sie das Elektrodenkabel und schieben Sie Schaft, Feder und Kopf über den Innenstab.
6. 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.

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 Chlorid 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 1 mg/L Chlorid Standardlösung aus einer 100 mg/L Chlorid Standardlösung herstellen:

C_1 = 100 mg/L Chlorid

V_1 = Unbekannt

C_2 = 1 mg/L Chlorid

V_2 = 100 mL

$100 \text{ mg/L} * V_1 = 1 \text{ mg/L} * 100 \text{ mL}$

$V_1 = (1 \text{ mg/L} * 100 \text{ mL}) / 100 \text{ mg/L} = 1 \text{ mL}$

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 10^{-4} mol/L Chlorid 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.

Direktmessung

Typische Kalibrierkurve bei der Direktmessung

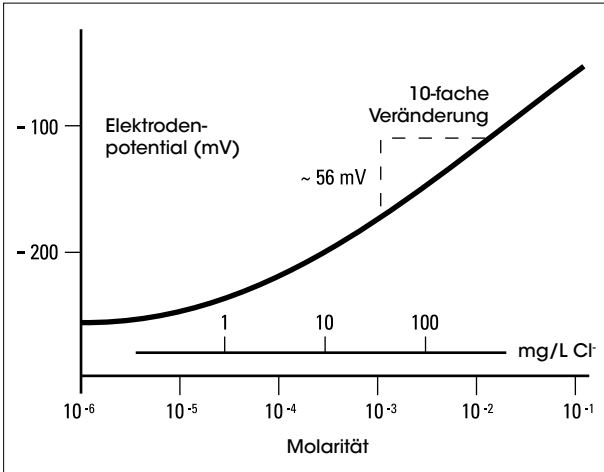


Abbildung 2 – Typische Direktkalibrierkurve

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.

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.
- 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. Geben Sie 100 mL der Probe und 2 mL der ISA-Lösung in ein sauberes 150 mL Becherglas und rühren Sie die Lösung gut.
6. 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.

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

1. Stellen 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 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 deionisiertem Wasser abspülen, trockentupfen und in das zweite Becherglas 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 deionisiertem 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.

Messung bei niedrigen Konzentrationen

Dieses Verfahren eignet sich für Lösungen mit einer Chlorid-Konzentration von weniger als 10^{-4} mol/L. Falls die Lösung neben einem niedrigen Chloridgehalt eine hohe Gesamtionenstärke 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.
- 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 Elektroden an das Messgerät an. Schalten Sie das Messgerät in den mV-Modus.
3. Stellen Sie die gering konzentrierte ISA-Lösung (1.0 mol/L NaNO₃) her, indem Sie 20 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 eine 1000 mg/L oder 10^{-2} mol/L Chlorid Standardlösung.

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 deionisiertem Wasser abspülen, trockentupfen und in das Becherglas stellen. Die Lösung gut rühren.
3. Geben Sie Inkremente des 1000 mg/L oder 10^{-2} mol/L Chloridstandards 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 1000 mg/L oder 10^{-2} mol/L Chlorid Standardlösungen zu 100 mL destilliertem Wasser und 1 mL gering konzentrierter ISA-Lösung

Schritt	Messpipettengrösse	Hinzugefügtes Volumen	Konzentration mg/L	Molarität
1	1 mL	0.1 mL	1.0	1.0×10^{-5}
2	1 mL	0.1 mL	2.0	2.0×10^{-5}
3	1 mL	0.2 mL	4.0	4.0×10^{-5}
4	1 mL	0.2 mL	6.0	6.0×10^{-5}
5	1 mL	0.4 mL	9.9	9.9×10^{-5}
6	2 mL	2.0 mL	29	2.9×10^{-4}
7	2 mL	2.0 mL	48	4.8×10^{-4}

Standardaddition

Die Standardaddition ist ein einfaches Verfahren zur Messung von Proben, 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 Probeblösung 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 Chlorid-Konzentration der Probe nach der Zugabe verdoppelt wird. Gehen Sie entsprechend den Angaben in **Tabelle 3** vor (Probenvolumen 100 mL).
4. Bestimmen Sie die Steilheit der Elektrode gemäss dem im Abschnitt **Überprüfung der Elektrodenfunktion (Steilheit)** aufgeführten Verfahren.
5. Spülen Sie die Elektrode mit deionisiertem Wasser ab.

