

**perfectION™**

**Fluorid-Kombinationselektrode**

Erfolgreiche Ionenmessung



**METTLER TOLEDO**

## Inhalt

<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2. Erforderliche Geräte und Ausrüstung</b>	<b>2</b>
<b>3. Einrichten der Elektrode und Messungen</b>	<b>4</b>
Elektrodenvorbereitung	<b>4</b>
Überprüfung der Elektrodenfunktion (Steilheit)	<b>6</b>
Probenanforderungen	<b>7</b>
Hinweise zur Messung	<b>8</b>
Lagerung und Pflege der Elektrode	<b>10</b>
Serielle Verdünnung	<b>13</b>
<b>4. Analyseverfahren</b>	<b>14</b>
Direktmessung	<b>16</b>
Messung bei niedrigen Konzentrationen	<b>20</b>
Standardaddition	<b>22</b>
Fluorid-Titration	<b>28</b>
Fluorid in sauren Lösungen	<b>30</b>
Fluorid in alkalischen Lösungen	<b>32</b>
<b>5. Elektrodenmerkmale</b>	<b>34</b>
Ansprechzeit	<b>34</b>
Reproduzierbarkeit	<b>35</b>
Nachweisgrenzen	<b>35</b>
Temperatureffekte	<b>36</b>
Störionen	<b>37</b>
pH-Effekte	<b>38</b>
Komplexbildung	<b>39</b>
Theorie der Funktion	<b>39</b>
<b>6. Fehlersuche und -beseitigung</b>	<b>42</b>
Checkliste für Fehlersuche	<b>44</b>
<b>7. Bestellinformationen</b>	<b>45</b>
<b>8. Elektrodenspezifikationen</b>	<b>47</b>

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 Fluorid-Elektrode (ISE). Ausserdem finden Sie in diesem Handbuch Abschnitte zu allgemeinem Analyseverfahren, Elektrodenmerkmalen sowie einen Theorieteil.

Fluorid-Elektroden messen freie Fluoridionen in wässrigen Lösungen schnell, einfach, genau und ökonomisch.

### **perfectION™ Fluorid-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™ Fluorid-Kombinationselektrode ist mit einem BNC-Stecker (P/N 51344715) und für METTLER TOLEDO Titratoren mit einem Lemo-Stecker (P/N 51344815) 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 Fluorid-Kombinationselektrode
3. Rührer
4. Messkolben, Messzylinder, Bechergläser und Pipetten. Für Fluoridanalysen sollten Laborgefäße aus Kunststoff verwendet werden.
5. Destilliertes oder deionisiertes Wasser
6. Referenzelektrolyt Lösung Ion Electrolyte A (P/N 51344750)
7. Fluorid Standardlösung 1000 mg/L (P/N 51344775)
8. TISAB-Lösung (total ionic strength adjustment buffer) stellt bei Proben und Standards eine konstante Ionenstärke und den pH-Wert ein und dekomplexiert Fluoridionen.

Teile-Nr.	Beschreibung
51344765	TISAB II mit CDTA, 3.8 L Flasche
51344766	TISAB III mit CDTA (konzentriert), 475 mL Flasche

**Hinweis:** TISAB III-Lösung und TISAB II-Lösung haben dieselbe chemische Formel. TISAB III-Lösung hat eine höhere Konzentration als TISAB II-Lösung, d.h. sie muss in einem anderen Verhältnis zur Probe und Standard zugegeben werden.

## **TISAB-Lösung für niedrige Konzentrationen**

TISAB-Lösung für niedrige Konzentrationen enthält keine Komplexbildner. Sie stellt die Ionenstärke von Lösungen mit geringerer Ionenstärke ein und enthält weniger Komponenten als TISAB II-Lösung und TISAB III-Lösung. Sie optimiert die Elektrodenleistung bei der Messung niedrig konzentrierter Proben, die keine Störionen enthalten. Verwenden Sie TISAB-Lösung für niedrige Konzentrationen zur Messung von Proben, die weniger als 0.4 mg/L ( $2 \times 10^{-5}$  mol/L) Fluorid und keine Fluorid-Komplexbildner wie z. B. Eisen oder Aluminium enthalten.

Herstellung von gering konzentrierter TISAB-Lösung: 500 mL destilliertes Wasser in ein 1 L Becherglas geben. 57 mL Eisessig und 58 g Natriumchlorid zugeben. Das Becherglas in einem Wasserbad abkühlen. Eine kalibrierte pH-Elektrode in die Lösung stellen und langsam 5 mol/L NaOH zugeben, bis der pH-Wert zwischen 5.0 und 5.5 liegt. Die Lösung auf Zimmertemperatur abkühlen lassen. Die Lösung in einen 1 L Messkolben gießen und den Kolben mit destilliertem Wasser bis zur Markierung auffüllen. Alle Reagenzien müssen möglichst rein sein, damit die Fluorid-Konzentration im Puffer niedrig bleibt.

## **TISAB-Lösung IV**

TISAB-Lösung IV komplexiert bei einem Gehalt von 1 mg/L Fluorid mehr als 100 mg/L Eisen oder Aluminium. Ein Gehalt von 200 mg/L Eisen oder Aluminium verursacht bei einer Messung von 1 mg/L Fluorid einen Messfehler von 5%.

Herstellung von TISAB-Lösung IV: 500 mL destilliertes Wasser in einen 1 L Messkolben geben. Geben Sie 84 mL konzentrierte HCl (36 bis 38%), 242 g TRIS (hydroxymethyl)-aminomethan und 230 g Natriumtartrat ( $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) hinzu. Die Feststoffe durch Rühren lösen und die Lösung auf Zimmertemperatur abkühlen lassen. Den Kolben mit destilliertem Wasser bis zur Markierung auffüllen.

Vorgehensweise wie bei TISAB II-Lösung; vor der Messung TISAB-Lösung IV und Probe oder Standard in gleichen Teilen mischen.

