

**perfectION™**

**Blei-Kombinationselektrode**

Erfolgreiche Ionenmessung



**METTLER TOLEDO**

## Inhalt

<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2. Erforderliche Geräte und Ausrüstung</b>	<b>3</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>8</b>
Hinweise zur Messung	<b>8</b>
Lagerung und Pflege der Elektrode	<b>10</b>
Serielle Verdünnung	<b>12</b>
<b>4. Analyseverfahren</b>	<b>13</b>
Direktmessung	<b>15</b>
Direktmessung für kleine Volumina	<b>19</b>
Messung bei niedrigen Konzentrationen	<b>22</b>
Standardaddition	<b>24</b>
Blei-Titration	<b>31</b>
<b>5. Elektrodenmerkmale</b>	<b>34</b>
Ansprechzeit	<b>34</b>
Nachweisgrenzen	<b>34</b>
Reproduzierbarkeit	<b>34</b>
Temperatureffekte	<b>34</b>
Störionen	<b>35</b>
Komplexbildung	<b>36</b>
pH-Effekte	<b>36</b>
Theorie der Funktion	<b>37</b>
<b>6. Fehlersuche und -beseitigung</b>	<b>39</b>
Checkliste für Fehlersuche	<b>41</b>
<b>7. Bestellinformationen</b>	<b>43</b>
<b>8. Elektrodenspezifikationen</b>	<b>45</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 Blei-Elektrode (ISE). Ausserdem finden Sie in diesem Handbuch Abschnitte zu allgemeinem Analyseverfahren, Elektrodenmerkmalen sowie einen Theorieteil.

Blei-Elektroden messen freie Bleiionen in wässrigen Lösungen schnell, einfach, genau und ökonomisch.

### **perfectION™ Blei-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™ Blei-Kombinationselektrode (ISE) ist mit einem BNC-Stecker (P/N 51344730) und für METTLER TOLEDO Titratoren mit einem Lemo-Stecker (P/N 51344830) lieferbar.



## 2. Erforderliche Geräte und Ausrüstung

1. Ein METTLER TOLEDO Ionengerät, 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 Ionengerät mit BNC-Anschluss eingesetzt werden.

2. perfectION™ ionenselektive Blei-Kombinationselektrode
3. Rührer
4. Messkolben, Messzylinder, Bechergläser und Pipetten. Für Analysen von niedrigen Blei-Konzentrationen sind Laborgeschlässe aus Kunststoff erforderlich.
5. Destilliertes oder deionisiertes Wasser
6. Referenzelektrolyt Lösung Ion Electrolyte B (P/N 51344751)
7. Blei Standardlösung 1000 mg/L (P/N 51344780)
8. Methanol-Formaldehyd: Die Methanol-Formaldehyd-Lösung vermindert die Löslichkeit und verzögert die Oxidation der sensitiven Membran der Elektrode. Geben Sie die Methanol-Formaldehyd-Lösung allen Proben und Standards im Verhältnis 1:1 zu.

**Hinweise zur Herstellung:**

*Methanol-Formaldehyd-Lösung – 3 Tropfen 37% Formaldehyd in 1 Liter Methanol geben.*

9. Blei ISA (ionic strength adjustor) stellt in Proben und Standards eine konstante Ionenstärke her.

**Hinweise zur Herstellung:**

*5 mol/L NaClO<sub>4</sub> – 80.25 g NaClO<sub>4</sub> • H<sub>2</sub>O in einen 100 mL Messkolben geben. 50 mL destilliertes Wasser zugeben und die Lösung mischen, bis die Feststoffe gelöst sind. Mit destilliertem Wasser auf Volumen auffüllen und die Lösung gut mischen.*