Tabelle 3 - Anleitung für Standardaddition

Volumen der Zugabe	Konzentration des Standards
1 mL	100 x Probenkonzentration
5 mL	20 x Probenkonzentration
10 mL*	10 x 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. Sobald die Messung stabil ist, die Messgeräteanzeige 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 4** den Wert Q, welcher der Potentialänderung ΔE entspricht. Um die ursprüngliche Probenkonzentration zu bestimmen, Q mit der Konzentration der zugegebenen Standardlösung multiplizieren:

$$C_{\text{Prob}} = Q C_{\text{Std}}$$

wobei

C_{Std} = Konzentration des Standards

C_{Prob} = Konzentration der Probe

Q = Wert aus **Tabelle 4**

Die Tabelle der Q-Werte wurde für eine Volumenänderung von 10% für Elektroden mit einer Steilheit von 58 mV 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 4**

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

Tabelle 4 – Q-Werte für eine Volumenänderung von 10%Steilheit (in Spaltenüberschrift) in Einheiten von mV/Dekade.

ΔE	Q Konzentrationsverhältnis			
	Einwertig	(57.2)	(58.2)	(59.2)
5.0	0.2894	0.2933	0.2972	0.3011
5.2	0.2806	0.2844	0.2883	0.2921
5.4	0.2722	0.2760	0.2798	0.2835
5.6	0.2642	0.2680	0.2717	0.2754
5.8	0.2567	0.2604	0.2640	0.2677
6.0	0.2495	0.2531	0.2567	0.2603
6.2	0.2426	0.2462	0.2498	0.2533
6.4	0.2361	0.2396	0.2431	0.2466
6.6	0.2298	0.2333	0.2368	0.2402
6.8	0.2239	0.2273	0.2307	0.2341
7.0	0.2181	0.2215	0.2249	0.2282
7.2	0.2127	0.2160	0.2193	0.2226
7.4	0.2074	0.2107	0.2140	0.2172
7.6	0.2024	0.2056	0.2088	0.2120
7.8	0.1975	0.2007	0.2039	0.2071
8.0	0.1929	0.1961	0.1992	0.2023
8.2	0.1884	0.1915	0.1946	0.1977
8.4	0.1841	0.1872	0.1902	0.1933
8.6	0.1800	0.1830	0.1860	0.1890
8.8	0.1760	0.1790	0.1820	0.1849
9.0	0.1722	0.1751	0.1780	0.1809
9.2	0.1685	0.1714	0.1742	0.1771
9.4	0.1649	0.1677	0.1706	0.1734
9.6	0.1614	0.1642	0.1671	0.1698
9.8	0.1581	0.1609	0.1636	0.1664
10.0	0.1548	0.1576	0.1603	0.1631
10.2	0.1517	0.1544	0.1571	0.1598
10.4	0.1487	0.1514	0.1540	0.1567
10.6	0.1458	0.1484	0.1510	0.1537
10.8	0.1429	0.1455	0.1481	0.1507
11.0	0.1402	0.1427	0.1453	0.1479
11.2	0.1375	0.1400	0.1426	0.1451
11.4	0.1349	0.1374	0.1399	0.1424
11.6	0.1324	0.1349	0.1373	0.1398
11.8	0.1299	0.1324	0.1348	0.1373