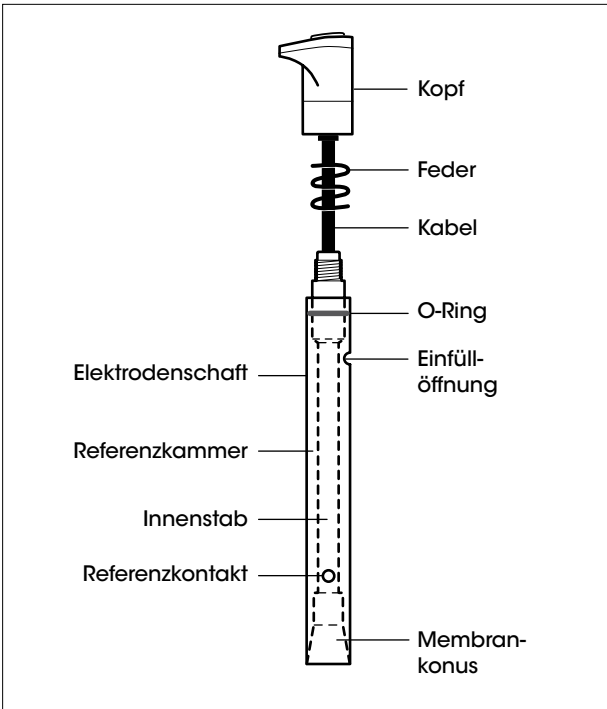
### 3. Einrichten der Elektrode und Messungen

#### 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 A.

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 zum Füllloch 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™ Fluorid-Kombinationselektrode

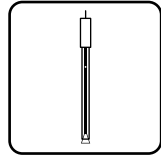


## Überprüfung der Elektrodenfunktion (Steilheit)

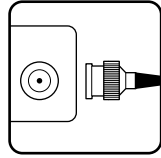
Diese allgemeine Anleitung für die Überprüfung der Elektrodenfunktion gilt für die meisten Messgeräte.

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.

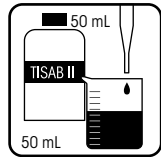
1. Wenn die Elektrode in trockenem Zustand gelagert wurde, die Elektrode gemäss Abschnitt **Elektrodenvorbereitung** vorbereiten.



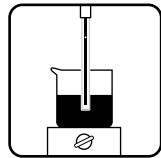
2. Schliessen Sie die Elektrode an ein Messgerät an, das über einen mV-Modus verfügt. Schalten Sie das Messgerät in den mV-Modus.



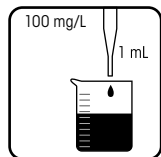
3. Geben Sie 50 mL destilliertes Wasser und 50 mL TISAB II-Lösung in ein 150 mL Becherglas. Die Lösung gut rühren. Geben Sie bei Verwendung von TISAB II-Lösung 90 mL destilliertes Wasser und 10 mL TISAB III-Lösung in ein 150 mL Becherglas. Die Lösung gut rühren.



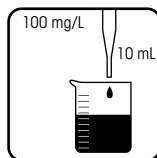
4. Die Elektrode mit destilliertem Wasser abspülen und in die Lösung stellen, die in Schritt 3 hergestellt wurde.



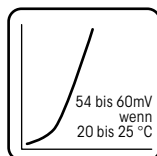
5. Verwenden Sie entweder eine 0.1 mol/L Natriumfluorid- oder eine 100 mg/L Fluorid Standardlösung. Pipettieren Sie 1 mL dieser Standardlösung in das Becherglas und rühren Sie die Lösung gut. Das Elektrodenpotential in Millivolt notieren, sobald die Messung stabil ist.



- 
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 zwischen 20 und 25 °C liegt, sollte die Differenz der beiden Millivolt-Messungen 54 bis 60 mV betragen. Liegt das Millivolt-Potential nicht in diesen Bereich, im Abschnitt **Fehlersuche und -beseitigung** nachschlagen.



## Probenanforderungen

Der Epoxidschicht der Fluorid-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 der Lösung muss unter 100 °C liegen.

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

## Hinweise zur Messung

Fluorid-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 Fluorid-Konzentrationseinheiten

mol/L	mg/L Fluorid (F)
1.0	19000
$10^{-1}$	1900
$10^{-2}$	190
$10^{-3}$	19
$10^{-4}$	1.9

- Nachdem Sie sich für TISAB II-Lösung oder TISAB III-Lösung entschieden haben, muss dieses allen Proben und Standards zugegeben werden, um ein konstantes Verdünnungsverhältnis von TISAB-Lösung zu Lösung sicherzustellen. Geben Sie pro 50 mL Standard oder Probe 50 mL TISAB II-Lösung zu. Geben Sie pro 90 mL Standard oder Probe 10 mL TISAB III-Lösung zu.
- Bei sehr sauren oder sehr alkalischen Lösungen muss der pH-Wert vor der Zugabe von TISAB-Lösung auf 5 bis 6 eingestellt werden.
- 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.
- 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 sensitive Membran 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 entleeren und den Membrankonus 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 einer Woche die Elektrode in eine 4 mol/L Kaliumchlorid-Lösung mit Fluorid stellen. Die Fluorid-Konzentration dieser Lösung sollte etwa derjenigen des am niedrigsten konzentrierten Fluorid-Kalibrierstandards entsprechen. Der Aufbewahrungslösung keine TISAB-Lösung zugeben. 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 zehn Minuten lang in einer 1 mg/L oder  $10^{-4}$  mol/L Fluorid Standardlösung.

## **Spülen der Elektrode**

Wenn der Bereich zwischen Elektrodenschicht 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 Schaff. Schieben Sie den Schaff 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 Schaff. 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 Schaff, 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 Fluorid 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 Fluorid Standardlösung aus einer 100 mg/L Fluorid Standardlösung herstellen:

$C_1$  = 100 mg/L Fluorid

$V_1$  = Unbekannt

$C_2$  = 1 mg/L Fluorid

$V_2$  = 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 TISAB-Lösung zugegeben.

Die **Messung bei niedrigen Konzentrationen** ist ähnlich wie die Direktmessung. Dieses Verfahren wird für Proben empfohlen, deren erwartete Konzentration weniger als  $2 \times 10^{-5}$  mol/L oder 0.38 mg/L Fluorid 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 werden die verschiedenen inkrementellen 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.
- Die **Standardsubtraktion** eignet sich als Kurzversion einer Titration oder zur Messung von Komponenten, für die keine stabilen Standards vorhanden sind. Hierbei muss das stöchiometrische Verhältnis zwischen Standard und Probe bekannt

sein. Bei der Standardsubtraktion wird eine Elektrode verwendet, welche die Probenkomponente selektiv misst. Voraussetzung sind stabile Standards einer Komponente, die mit der Probe in einer bekannten stöchiometrischen Reaktion vollständig reagiert.

- Die **Analatzugabe** wird oft für die Messung löslicher Festproben, hoch viskoser Proben und kleiner oder hoch konzentrierter Proben verwendet, um die Effekte komplexer Probenmatriizes zu begrenzen oder um die Effekte unterschiedlicher Proben Temperaturen zu verringern. Dieses Verfahren eignet sich nicht für verdünnte oder niedrig konzentrierte Proben. Die Gesamtkonzentration wird auch bei Anwesenheit von Komplexbildnern gemessen. Die Elektrode wird in eine Standardlösung eingetaucht, welche das zu messende Ion enthält. Anschliessend wird ein Teil der Probe zum Standard hinzugegeben. Die ursprüngliche Konzentration der Probe wird anhand der Änderung des Potentials nach der Zugabe bestimmt.
- Die **Analatsubtraktion** wird zur Messung von Ionen verwendet, für die keine ionenselektiven Elektroden verfügbar sind. Die Elektrode wird in eine Reagenzlösung mit einer Komponente getaucht, welche die Elektrode bestimmen kann und welche mit der Probe reagiert. Dieses Verfahren eignet sich für kleine Probenmengen, für Proben, bei denen stabile Standardlösungen nur schwer herzustellen sind, oder für sehr viskose oder sehr konzentrierte Proben. Dieses Verfahren eignet sich nicht für stark verdünnte Proben. Ausserdem muss das stöchiometrische Verhältnis zwischen Standard und Probe bekannt sein.