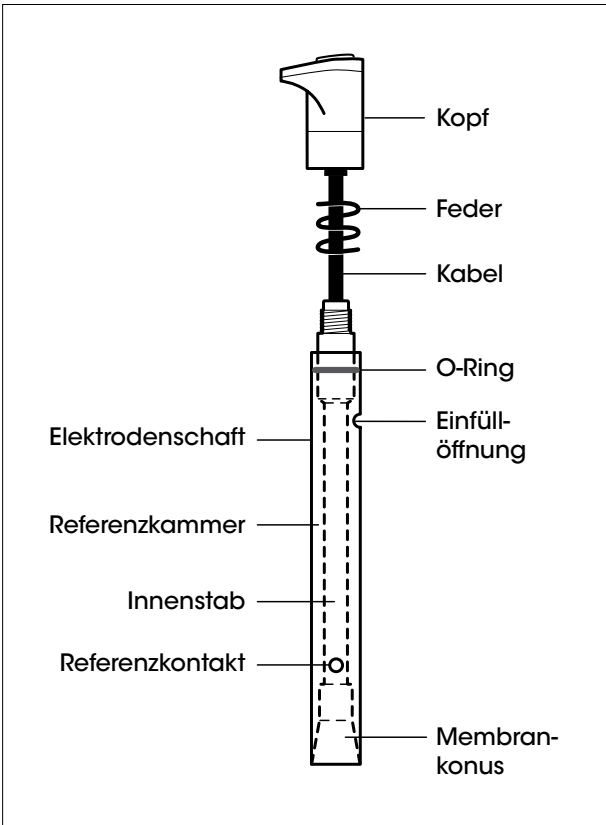
### 3. Einrichten der Elektrode und Messungen

#### 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 B.

1. Bringen Sie den Deckel mit der Einfüllspitze an der Flasche der Referenzelektrolyt Lösung Ion Electrolyte B 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™ Blei-Kombinationselektrode

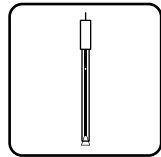


## Überprüfung der Elektrodenfunktion (Steilheit)

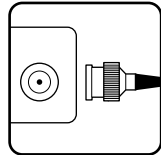
Diese allgemeine Anleitung für die Überprüfung der Elektrodenfunktion gilt für die meisten Messgeräte.

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.

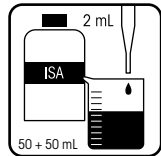
- 
1. Wenn die Elektrode in trockenem Zustand gelagert wurde, die Elektrode gemäss Abschnitt **Elektrodenvorbereitung** vorbereiten.



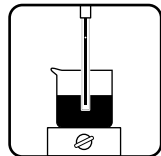
- 
2. Schliessen Sie die Elektrode an ein Messgerät an, das über einen mV-Modus verfügt. Schalten Sie das Messgerät in den mV-Modus.



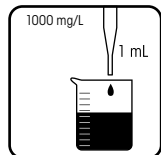
- 
3. Geben Sie 50 mL destilliertes Wasser, 50 mL der Methanol-Formaldehyd-Lösung und 2 mL ISA-Lösung in ein 150 mL Becherglas. Die Lösung gut rühren.



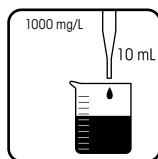
- 
4. Die Elektrode mit destilliertem Wasser abspülen und in die Lösung stellen, die in Schritt 3 hergestellt wurde.



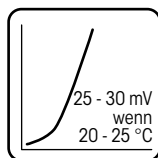
- 
5. Verwenden Sie entweder eine 0.1 mol/L oder eine 1000 mg/L Blei Standardlösung. Pipetieren Sie 1 mL dieser Standardlösung in das Becherglas und rühren Sie die Lösung gut. Das Elektrodenpotential in Millivolt notieren, sobald die Messung stabil ist.



- 
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 25 bis 30 mV betragen. Liegt das Millivolt-Potential nicht in diesen Bereich, im Abschnitt **Fehlersuche und -beseitigung** nachschlagen.