ΔE	Q1 Konzentrationsverhältnis			
	Einwertig	(57.2)	(58.2)	(59.2)
12.0	0.1276	0.1300	0.1324	0.1348
12.2	0.1253	0.1277	0.1301	0.1324
12.4	0.1230	0.1254	0.1278	0.1301
12.6	0.1208	0.1232	0.1255	0.1278
12.8	0.1187	0.1210	0.1233	0.1256
13.0	0.1167	0.1189	0.1212	0.1235
13.2	0.1146	0.1169	0.1192	0.1214
13.4	0.1127	0.1149	0.1172	0.1194
13.6	0.1108	0.1130	0.1152	0.1174
13.8	0.1089	0.1111	0.1133	0.1155
14.0	0.1071	0.1093	0.1114	0.1136
14.2	0.1053	0.1075	0.1096	0.1118
14.4	0.1036	0.1057	0.1079	0.1100
14.6	0.1019	0.1040	0.1061	0.1082
14.8	0.1003	0.1024	0.1045	0.1065
15.0	0.0987	0.1008	0.1028	0.1048
15.5	0.0949	0.0969	0.0989	0.1009
16.0	0.0913	0.0932	0.0951	0.0971
16.5	0.0878	0.0897	0.0916	0.0935
17.0	0.0846	0.0865	0.0883	0.0901
17.5	0.0815	0.0833	0.0852	0.0870
18.0	0.0786	0.0804	0.0822	0.0839
18.5	0.0759	0.0776	0.0793	0.0810
19.0	0.0733	0.0749	0.0766	0.0783
19.5	0.0708	0.0724	0.0740	0.0757
20.0	0.0684	0.0700	0.0716	0.0732
20.5	0.0661	0.0677	0.0693	0.0708
21.0	0.0640	0.0655	0.0670	0.0686
21.5	0.0619	0.0634	0.0649	0.0664
22.0	0.0599	0.0614	0.0629	0.0643
22.5	0.0580	0.0595	0.0609	0.0624
23.0	0.0562	0.0576	0.0590	0.0605
23.5	0.0545	0.0559	0.0573	0.0586
24.0	0.0528	0.0542	0.0555	0.0569
24.5	0.0512	0.0526	0.0539	0.0552
25.0	0.0497	0.0510	0.0523	0.0536
25.5	0.0482	0.0495	0.0508	0.0521
26.0	0.0468	0.0481	0.0493	0.0506
26.5	0.0455	0.0467	0.0479	0.0491
27.0	0.0442	0.0454	0.0466	0.0478
27.5	0.0429	0.0441	0.0453	0.0464

ΔE	Q1 Konzentrationsverhältnis			
	Einwertig	(57.2)	(58.2)	(59.2)
28.0	0.0417	0.0428	0.0440	0.0452
28.5	0.0405	0.0417	0.0428	0.0439
29.0	0.0394	0.0405	0.0416	0.0427
29.5	0.0383	0.0394	0.0405	0.0416
30.0	0.0373	0.0383	0.0394	0.0405
31.0	0.0353	0.0363	0.0373	0.0384
32.0	0.0334	0.0344	0.0354	0.0364
33.0	0.0317	0.0326	0.0336	0.0346
34.0	0.0300	0.0310	0.0319	0.0328
35.0	0.0285	0.0294	0.0303	0.0312
36.0	0.0271	0.0280	0.0288	0.0297
37.0	0.0257	0.0266	0.0274	0.0283
38.0	0.0245	0.0253	0.0261	0.0269
39.0	0.0233	0.0241	0.0249	0.0257
40.0	0.0222	0.0229	0.0237	0.0245
41.0	0.0211	0.0218	0.0226	0.0233
42.0	0.0201	0.0208	0.0215	0.0223
43.0	0.0192	0.0199	0.0205	0.0212
44.0	0.0183	0.0189	0.0196	0.0203
45.0	0.0174	0.0181	0.0187	0.0194
46.0	0.0166	0.0172	0.0179	0.0185
47.0	0.0159	0.0165	0.0171	0.0177
48.0	0.0151	0.0157	0.0163	0.0169
49.0	0.0145	0.0150	0.0156	0.0162
50.0	0.0138	0.0144	0.0149	0.0155
51.0	0.0132	0.0137	0.0143	0.0148
52.0	0.0126	0.0131	0.0136	0.0142
53.0	0.0120	0.0125	0.0131	0.0136
54.0	0.0115	0.0120	0.0125	0.0130
55.0	0.0110	0.0115	0.0120	0.0124
56.0	0.0105	0.0110	0.0115	0.0119
57.0	0.0101	0.0105	0.0110	0.0114
58.0	0.0096	0.0101	0.0105	0.0109
59.0	0.0092	0.0096	0.0101	0.0105
60.0	0.0088	0.0092	0.0096	0.0101

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 54 bis 60 mV pro Dekade.