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

## 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.

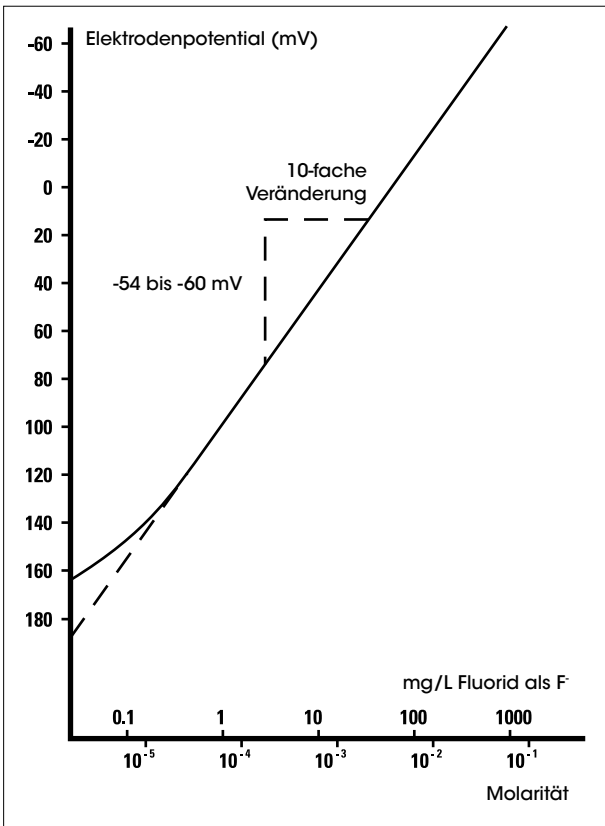


Abbildung 2 – Typische Direktkalibrierkurve

## Hinweise zur Kalibrierung

- Die Konzentrationen der Standardlösungen sollten am oberen und unteren Ende des erwarteten Probenkonzentrationsbereichs liegen.
- Pro 50 mL Probe 50 mL TISAB II-Lösung zugeben, damit das Verdünnungsverhältnis von TISAB II-Lösung zu Probe für Standards und Proben gleich ist.
- 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. Messen Sie 50 mL der Standardlösung der geringeren Konzentration und 50 mL TISAB II-Lösung ab und geben Sie beide Lösungen in ein 150 mL Becherglas. Die Lösung gut rühren.
2. Die Elektrode mit destilliertem Wasser abspülen, trockentupfen und in das Becherglas mit der geringer konzentrierten Standardlösung stellen. Warten Sie, bis sich die Messung stabilisiert hat und beendet ist.
3. Messen Sie 50 mL der Standardlösung der höheren Konzentration und 50 mL TISAB II-Lösung ab und geben Sie beide Lösungen in ein zweites 150 mL Becherglas. Die Lösung gut rühren.

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 -54 bis -60 mV betragen.
6. Messen Sie 50 mL der Probe und 50 mL TISAB II-Lösung ab und geben Sie beide Lösungen in ein sauberes 150 mL Becherglas. Die Lösung gut rühren.
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:** Wird TISAB III-Lösung verwendet, den 50 mL Standards oder Probe in Schritt 1, Schritt 3 und Schritt 6 nur 5 mL TISAB III-Lösung zugeben.

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

1. Schalten Sie das Messgerät in den mV-Modus.
2. Messen Sie 50 mL der Standardlösung der geringeren Konzentration und 50 mL TISAB II-Lösung ab und geben Sie beide Lösungen in ein 150 mL Becherglas. Die Lösung gut rühren.
3. Die Elektrode mit deionisiertem 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. Messen Sie 50 mL der Standardlösung der höheren Konzentration und 50 mL TISAB II-Lösung ab und geben Sie beide Lösungen in ein zweites 150 mL Becherglas. Die Lösung gut rühren.
5. Die Elektrode mit deionisiertem 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. Messen Sie 50 mL der Probe und 50 mL TISAB II-Lösung ab und geben Sie beide Lösungen in ein sauberes 150 mL Becherglas. Die Lösung gut rühren.
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 der Probe.

**Hinweis:** Wird TISAB III-Lösung verwendet, den 50 mL Standards oder Probe in Schritt 2, Schritt 4 und Schritt 7 nur 5 mL TISAB III-Lösung zugeben.

## Messung bei niedrigen Konzentrationen

Dieses Verfahren eignet sich für Lösungen mit einer Fluorid-Konzentration unter  $2 \times 10^{-5}$  mol/L (0.38 mg/L). Falls die Lösung neben einem niedrigen Fluoridgehalt 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 TISAB-Lösung für niedrige Konzentrationen 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 **Elektroden-vorbereitung** vor.
2. Schliessen Sie die Elektrode an das Messgerät an. Schalten Sie das Messgerät in den mV-Modus.
3. TISAB-Lösung für niedrige Konzentrationen herstellen: Eine Anleitung hierfür finden Sie im Abschnitt **Erforderliche Geräte und Ausrüstung**. Verwenden Sie TISAB-Lösung für niedrige Konzentrationen nur zur Messung niedriger Konzentrationen.
4. 100 mL einer Standardlösung herstellen. Verdünnen Sie den 1000 mg/L Fluoridstandard auf 10 mg/L.
5. Geben Sie 100 mL TISAB-Lösung für niedrige Konzentrationen und 100 mL Standard in ein Becherglas.

**Hinweis:** TISAB-Lösung für niedrige Konzentrationen enthält keine Komplexbildner. Sie stellt die Ionenstärke von Lösungen mit geringerer Ionenstärke ein und enthält weniger Komponenten als TISAB II-Lösung und TISAB III-Lösung. Sie optimiert die Elektrodenleistung bei der Messung niedrig konzentrierter Proben, die keine Störionen enthalten. Verwenden Sie TISAB-Lösung für niedrige Konzentrationen zur Messung von Proben, die weniger als 0.4 mg/L ( $2 \times 10^{-5}$  mol/L) Fluorid und keine Fluoridkomplexbildner wie z. B. Eisen oder Aluminium enthalten.