## Probenanforderungen

Der Epoxidschicht der Blei-Elektrode wird durch wässrige Lösungen nicht angegriffen. Die Elektrode kann zwischendurch in Lösungen verwendet werden, die Methanol, Benzol oder Azeton enthalten.

Proben und Standardlösungen sollten die gleiche Temperatur haben. Bei einer Konzentration von  $10^{-3}$  mol/L Blei bewirkt ein Temperaturunterschied von 1 °C einen Messfehler von ca. 2%. Die Temperatur der Lösung muss unter 50 °C liegen.

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

## Hinweise zur Messung

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

**Tabelle 1** – Umrechnungsfaktoren für Blei-Konzentrationsseinheiten

mol/L	mg/L Blei ( $\text{Pb}^{2+}$ )
1.0	207200
$10^{-1}$	20720
$10^{-2}$	2072
$4.83 \times 10^{-3}$	1000
$10^{-3}$	207.2
$10^{-4}$	20.72
$4,83 \times 10^{-6}$	1

- 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.
- Immer die Methanol-Formaldehyd-Lösung verwenden, wenn dies empfohlen wird.

- 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.
- Konzentrierte Proben (mehr als  $10^{-1}$  mol/L Blei) sollten vor der Messung verdünnt werden.
- Verifizieren Sie die Kalibrierung der Elektrode nach jeweils zwei Stunden, indem Sie diese in einen frischen Teil des Kalibrierungsstandards mit der niedrigsten 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 stellen. Der Aufbewahrungslösung keine ISA-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  $10^{-5}$  mol/L Blei 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 Elektrodenschaft nach unten schieben.
3. Halten Sie den Elektrodenschaft und schieben Sie den Innenstab behutsam durch den Schaft. Schieben Sie den Schaft am Elektrodenschaft 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 Elektrodenschaft mit einem Tropfen Elektrolytlösung. Halten Sie das Elektrodenschaft 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 Blei 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:** 1000 mL einer 100 mg/L Blei Standardlösung aus einer 20720 mg/L Blei Standardlösung herstellen:

$C_1$  = 20720 mg/L Blei

$V_1$  = Unbekannt

$C_2$  = 100 mg/L Blei

$V_2$  = 1000 mL

$20720 \text{ mg/L} * V_1 = 100 \text{ mg/L} * 1000 \text{ mL}$

$V_1 = (100 \text{ mg/L} * 1000 \text{ mL}) / 20720 \text{ mg/L} = 4.8 \text{ mL}$

## 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 1 mg/L oder  $5 \times 10^{-6}$  mol/L Blei beträgt. Hierfür wird mindestens eine 3-Punkt Kalibrierung empfohlen, weil sich die Elektrode in diesem Konzentrationsbereich nicht-linear verhält. Für die Herstellung von Kalibrierstandards für niedrige Konzentrationen müssen bestimmte Bedingungen eingehalten werden.

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

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

**Titrationen** sind quantitative analytische Verfahren zur Messung der Konzentration einer Komponente, wobei ein Reagenz (Titriermittel), das mit der Probenkomponente reagiert, inkrementweise zugegeben wird. Für die Äquivalenzpunkt titration können sensitive Elektroden verwendet werden. Ionenselektive Elektroden eignen sich zur Äquivalenzpunkt titration, da sie von der Farbe der Probe oder Trübungen nicht beeinflusst werden. Titrations sind etwa 10-mal genauer als Direktmessungen.



	Direkt	Direkt für kleine Volumen	Niedrige Konzentrationen	Standard-addition	Titration
[Pb <sup>+2</sup> ] < 1.0 mg/L			✓		
[Pb <sup>+2</sup> ] > 1.0 mg/L	✓	✓		✓	✓
Grössere Genauigkeit					✓
Gelegentliche Proben				✓	
Kleines Probenvolumen		✓			
Grosse Probenanzahl	✓		✓	✓	
Reduzierung Chemikalienverbrauch		✓			
Feldmessung		✓			
Ionenstärke grösser als 0.1 mol/L				✓	
Komplizierter Hintergrund					✓