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.

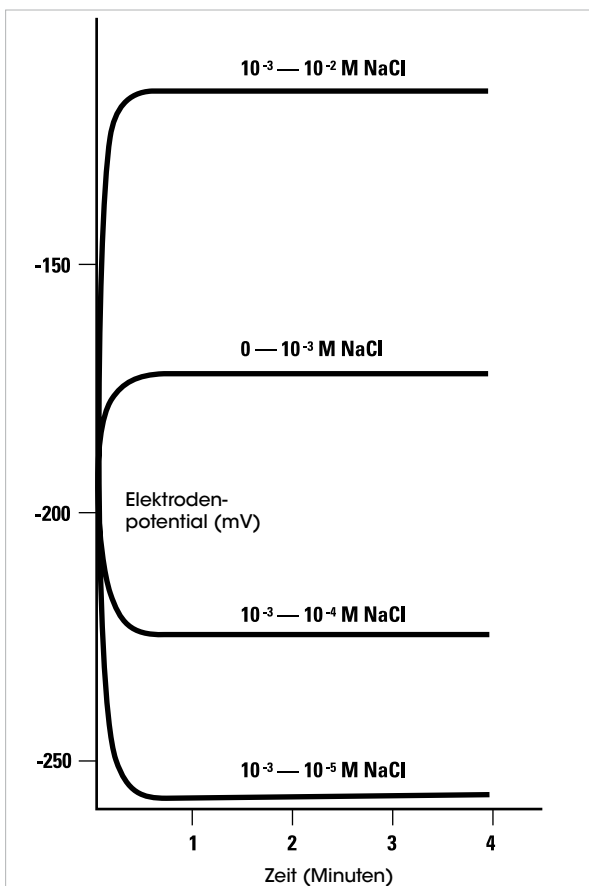


Abbildung 3 – Typische Ansprechzeiten bei unterschiedlichen NaCl-Konzentrationsstufen

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 $\pm 2\%$ erreicht werden.

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 $1\text{ }^{\circ}\text{C}$ einen Fehler von 2%. Das absolute Potential der Referenzelektrode ändert sich wegen der Löslichkeitsgleichgewichte, von denen die Elektrode abhängig ist, langsam mit der Temperatur. Die Steilheit der Chlorid-Elektrode ändert sich ebenfalls in Abhängigkeit der Temperatur. Dies wird durch den Faktor S in der Nernstschen Gleichung ausgedrückt. In der **Tabelle 5** sind die Werte des Nernst-Faktors für Chloridionen aufgeführt. Wenn sich die Temperatur ändert, sollten Messgerät und Elektroden neu kalibriert werden.

Die Elektrode kann bei Temperaturen von $0\text{--}80\text{ }^{\circ}\text{C}$ eingesetzt werden. Voraussetzung hierfür ist, dass das Temperaturgleichgewicht erreicht wurde. Wenn der Einsatz bei Temperaturen erfolgt, die deutlich von der Zimmertemperatur abweichen, wird eine Wartezeit von bis zu einer Stunde zur Erreichung des Gleichgewichts empfohlen. Die Elektrode darf nur gelegentlich bei Lösungstemperaturen über $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ verwendet werden.

Tabelle 5 – Theoretische Steilheit und Temperaturwerte

T °C	S	T °C	S
0	54.2	30	60.1
10	56.2	40	62.1
20	58.2	50	64.1
25	59.2		

Störionen

Die Funktion der Elektrode ist beeinträchtigt, wenn Ionen, die sehr unlösliche Silbersalze bilden, in hohen Konzentrationen vorhanden sind. Diese bilden unlösliche Salze, die sich als Schicht auf der sensitiven Membran ablagern. Ausserdem können stark reduzierende Lösungen eine Oberflächenschicht von Silber bilden. In beiden Fällen kann die normale Leistung durch Polieren der sensitiven Membran oder gründliches Spülen und Einfüllen neuer Elektrolytlösung wiederhergestellt werden. Die Proben dürfen kein Quecksilber enthalten.