## Kalibrierung und Messung niedriger Konzentrationen

1. Messen Sie 50 mL deionisiertes Wasser und 50 mL gering konzentriertes TISAB-Lösung ab und geben Sie beide Lösungen 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 hergestellten 10 mg/L oder  $10^{-3}$  mol/L Fluoridstandards, dem TISAB-Lösung für niedrige Konzentrationen zugegeben ist, 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 50 mL Probe und 50 mL TISAB-Lösung für niedrige Konzentrationen ab und geben Sie beide Lösungen in ein sauberes 150 mL Becherglas. Die Elektrode mit deionisiertem 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  $10^{-3}$  mol/L Fluorid Standardlösung (mit gering konz. TISAB-Lösung) zu 50 mL destilliertem Wasser und 50 mL gering konzentrierter TISAB-Lösung

Schritt	Pipetten-grösse	Zugegebenes Volumen	mg/L	mol/L
1	1 mL	0.1 mL	0.01	$1 \times 10^{-6}$
2	1 mL	0.1 mL	0.02	$2 \times 10^{-6}$
3	1 mL	0.2 mL	0.04	$4 \times 10^{-6}$
4	1 mL	0.2 mL	0.06	$6 \times 10^{-6}$
5	1 mL	0.4 mL	0.10	$1 \times 10^{-5}$
6	2 mL	2.0 mL	0.29	$2.9 \times 10^{-5}$
7	2 mL	2.0 mL	0.48	$4.8 \times 10^{-5}$



## 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.

## 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 Fluorid-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 deionisiertem 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. Stellen Sie das Messgerät auf die Funktion Standardaddition ein.
2. Messen Sie 50 mL der Probe und 50 mL TISAB II-Lösung oder 5 mL TISAB III-Lösung ab und geben Sie beide Lösungen in ein 150 mL Becherglas. Spülen Sie die Elektrode mit deionisiertem 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 50 mL der Probe und 50 mL TISAB II-Lösung oder 5 mL TISAB III-Lösung ab und geben Sie die Probe und die TISAB-Lösung in ein 150 mL Becherglas. Die Lösung gut rühren.
3. Die Elektrode mit deionisiertem Wasser abspülen, trockentupfen und in das Becherglas stellen. 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  $\Delta E$  zu erhalten.
6. Suchen Sie in **Tabelle 4** den Wert Q, welcher der Potentialänderung  $\Delta E$  entspricht. Verwenden Sie folgende Formel, um die ursprüngliche Probenkonzentration zu bestimmen:

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

$C_{\text{Standard}}$  = Konzentration des Standards

$C_{\text{Probe}}$  = Konzentration der Probe

Q = Wert aus **Tabelle 4**

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 4**

$\Delta E$  =  $E_2 - E_1$

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%, Steilheiten (in Spaltenüberschrift) in Einheiten von mV/Dekade

$\Delta E$	Q Konzentrationsverhältnis			
	Einwertig	-57.2	-58.2	-59.2
<b>5.0</b>	0.2894	0.2933	0.2972	0.3011
<b>5.2</b>	0.2806	0.2844	0.2883	0.2921
<b>5.4</b>	0.2722	0.2760	0.2798	0.2835
<b>5.6</b>	0.2642	0.2680	0.2717	0.2754
<b>5.8</b>	0.2567	0.2604	0.2640	0.2677
<b>6.0</b>	0.2495	0.2531	0.2567	0.2603
<b>6.2</b>	0.2436	0.2462	0.2498	0.2533
<b>6.4</b>	0.2361	0.2396	0.2431	0.2466
<b>6.6</b>	0.2298	0.2333	0.2368	0.2402
<b>6.8</b>	0.2239	0.2273	0.2307	0.2341
<b>7.0</b>	0.2181	0.2215	0.2249	0.2282
<b>7.2</b>	0.2127	0.2160	0.2193	0.2226
<b>7.4</b>	0.2074	0.2107	0.2140	0.2172
<b>7.6</b>	0.2024	0.2056	0.2088	0.2120
<b>7.8</b>	0.1975	0.2007	0.2039	0.2073
<b>8.0</b>	0.1929	0.1961	0.1992	0.2023
<b>8.2</b>	0.1884	0.1915	0.1946	0.1977
<b>8.4</b>	0.1841	0.1872	0.1902	0.1933
<b>8.6</b>	0.1800	0.1830	0.1860	0.1890
<b>8.8</b>	0.1760	0.1790	0.1820	0.1849
<b>9.0</b>	0.1722	0.1751	0.1780	0.1809
<b>9.2</b>	0.1685	0.1714	0.1742	0.1771
<b>9.4</b>	0.1649	0.1677	0.1706	0.1734
<b>9.6</b>	0.1614	0.1642	0.1671	0.1698
<b>9.8</b>	0.1581	0.1609	0.1636	0.1664
<b>10.0</b>	0.1548	0.1576	0.1603	0.1631
<b>10.2</b>	0.1517	0.1544	0.1571	0.1598
<b>10.4</b>	0.1487	0.1514	0.1540	0.1567
<b>10.6</b>	0.1458	0.1484	0.1510	0.1537
<b>10.8</b>	0.1429	0.1455	0.1481	0.1507
<b>11.0</b>	0.1402	0.1427	0.1453	0.1479
<b>11.2</b>	0.1375	0.1400	0.1426	0.1451
<b>11.4</b>	0.1349	0.1374	0.1399	0.1424
<b>11.6</b>	0.1324	0.1349	0.1373	0.1398
<b>11.8</b>	0.1299	0.1324	0.1348	0.1373
<b>12.0</b>	0.1276	0.1300	0.1324	0.1348
<b>12.2</b>	0.1253	0.1277	0.1301	0.1324
<b>12.4</b>	0.1230	0.1254	0.1278	0.1301
<b>12.6</b>	0.1208	0.1232	0.1255	0.1278
<b>12.8</b>	0.1187	0.1210	0.1233	0.1256
<b>13.0</b>	0.1167	0.1189	0.1212	0.1235
<b>13.2</b>	0.1146	0.1169	0.1192	0.1214
<b>13.4</b>	0.1127	0.1149	0.1172	0.1194
<b>13.6</b>	0.1108	0.1130	0.1152	0.1174
<b>13.8</b>	0.1089	0.1111	0.1133	0.1155
<b>14.0</b>	0.1071	0.1093	0.1114	0.1136
<b>14.2</b>	0.1053	0.1075	0.1096	0.1118
<b>14.4</b>	0.1036	0.1057	0.1079	0.1100
<b>14.6</b>	0.1019	0.1040	0.1061	0.1082
<b>14.8</b>	0.1003	0.1024	0.1045	0.1065
<b>15.0</b>	0.0987	0.1008	0.1028	0.1048
<b>15.5</b>	0.0949	0.0969	0.0989	0.1009
<b>16.0</b>	0.0913	0.0932	0.0951	0.0971
<b>16.5</b>	0.0878	0.0897	0.0916	0.0935
<b>17.0</b>	0.0846	0.0865	0.0883	0.0901