# Direktmessung

## Typische Kalibrierkurve bei der Direktmessung

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

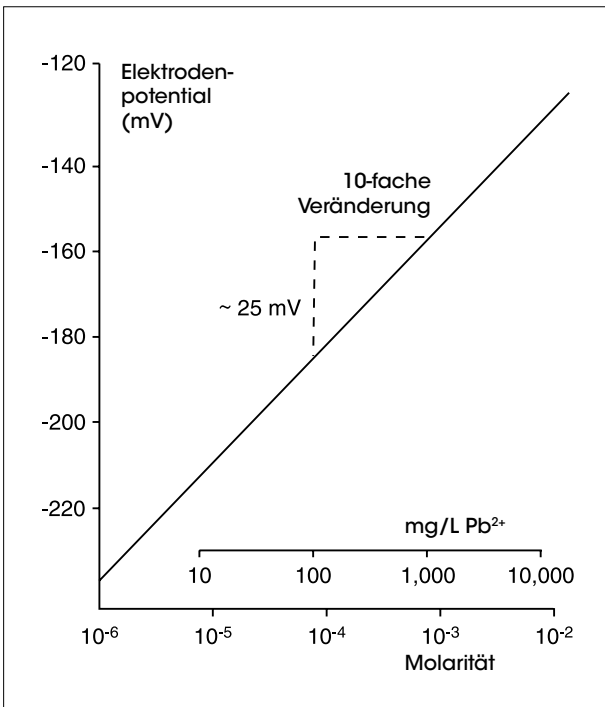


Abbildung 2 – Typische Direktkalibrierkurve

## Direktmessung – Überblick

Die folgenden direkten Messverfahren werden für Proben mit mittleren bis hohen Konzentrationen empfohlen. Die Proben müssen im linearen Bereich der Elektrode liegen – grösser als 1 mg/L oder  $5 \times 10^{-6}$  mol/L Blei. Für die Kalibrierung genügen zwei Punkte, es können jedoch auch mehr Punkte verwendet werden. Wenn ein Ionenmeter verwendet wird, können die Probenkonzentrationen direkt am Messgerät abgelesen werden. Wird ein mV-Messgerät benutzt, kann auf halblogarithmischem Millimeterpapier eine Kalibrierkurve erstellt werden, oder es kann mithilfe eines Tabellenkalkulations- oder Grafikprogramms eine lineare Regression (gegen logarithmische Konzentrationswerte) durchgeführt werden.

### Hinweise zur Kalibrierung

- Die Konzentrationen der Standardlösungen sollten am oberen und unteren Ende des erwarteten Probenkonzentrationsbereichs liegen.
- Immer 2 mL ISA-Lösung und 50 mL der Methanol-Formaldehyd-Lösung pro 50 mL Standard- oder Probe zugeben.
- Stellen Sie für Proben mit einer Ionenstärke von 0.1 mol/L oder höher Standards mit einer ähnlichen Zusammensetzung wie die der Proben her oder verwenden Sie für die Probenmessung das Verfahren der **Standardaddition**.
- Messen Sie bei der Kalibrierung zuerst den Standard mit der niedrigsten Konzentration und gehen Sie dann schrittweise zur höchsten Konzentration.