Die Messungen können in Lösungen durchgeführt werden, die Oxidationsmittel wie z. B. Cu^{2+} , Fe^{3+} und MnO_4^- enthalten.

In der **Tabelle 6** sind die maximal zulässigen Konzentrationen der häufigeren Störionen aufgeführt (als Verhältnis der Molarität der Störionen zur Molarität des Chlorids in der Probe). Eine Überschreitung dieser Verhältniszahl führt zu fehlerhaften Messungen. Wenn das Verhältnis unter den Werten in der Tabelle liegt, wirken sich diese Ionen weder auf die Messgenauigkeit noch auf die Oberfläche der Elektrodenmembran negativ aus. Die Umrechnung von Molarität in mg/L liefert die **Tabelle 1** im Abschnitt **Hinweise zur Messung**.

Tabelle 6 – Maximal zulässiges Verhältnis von Störionen zu Chlorid

Störion	Maximal zulässiges Verhältnis Störion zu Chlorid
(a) OH^-	80
(b) Br	3×10^{-3}
(b) I^-	5×10^{-7}
(c) S^{2-}	10^{-6}
(c) CN^-	2×10^{-7}
(d) NH_3	0.12
(d) $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	0,01

- (a) Störungen durch Hydroxidionen können eliminiert werden, indem mit 1 mol/L HNO_3 ein pH-Wert von 4 eingestellt wird.
- (b) Wenn in der Lösung ein Gemisch von Halogeniden vorhanden ist, kann die Messung durchgeführt werden, indem ein Chlorid-Oxidationsmittel zur Beseitigung der Störionen verwendet oder eine Gran-Plot-Titration durchgeführt wird. Die Verwendung eines Chlorid-Oxidationsmittels wird im folgenden Abschnitt beschrieben.
- (c) Sulfid und Cyanid kann durch Zugabe einer Nickel(+2)-Lösung oder die Verwendung eines Chlorid-Oxidationsmittels entfernt werden.
- (d) Ist ein Komplexbildner. Überschreitung der Maximalkonzentration führt nicht zur Beschädigung der Elektrode. Der angegebene Wert führt aber zu einem Fehler von 1%.

Verwendung eines Chlorid-Oxidationsmittels

Bei der Chloridmessung kann der Einfluss von Störionen durch Zugabe eines Chlorid-Oxidationsmittels minimiert werden, das bis zu 500 mg/L S^{2-} , 100 mg/L Br oder I, 100 mg/L NH_3 oder einen 100-fachen Überschuss von CN^- gegenüber Cl^- oxidiert. Für die Messung von Chlorid in Gegenwart anderer Halogenide ist nicht unbedingt eine Gran-Plot-Titration erforderlich. Da die hierbei verwendeten Reagenzien starke Oxidationsmittel sind, muss das Arbeiten mit den Lösungen in einem gut belüfteten Bereich – vorzugsweise unter einem Abzug – erfolgen.

Chlorid-Oxidationsmittel

Hinweise zur Herstellung:

Chlorid-Oxidationsmittel – Geben Sie 15 g Natriumbromat ($NaBrO_3$) und anschliessend 950 mL 1 mol/L Salpetersäure (HNO_3) in einen 1000 mL Messkolben. Mischen Sie die Lösung gut, bis alle Feststoffe gelöst sind.

Vorgehensweise: Probe oder Standard mit Chlorid-Oxidationsmittel im Verhältnis 1:1 mischen.

Beispiel: 50 mL Chlorid-Oxidationsmittel zu 50 mL Standardlösung oder 50 mL Probe zugeben. Chlorid-Oxidationsmittel in gleichen Mengen sowohl mit Standards als auch Proben mischen. Vor der Messung die Lösungen zehn Minuten lang stehen lassen. Mit Chlorid-Oxidationsmittel versetzte Standards sollten nach der Messung verworfen werden, da Chlorid nach längerem Stehenlassen oxidiert wird. Stellen Sie für jede Kalibrierung eine neue Mischung von Standard und Chlorid-Oxidationsmittel her. Befolgen Sie nach der Zugabe des Chlorid-Oxidationsmittels die im Abschnitt **Direktmessung** beschriebene Vorgehensweise.