<b>ΔE</b>	<b>Q Konzentrationsverhältnis</b>			
	<b>Einwertig</b>	<b>-57.2</b>	<b>-58.2</b>	<b>-59.2</b>
<b>17.5</b>	0.0815	0.0833	0.0852	0.0870
<b>18.0</b>	0.0786	0.0804	0.0822	0.0839
<b>18.5</b>	0.0759	0.0776	0.0793	0.0810
<b>19.0</b>	0.0733	0.0749	0.0766	0.0783
<b>19.5</b>	0.0708	0.0724	0.0740	0.0757
<b>20.0</b>	0.0684	0.0700	0.0716	0.0732
<b>20.5</b>	0.0661	0.0677	0.0693	0.0708
<b>21.0</b>	0.0640	0.0655	0.0670	0.0686
<b>21.5</b>	0.0619	0.0634	0.0649	0.0664
<b>22.0</b>	0.0599	0.0614	0.0629	0.0643
<b>22.5</b>	0.0580	0.0595	0.0609	0.0624
<b>23.0</b>	0.0562	0.0576	0.0590	0.0605
<b>23.5</b>	0.0545	0.0559	0.0573	0.0586
<b>24.0</b>	0.0528	0.0542	0.0555	0.0569
<b>24.5</b>	0.0512	0.0526	0.0539	0.055
<b>25.0</b>	0.0497	0.0510	0.0523	0.0536
<b>25.5</b>	0.0482	0.0495	0.0508	0.0521
<b>26.0</b>	0.0468	0.0481	0.0493	0.0506
<b>26.5</b>	0.0455	0.0467	0.0479	0.0491
<b>27.0</b>	0.0442	0.0454	0.0466	0.0478
<b>27.5</b>	0.0429	0.0441	0.0453	0.0464
<b>28.0</b>	0.0417	0.0428	0.0440	0.0452
<b>28.5</b>	0.0405	0.0417	0.0428	0.0439
<b>29.0</b>	0.0394	0.0405	0.0416	0.0427
<b>29.5</b>	0.0383	0.0394	0.0405	0.0416
<b>30.0</b>	0.0373	0.0383	0.0394	0.0405
<b>31.0</b>	0.0353	0.0363	0.0373	0.0384
<b>32.0</b>	0.0334	0.0344	0.0354	0.0364
<b>33.0</b>	0.0317	0.0326	0.0336	0.0346
<b>34.0</b>	0.0300	0.0310	0.0319	0.0328
<b>35.0</b>	0.0285	0.0294	0.0303	0.0312
<b>36.0</b>	0.0271	0.0280	0.0288	0.0297
<b>37.0</b>	0.0257	0.0266	0.0274	0.0283
<b>38.0</b>	0.0245	0.0253	0.0261	0.0269
<b>39.0</b>	0.0233	0.0241	0.0249	0.0257
<b>40.0</b>	0.0222	0.0229	0.0237	0.0245
<b>41.0</b>	0.0211	0.0218	0.0226	0.0233
<b>42.0</b>	0.0201	0.0208	0.0215	0.0223
<b>43.0</b>	0.0192	0.0199	0.0205	0.0212
<b>44.0</b>	0.0183	0.0189	0.0196	0.0203
<b>45.0</b>	0.0174	0.0181	0.0187	0.0194
<b>46.0</b>	0.0166	0.0172	0.0179	0.0185
<b>47.0</b>	0.0159	0.0165	0.0171	0.0177
<b>48.0</b>	0.0151	0.0157	0.0163	0.0169
<b>49.0</b>	0.0145	0.0150	0.0156	0.0162
<b>50.0</b>	0.0138	0.0144	0.0149	0.0155
<b>51.0</b>	0.0132	0.0137	0.0143	0.0148
<b>52.0</b>	0.0126	0.0131	0.0136	0.0142
<b>53.0</b>	0.0120	0.0125	0.0131	0.0136
<b>54.0</b>	0.0115	0.0120	0.0125	0.0130
<b>55.0</b>	0.0110	0.0115	0.0120	0.0124
<b>56.0</b>	0.0105	0.0110	0.0115	0.0119
<b>57.0</b>	0.0101	0.0105	0.0110	0.0114
<b>58.0</b>	0.0096	0.0101	0.0105	0.0109
<b>59.0</b>	0.0092	0.0096	0.0101	0.0105
<b>60.0</b>	0.0088	0.0092	0.0096	0.0101

## Fluorid-Titration

Mit der Fluorid-Elektrode kann der Äquivalenzpunkt bei Titrationen von fluoridhaltigen Proben mit dem Titriermittel Lanthannitrat genau bestimmt werden. Bei sorgfältiger Arbeitsweise können Titrationen mit einer Genauigkeit von bis zu  $\pm 0.2\%$  der gesamten Fluorid-Konzentration der Probe durchgeführt werden. Um in der Titrierkurve einen steilen und gut erfassbaren Wendepunkt zu erhalten, sollte die Probe eine Fluorid-Konzentration von mindestens  $10^{-3}$  mol/L haben.

Fluorid-Titrationen liefern bei Anwesenheit von 1% oder mehr (bezogen auf Gesamtfluorid) Aluminium, Eisen oder dreiwertigem Chrom niedrige Werte.

Bei der Titration einer fluoridhaltigen Probe mit Lanthannitrat wie folgt vorgehen.

1. Stellen Sie eine 0.1 mol/L Lanthannitrat-Lösung her, indem Sie 43.3 g  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in einem 1 L Messkolben auflösen, der ca. 700 mL destilliertes Wasser enthält. Nachdem der Feststoff gelöst ist, den Kolben bis zur Markierung mit destilliertem Wasser auffüllen.
2. Standardisieren Sie die Lanthannitrat-Lösung durch Titration gegen einen 0.1 mol/L Fluoridstandard. Pipettieren Sie genau 25 mL Fluoridstandard in ein 250 mL Becherglas und geben Sie 50 mL destilliertes Wasser zu. Stellen Sie die Elektrode in die Probe und rühren Sie die Lösung gut.
3. Führen Sie eine Äquivalenzpunkttitration durch und verwenden Sie hierfür ein EQP-Methodentemplat, das in den Tx Excellence- und G20 Compact-Titratoren gespeichert ist. Der Äquivalenzpunkt einer Titration ist der Punkt der grössten Steigung (Wendepunkt). Siehe **Abbildung 3**. Mithilfe des Volumens am EQP, VEQ, wird der Titer des Lanthannitrat-Titriermittels berechnet. Die Elektrode abspülen und trockentupfen.
4. Titrieren Sie die unbekanntes Proben. Pipettieren Sie genau 25 mL Probe in einen 250 mL Messkolben und geben Sie 50 mL destilliertes Wasser zu. Die Elektrode in die Probe stellen. Die Lösung während der gesamten Titration gut rühren.
5. Führen Sie mit dem Lanthannitrat-Titriermittels eine Äquivalenzpunkt-titration durch und verwenden Sie hierfür ein EQP-Methodentemplat, das in den Tx Excellence- und G20 Compact-Titratoren gespeichert ist.
6. Die Konzentration der Probe wird mit folgender Gleichung berechnet:

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

wobei

$$Q = V_{EQ} \cdot c \cdot \text{TITER}$$

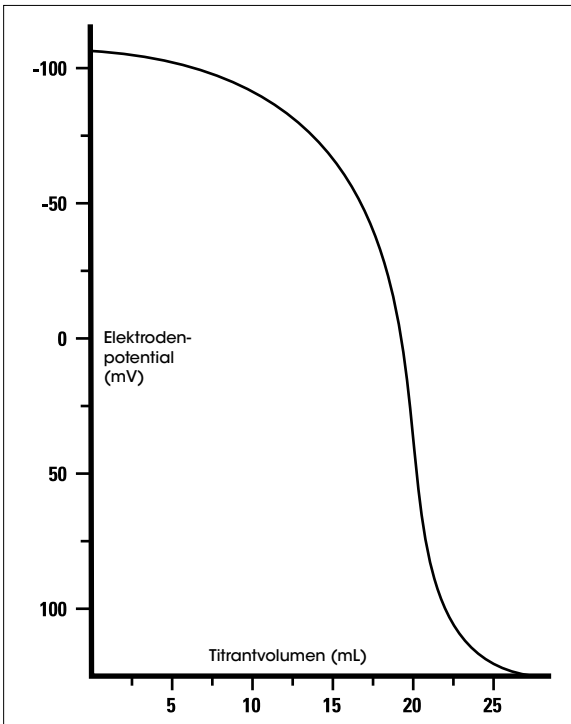
$V_{EQ}$  = Volumen am EQP

$c$  = Nennkonzentration des  
Lanthannitrat-Titriermittels

TITER = Titer des Lanthannitrat-Titriermittels

$C$  =  $1/z$ ,  $z=3$  (Äquivalenzzahl des Lanthannitrats)

$m$  = Volumen der Probe



**Abbildung 3** – Titration von  $0,114 \text{ mol/L } F^-$  mit  $0,1 \text{ mol/L } La(NO_3)_3$



## Fluorid in sauren Lösungen

In Lösungen mit einem pH-Wert unter 5 komplexieren Wasserstoffionen einen Teil der Fluoridionen und bilden HF oder  $\text{HF}_2^-$ , die von der Fluorid-Elektrode nicht erfasst werden. Um komplexiertes Fluorid freizusetzen muss der pH-Wert der Lösung vor der Messung auf schwach sauer oder schwach alkalisch eingestellt werden.

Für die pH-Einstellung sollte keine starke Lauge wie z. B. Natriumhydroxid verwendet werden, da die Gesamtionenstärke der eingestellten Proben und Standards sich in Abhängigkeit von dem ursprünglichen pH-Wert der Probe und der Menge des zugegebenen Natriumhydroxids verändern wird.

Unterschiedliche Gesamtionenstärken beeinträchtigen die Genauigkeit der Konzentrationsmessungen. Hingegen können mit einer grossen Menge Natriumazetat die Proben und Standards auf einen pH-Wert von über 5 gepuffert und gleichzeitig auf eine einheitliche Gesamtionenstärke eingestellt werden.

## Vorgehensweise

1. Eine 15% Natriumazetat-Lösung herstellen. Lösen Sie Natriumazetat ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ ) in destilliertem Wasser. Stellen Sie genug 15% Natriumazetat-Lösung her, um alle Proben und Standards verdünnen zu können.
2. Stellen Sie eine Hintergrundlösung her, die mit Ausnahme von Fluorid dieselbe Zusammensetzung wie die Probe aufweist. Verwenden Sie diese Lösung zur Herstellung der Standards.
3. Stellen Sie Standards im Konzentrationsbereich der unbekannt Proben her, indem Sie der Hintergrundlösung Fluorid zugeben. Jeden Standard mit der Natriumazetat-Lösung 10-fach verdünnen (9 Teile Natriumazetat und 1 Teil Standard). Wenn der Standard weniger als 10 mg/L Fluorid enthält, die Standards jeweils nach zwei Wochen frisch zubereiten. Bei Verwendung eines Ionenmeters müssen mindestens zwei Standards hergestellt werden. Bei Verwendung eines Messgeräts mit mV-Modus müssen mindestens drei Standards hergestellt werden.
4. Kalibrieren Sie die Elektrode gemäss der Anleitung im Abschnitt **Überprüfung der Elektrodenfunktion (Steilheit)**.
5. Messen Sie die unbekannt Proben: Jede unbekannt Probe vor der Messung mit der Natriumazetat-Lösung 10-fach verdünnen (9 Teile Natriumazetat und 1 Teil unbekannt Probe).

**Hinweis:** In vielen Fällen ist für die Herstellung der Standards keine Hintergrundlösung erforderlich. Wenn ein mit der Hintergrundlösung hergestellter Standard (nach der Verdünnung mit Natriumazetat) denselben Messwert liefert wie der ausschliesslich mit Natriumfluorid hergestellte Standard, ist keine Hintergrundlösung erforderlich.

## Fluorid in alkalischen Lösungen

In basischen Lösungen mit geringen Fluoridgehalten (weniger als  $10^{-4}$  mol/L bei einem pH von 9.5 oder höher) spricht die Elektrode sowohl auf das Hydroxid- als auch auf das Fluoridion an. In den abgelesenen Potentialwert geht sowohl die Konzentration des Hydroxid- als auch des Fluoridions ein. Er ist niedriger als der Wert, der angezeigt würde, wenn nur Fluorid anwesend wäre. Siehe Abschnitt **Störungen**.

Durch Einstellen des pH-Werts auf 5 bis 6 (mithilfe einer gepufferten 4.0 mol/L Kaliumazetat-Lösung) wird ein möglicher Fehler durch Hydroxidionen verhindert und gleichzeitig bei Proben und Standards eine einheitliche Gesamtionenstärke hergestellt. Nachdem sowohl Proben als auch Standards mit der Pufferlösung 10-fach verdünnt wurden, kann die Fluorid-Konzentration auf die übliche Weise bestimmt werden.