### Vorbereitung der Direktmessung

1. Bereiten Sie die Elektrode gemäss Abschnitt **Elektroden-vorbereitung** 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 50 mL der Standardlösung der geringeren Konzentration, 50 mL der Methanol-Formaldehyd-Lösung 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 50 mL der Standardlösung der höheren Konzentration, 50 mL der Methanol-Formaldehyd-Lösung und 2 mL der ISA-Lösung in ein zweites 150 mL Becherglas und rühren Sie die Lösung gut.
4. Die Elektrode mit destilliertem Wasser abspülen, trockentupfen und in das Becherglas mit der Standardlösung der höheren Konzentration stellen. Warten Sie, bis sich die Messung stabilisiert hat und beendet ist.
5. Notieren Sie den Wert der erhaltenen Steilheit. Wenn die Temperatur der Standards zwischen 20 und 25 °C liegt, sollte die Steilheit 25 bis 30 mV betragen.
6. Geben Sie 50 mL Probe, 50 mL der Methanol-Formaldehyd-Lösung und 2 mL der ISA-Lösung in ein sauberes 150 mL Becherglas und rühren Sie die Lösung gut.
7. Die Elektrode mit destilliertem Wasser abspülen, trockentupfen und in die Probe stellen. Warten Sie, bis sich die Messung stabilisiert hat und beendet ist. Die Konzentration der Probe wird am Messgerät angezeigt.

**Hinweis:** Es können auch andere Lösungsvolumina verwendet werden. Voraussetzung ist, dass das Verhältnis von 50:50:2 zwischen Probe oder Standard, Methanol-Formaldehyd-Lösung und ISA-Lösung beibehalten wird.

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

**Hinweis:** Weitere Informationen finden Sie im Benutzerhandbuch des Messgeräts.

1. Schalten Sie das Messgerät in den mV-Modus.
2. Geben Sie 50 mL der Standardlösung der geringeren Konzentration, 50 mL der Methanol-Formaldehyd-Lösung und 2 mL der ISA-Lösung in ein 150 mL Becherglas und rühren Sie die Lösung gut.
3. Die Elektrode mit destilliertem Wasser abspülen, trockentupfen und in das Becherglas mit der Standardlösung der geringeren Konzentration stellen. Notieren Sie den mV-Wert und die zugehörige Konzentration des Standards, sobald eine stabile Messung angezeigt wird.
4. Geben Sie 50 mL der Standardlösung der höheren Konzentration, 50 mL der Methanol-Formaldehyd-Lösung und 2 mL der ISA-Lösung in ein zweites 150 mL Becherglas und rühren Sie die Lösung gut.
5. Die Elektrode mit destilliertem Wasser abspülen, trockentupfen und in das Becherglas mit der Standardlösung der höheren Konzentration stellen. Notieren Sie den mV-Wert und die zugehörige Konzentration des Standards, sobald eine stabile Messung angezeigt wird.
6. Erstellen Sie auf halblogarithmischem Millimeterpapier eine Kalibrierkurve, indem Sie auf der linearen Achse die Millivolt-Werte und auf der logarithmischen Achse die Konzentrationswerte der Standardlösungen auftragen.
7. Geben Sie 50 mL Probe, 50 mL der Methanol-Formaldehyd-Lösung und 2 mL der ISA-Lösung in ein sauberes 150 mL Becherglas und rühren Sie die Lösung gut.
8. Die Elektrode mit destilliertem Wasser abspülen, trockentupfen und in das Becherglas stellen. Sobald die Messung stabil ist, den mV-Wert notieren.
9. Bestimmen Sie anhand der in Schritt 6 erstellten Kalibrierkurve die unbekannte Konzentration der Probe.

**Hinweis:** Es können auch andere Lösungsvolumina verwendet werden. Voraussetzung ist, dass das Verhältnis von 50:50:2 zwischen Probe oder Standard, Methanol-Formaldehyd-Lösung und ISA-Lösung beibehalten wird.

## Direktmessung für kleine Volumen

Mithilfe des Click & Clear™-Diaphragmas ist diese Elektrode in der Lage, kleine Probenvolumina bis zu einem Minimum von 5 mL zu messen. Hierfür wird ein angepasstes Verfahren zur Direktmessung verwendet. Da dies ein geringeres Lösungsvolumen erfordert, reduziert sich auch der Verbrauch von Blei Standardlösungen und ISA-Lösung. Die Konzentration der Proben muss über 1 mg/L oder  $5 \times 10^{-6}$  mol/L Blei liegen. Für die Kalibrierung genügen zwei Punkte, es können jedoch auch mehr Punkte verwendet werden. Ausserdem wird eine Probenmenge von 25 mL empfohlen. Es können auch kleinere Probenmengen verwendet werden, solange das endgültige Lösungsvolumen ausreicht, um das untere Ende der Elektrode einzutauchen.