Komplexbildung

Das Chloridion bildet mit einigen Metallionen Komplexe. Da die Elektrode nur auf freie Chloridionen reagiert, reduzieren eventuell vorhandene Komplexbildner die gemessene Konzentration. In der **Tabelle 7** sind die Gehalte von komplexbildenden Metallen aufgeführt, die bei einer Konzentration von 10^{-4} mol/L Chlorid einen Fehler von 10% bewirken. Bei Anwesenheit eines grossen Überschusses (mindestens 50- bis 100-fach) an Komplexbildnern kann die gesamte Chlorid-Konzentration mit dem Verfahren der **Standardaddition** gemessen werden.

Table 7 – Gehalte von Komplexbildnern, die bei einer Konzentration von 10^{-4} mol/L Chlorid einen Fehler von 10% bewirken.

Bi^{3+}	4×10^{-4} mol/L (80 mg/L)
Cd^{2+}	2×10^{-3} mol/L (200 mg/L)
Mn^{2+}	2×10^{-2} mol/L (1100 mg/L)
Pb^{2+}	2×10^{-3} mol/L (400 mg/L)
Sn^{2+}	6×10^{-3} mol/L (700 mg/L)
Tl^{3+}	4×10^{-5} mol/L (8 mg/L)

Theorie der Funktion

Die Chlorid-Elektrode besteht aus einem Membrankonus, der mit einem Epoxidschicht verbunden ist. Wenn der Membrankonus Kontakt mit einer chloridhaltigen Lösung hat, baut sich über die Membran ein Elektrodenpotential auf. Dieses Potential ist abhängig von der Konzentration der freien Chloridionen 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 Chloridionen in der Lösung entspricht, wird durch die Nernstsche Gleichung beschrieben:

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

wobei:

E = gemessenes Elektrodenpotential

E_0 = Referenzpotential (eine Konstante)

A = Chlorid-Ionenaktivität in der Lösung

S = Steilheit der Elektrode (ca. 57 mV pro Dekade)

Der Gehalt der Chloridionen A ist die Aktivität oder „effektive Konzentration“ der freien Chloridionen in der Lösung. Die Chlorid-Ionenaktivität ist mit der Konzentration C_f der freien Chloridionen über den Aktivitätskoeffizienten g verknüpft.

$$A = g \cdot C_f$$

Ionenaktivitätskoeffizienten sind variabel und vor allem von der Gesamtionenstärke abhängig. Die Ionenstärke ist wie folgt definiert:

$$\text{Ionenstärke} = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2$$

wobei:

C_i = Konzentration von Ion i

Z_i = Ladung von Ion i

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

Elektrodenmerkmale

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 Chlorid Standardlösungen und Proben wird eine ISA-Lösung zugegeben, damit die Ionenstärke hoch und für die unterschiedlichen Chlorid-Konzentrationen konstant ist. Für Chlorid wird als ISA-Lösung NaNO_3 empfohlen. Es können auch andere Lösungen verwendet werden, falls diese keine Ionen enthalten, die das Ansprechverhalten der Elektrode auf Chloridionen beeinträchtigen.

Bei Proben mit hoher Ionenstärke (über 0.1 mol/L) müssen 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.

Allerdings gibt es einige wenige Proben, bei denen keine Elektrolytlösung die obigen Anforderungen ausreichend erfüllen kann. Besonders problematisch sind Proben mit hohen Gehalten an starken Säuren (pH 0–2) oder starken Basen (pH 12–14). Die Mobilität von Wasserstoff- und Hydroxidionen in diesen Proben ist sehr hoch. Darum wird auch durch die Zugabe von konzentrierten, äquitransferenten Salzen ein Diffusionspotential nicht verhindert. Bei derartigen Lösungen wird empfohlen, für die Kalibrierung den pH-Bereich der Probe zu verwenden oder für die Ionenmessung ein inkrementelles Verfahren einzusetzen.