## Vorgehensweise

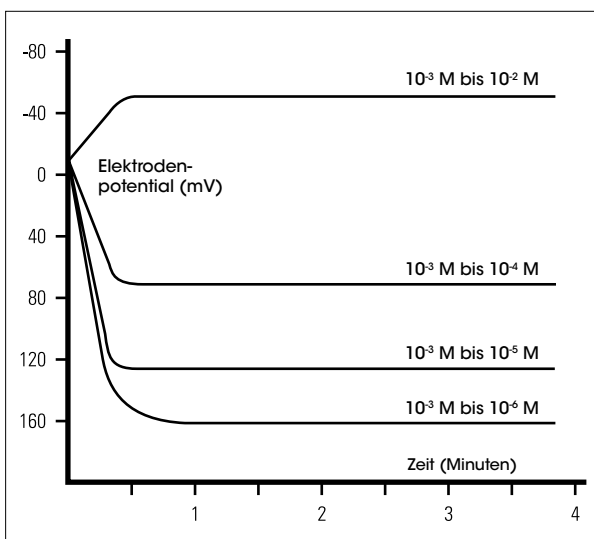
1. Um eine 4.0 mol/L gepufferte Kaliumazetat-Lösung herzustellen, 2 Teile 6.0 mol/L Essigsäure ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) mit 1 Teil destilliertem Wasser verdünnen. Die Reaktion im Wasserbad durchführen. Langsam unter ständigem Rühren 50% KOH-Lösung zur Essigsäure zugeben, bis ein pH-Wert von 5 erreicht ist. Stellen Sie genug Kaliumazetat-Lösung her, um alle Proben und Standards verdünnen zu können.
2. Falls erforderlich, eine Hintergrundlösung herstellen, die mit Ausnahme von Fluorid dieselbe Zusammensetzung wie die Probe aufweist. Verwenden Sie diese Lösung zur Herstellung der Standards.
3. Stellen Sie Standards im Konzentrationsbereich der unbekannt Proben her, indem Sie der Hintergrundlösung Fluorid zugeben. Jeden Standard mit der Kaliumazetat-Lösung 10-fach verdünnen (9 Teile Kaliumazetat und 1 Teil Standard). Wenn der Standard weniger als 10 mg/L Fluorid enthält, die Standards jeweils nach zwei Wochen frisch zubereiten. Bei Verwendung eines Ionenmeters müssen mindestens zwei Standards hergestellt werden. Bei Verwendung eines Messgeräts mit mV-Modus müssen mindestens drei Standards hergestellt werden.
4. Kalibrieren Sie die Elektrode gemäss der Anleitung im Abschnitt **Überprüfung der Elektrodenfunktion (Steilheit)**.
5. Messen Sie die unbekannt Proben: Jede unbekannte Probe vor der Messung mit der Kaliumazetat-Lösung 10-fach verdünnen (9 Teile Kaliumazetat und 1 Teil unbekannte Probe).

## 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 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 NaF-Konzentrationen

## Reproduzierbarkeit

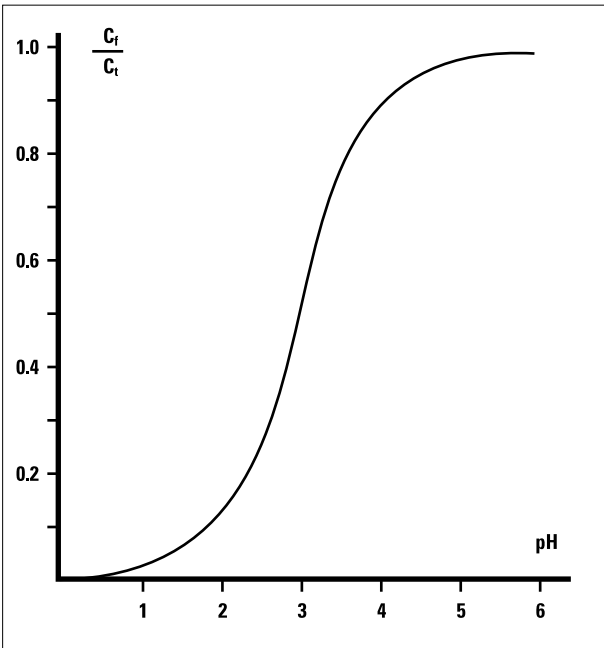
Die Reproduzierbarkeit wird durch Faktoren wie Temperaturschwankungen, Driften und Rauschen beeinträchtigt. Innerhalb des Arbeitsbereichs der Elektrode ist die Reproduzierbarkeit konzentrationsunabhängig. Wenn stündlich kalibriert wird, kann bei Direktmessungen eine Reproduzierbarkeit von bis zu  $\pm 2\%$  erreicht werden.

## Nachweisgrenzen

In neutralen Lösungen können Fluorid-Konzentrationen bis zu einer Untergrenze von  $10^{-6}$  mol/L (0.02 mg/L) Fluorid gemessen werden. Bei Bestimmungen unter  $10^{-5}$  mol/L muss jedoch besonders sorgfältig gearbeitet werden, um Probenkontamination zu vermeiden. Die obere Nachweisgrenze liegt bei einer gesättigten fluoridhaltigen Lösung.

## 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 Fluorid-Konzentrationen im Bereich von  $10^{-3}$  bewirkt eine Temperaturdifferenz von  $1 \text{ }^\circ\text{C}$  einen Messfehler 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 Fluorid-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 der Nernstgleichung für Fluoridionen aufgeführt. Wenn sich die Temperatur ändert, sollten Messgerät und Elektrode neu kalibriert werden.



**Abbildung 5** – Anteil des freien Fluorids als Funktion des pH-Werts der Lösung, Wasserstoff ist der einzige Komplexbildner.

Die Elektrode kann bei Temperaturen von 0 bis 100 °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 °C verwendet werden.

**Tabelle 5** – Theoretische Steilheit und Temperaturwerte

Temperatur (°C)	Steilheit (mV)
0	- 54.2
10	- 56.2
20	- 58.2
25	- 59.2
30	- 60.1
40	- 62.1
50	- 64.1

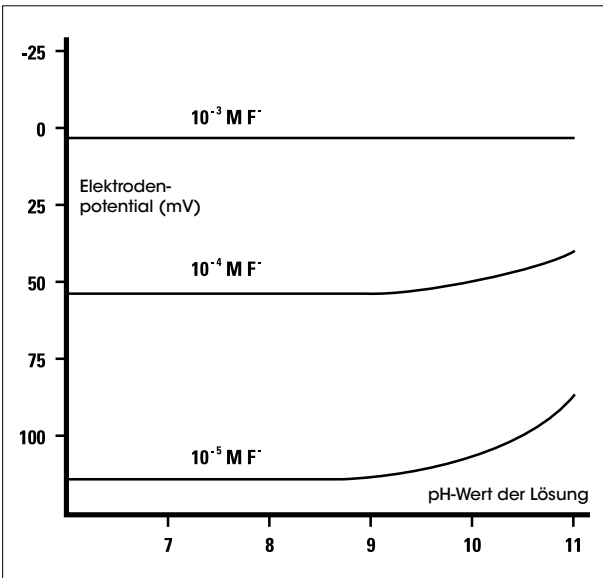
## Störionen

Die meisten Kationen und Anionen stören das Ansprechverhalten der Fluorid-Elektrode auf Fluorid nicht. Anionen, die man häufig zusammen mit Fluorid findet wie z. B.  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  und Azetat, beeinträchtigen die Elektrodenfunktion nicht. Das  $\text{OH}^-$  Ion hingegen beeinträchtigt die Elektrodenfunktion als Störion. Siehe Abschnitt **pH-Effekte**. Einige Anionen wie z. B.  $\text{CO}_3^{2-}$  oder  $\text{PO}_4^{3-}$  machen die Lösung alkalischer und erhöhen dadurch die negative Wirkung des  $\text{OH}^-$ . Doch sie stellen keine direkte Störung der Elektrodenfunktion dar.



## pH-Effekte

In sauren Lösungen mit pH-Werten unter 5 komplexiert Wasserstoff einen Teil des Fluorids in der Lösung und bildet undissoziiertes HF und das Ion  $\text{HF}_2^-$ . **Abbildung 5** zeigt den Anteil freier Fluoridionen in sauren Lösungen. Das Hydroxidion beeinträchtigt das Ansprechverhalten der Elektrode auf Fluorid, wenn der Hydroxidgehalt mehr als ein Zehntel der vorhandenen Fluorid-Konzentration beträgt. Beispiel: Bei pH 7, wenn die Hydroxid-Konzentration  $10^{-7}$  mol/L oder weniger beträgt, stört das Hydroxid die Fluoridmessungen nicht. Bei pH 10 beträgt die Hydroxid-Konzentration  $10^{-4}$  mol/L. Bei einer Fluorid-Konzentration von  $10^{-2}$  mol/L tritt kein Messfehler auf, bei  $10^{-4}$  mol/L Fluorid tritt ein Messfehler von 10% auf und bei  $10^{-5}$  mol/L Fluorid tritt ein beträchtlicher Fehler auf. Siehe **Abbildung 6**. Durch Zugabe von TISAB II- oder III-Lösung zu den Fluoridstandards und Proben wird der pH-Wert auf 5.0 bis 5.5 gepuffert und eine Störung durch Hydroxid oder die Bildung von Wasserstoffkomplexen des Fluorids vermieden. TISAB-Lösung IV stellt den pH-Wert auf etwa 8.5 ein und sollte nicht zur Messung sehr niedriger Konzentrationen verwendet werden.



**Abbildung 6** – Ansprechverhalten in alkalischen Lösungen

## Komplexbildung

Fluoridionen bilden mit Aluminium, Silizium, Eisen (+3) und anderen polyvalenten Kationen sowie mit Wasserstoff Komplexe. Der Grad der Komplexbildung ist abhängig von der Konzentration des Komplexbildners, von der Gesamtkonzentration des Fluorids, vom pH-Wert der Lösung und von der Gesamtionenstärke der Lösung.

TISAB II-Lösung und III enthalten das Reagenz CDTA, das vorzugsweise das Aluminium oder Eisen der Probe komplexiert. In einer 1 mg/L fluoridhaltigen Probe komplexiert TISAB II- oder III-Lösung etwa 5 mg/L Aluminium oder Eisen. Höhere Aluminium- oder Eisengehalte können mithilfe von TISAB-Lösung IV komplexiert werden.

## Theorie der Funktion

Die Fluorid-Elektrode besteht aus einem Membrankonus, der mit einem Epoxidschiff verbunden ist. Wenn der Membrankonus Kontakt mit einer fluoridhaltigen Lösung hat, baut sich über die Membran ein Elektrodenpotential auf. Dieses Potential ist abhängig von der Konzentration der freien Fluoridionen 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 Fluoridionen 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 = Fluorid-Ionenaktivität in der Lösung

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

Der Gehalt der Fluoridionen  $A$  ist die Aktivität oder „effektive Konzentration“ der freien Fluoridionen in der Lösung. Die Fluoridionenaktivität ist mit der Konzentration  $C_f$  der freien Fluoridionen über den Aktivitätskoeffizienten  $\gamma_f$  verknüpft.

$$A = \gamma_f \cdot C_f$$

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  $i$

$\sum$  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. TISAB-Lösung (total ionic strength adjustment buffer) wird allen Fluoridstandards und Proben zugegeben, damit die Ionenstärke hoch ist, Fluoridkomplexe zerstört werden und der pH-Wert der Lösung korrekt ist.

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, bei der Kalibrierung den pH-Bereich der Probe zu übernehmen 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. Entsprechende 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, TISAB-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 **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. Bei viskosen Proben kann die Analytzugabe möglicherweise das Problem lösen. 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** über die korrekte Elektrolytlösung.
- Das Schliffdiaphragma ist trocken – Drücken Sie die Elektrodenkopf nach unten, bis einige Tropfen der Elektrolytlösung aus der Elektrode austreten.
- Elektrode ist verstopft oder verschmutzt – Reinigung gemäss Anleitung im Abschnitt **Pflege der Elektrode**.
- Standards sind verunreinigt oder falsch hergestellt– Frische Standardlösungen herstellen. Siehe Abschnitt **Hinweise zur Messung** und **Analyseverfahren**.
- TISAB-Lösung nicht zugegeben oder falsche TISAB-Lösung zugegeben – Allen Standards und Proben muss TISAB-Lösung zugegeben werden. Informationen über TISAB-Lösungen 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

<b>Teil</b>	<b>Bestellnr.</b>
Fluorid-Kombinationselektrode mit BNC-Stecker perfectION™ comb F:	<b>51344715</b>
Fluorid-Kombinationselektrode mit Lemo-Stecker perfectION™ comb F Lemo:	<b>51344815</b>
Ion Electrolyte A:	<b>51344750</b>
Fluorid Standardlösung 1000 mg/L:	<b>51344775</b>
TISAB II-Lösung mit CDTA:	<b>51344765</b>
TISAB III-Lösung Konzentrat mit CDTA:	<b>51344766</b>
Schliffadapter:	<b>00022986</b>





## 8. Elektrodenpezifikationen

### Membrantyp

Festkörper

### Konzentrationsbereich

$10^{-6}$  mol/L bis gesättigt

0.02 mg/L bis gesättigt

### pH-Bereich

pH 5 bis 7 bei  $10^{-6}$  mol/L (0.02 mg/L  $F^{-}$ )

### Temperaturbereich

0 bis 80 °C Dauerbetrieb,

80 bis 100 °C gelegentliche Verwendung

### Membranwiderstand

150 bis 200 k $\Omega$

### Reproduzierbarkeit

$\pm 2\%$

### 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](http://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](http://www.mt.com)

Subject to technical changes

©04/2011 Mettler-Toledo AG

Printed in Switzerland 1001/2.12

ME-51710846