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**, **Störungen** und **Störionen** 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

Symptom	Mögliche Ursachen
Messung ausserhalb der Skala oder oberhalb des Bereichs	Messgerät/Titrator defekt
	Elektrode nicht korrekt angeschlossen
	Elektrode nicht gefüllt
	Luftblase auf der sensitiven Membran
	Elektrode nicht in der Lösung
Unstabile Messungen, Rauschen (Messungen ändern sich ständig oder plötzlich)	Statische Aufladung
	Messgerät/Titrator defekt
	Messgerät/Titrator oder Rührerplatte nicht korrekt geerdet
	Luftblase auf der sensitiven Membran
Driften (Messung ändert sich langsam in eine Richtung)	Keine ISA-Lösung verwendet
	Proben und Standards haben unterschiedliche Temperatur
	Sensitive Membran verschmutzt oder verätzt
Geringe oder keine Steilheit	Falsche Referenzelektrolyt Lösung
	Standards verunreinigt oder falsch hergestellt
	Keine ISA-Lösung verwendet
	Elektrode defekt
„Falsches Ergebnis“ (doch die Kalibrierkurve ist korrekt)	Membrankonus verschmutzt oder verätzt
	Falsche Skalierung des halblogarithmischen Papiers
	Falsches Vorzeichen
	Standards nicht korrekt
	Falsche Einheiten verwendet
	Komplexbildner in Probe vorhanden
	Störionen

Nächster Schritt

Siehe Benutzerhandbuch des Messgeräts/Titrators
Elektrode abziehen und erneut anschliessen
Sicherstellen, dass die Elektrode mit der korrekten Referenzelektrolyt Lösung gefüllt ist
Luftblase durch Wiedereintauchen der Elektrode in Lösung entfernen
Elektrode in die Lösung stellen
Kunststoffteile des Messgeräts/Titrators mit einer Seifenlösung abwischen
Siehe Benutzerhandbuch des Messgeräts/Titrators
Erdung von Messgerät/Titrator und Rührerplatte prüfen
Luftblase durch Wiedereintauchen der Elektrode in Lösung entfernen
Empfohlene ISA-Lösung verwenden
Vor der Messung warten, bis alle Lösungen Zimmertemperatur erreicht haben
Sensitive Membran polieren (siehe Hinweise zur Messung)
Empfohlene Referenzelektrolyt Lösungen verwenden
Frische Standardlösungen herstellen
Empfohlene ISA-Lösung verwenden
Siehe Fehlersuche und -beseitigung
Sensitive Membran polieren (siehe Hinweise zur Messung)
Millivolt auf der linearen Achse auftragen. Sicherstellen, dass die Konzentrationszahlen auf der logarithmischen Achse innerhalb jeder Dekade mit zunehmender Konzentration zunehmen
Sicherstellen, dass das Vorzeichen des Millivolt-Werts korrekt ist
Frische Standardlösungen herstellen
Korrekten Umrechnungsfaktor verwenden: $10^{-3} \text{ mol/L} = 35.5 \text{ mg/L Cl}^-$
Verfahren der Standardaddition oder der Titration verwenden oder die Komplexe zerstören.
Mithilfe von Chlorid-Oxidationsmittel eliminieren (siehe Verwendung eines Chlorid-Oxidationsmittels)

7. Bestellinformationen

Teil	Bestellnr.
Chlorid-Kombinationselektrode mit BNC-Stecker perfectION™ comb Cl:	51344706
Chlorid-Kombinationselektrode mit Lemo-Stecker perfectION™ comb Cl Lemo:	51344806
Ion Electrolyte B:	51344751
Chlorid Standardlösung 1000 mg/L:	51344772
ISA-Lösung (ionic strength adjustor) (ISA solid state ISE):	51344760
Schliffadapter:	00022986

8. Elektrodenpezifikationen

Membrantyp

Festkörper

Konzentrationsbereich

1 mol/L bis 5×10^{-5} mol/L

35.500 bis 1.8 mg/L

pH-Bereich

pH 2 bis 12

Temperaturbereich

0 bis 80 °C

Membranwiderstand

Weniger als 1 M Ω

Reproduzierbarkeit

$\pm 2\%$

Mindestmenge der Probe

3 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

©04/2011 Mettler-Toledo AG

Printed in Switzerland 1001/2.12

ME-51710843