### Hinweise zur Kalibrierung

- Die Konzentrationen der Standardlösungen sollten am oberen und unteren Ende des erwarteten Probenkonzentrationsbereichs liegen.
- Zwischen Lösung, Methanol-Formaldehyd-Lösung und ISA-Lösung muss immer ein Verhältnis von 50:50:2 beibehalten werden.
- Stellen Sie für Proben mit einer Ionenstärke von 0.1 mol/L oder höher Standards mit einer ähnlichen Zusammensetzung wie die der Proben her oder verwenden Sie für die Probenmessung das Verfahren der **Standardaddition**.
- Messen Sie bei der Kalibrierung zuerst den Standard mit der niedrigsten Konzentration und gehen Sie dann schrittweise zur höchsten Konzentration.
- Das Volumen der Standards, die zur Kalibrierung verwendet werden, sollte dem Volumen der zu messenden Probe entsprechen.

## Vorbereitung der Direktmessung für kleine Volumina

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

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

**Hinweis:** Weitere Informationen finden Sie im Benutzerhandbuch des Messgeräts.

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

7. Die Elektrode mit destilliertem Wasser abspülen, trockentupfen und in die Probe stellen. Die Konzentration der Probe wird am Messgerät angezeigt.

**Hinweis:** Es können auch andere Lösungsvolumina verwendet werden. Voraussetzung ist, dass das Verhältnis von 50:50:2 zwischen Probe oder Standard, Methanol-Formaldehyd-Lösung und ISA-Lösung beibehalten wird.

### **Direktmessung für kleine Volumen mit einem Messgerät, das über einen Millivolt-Modus verfügt**

**Hinweis:** Weitere Informationen finden Sie im Benutzerhandbuch des Messgeräts.

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



8. Die Elektrode mit destilliertem Wasser abspülen, trockentupfen und in das Becherglas stellen. Sobald die Messung stabil ist, den mV-Wert notieren.
9. Bestimmen Sie anhand der in Schritt 6 erstellten Kalibrierkurve die unbekannte Konzentration der Probe.

**Hinweis:** Es können auch andere Lösungsvolumina verwendet werden. Voraussetzung ist, dass das Verhältnis von 50:50:2 zwischen Probe oder Standard, Methanol-Formaldehyd-Lösung und ISA-Lösung beibehalten wird.

## Messung bei niedrigen Konzentrationen

Dieses Verfahren eignet sich für Lösungen mit einer Blei-Konzentration unter 1 mg/L Blei ( $5 \times 10^{-6}$  mol/L Blei). Falls die Lösung neben einem niedrigen Bleigehalt eine hohe Gesamtionenstärke (grösser als  $10^{-1}$  mol/L) aufweist, sollte eine Kalibrierlösung mit einer ähnlichen Zusammensetzung wie die Probe erstellt werden.

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

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

### Vorbereitung der Messung niedriger Konzentrationen

1. Bereiten Sie die Elektrode gemäss Abschnitt **Elektroden-vorbereitung** vor.
2. Schliessen Sie die Elektrode an das Messgerät an. Schalten Sie das Messgerät in den mV-Modus.

3. Stellen Sie die gering konzentrierte ISA-Lösung her, indem Sie 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 entweder einen 10 mg/L Bleistandard oder einen  $10^{-4}$  mol/L Bleistandard.

Zur Herstellung einer 10 mg/L Standardlösung 10 mL der 1000 mg/L Standardlösung in einen 1 Liter-Messkolben pipettieren. Bis zur Markierung mit destilliertem Wasser auffüllen und die Lösung gründlich mischen.

### **Kalibrierung und Messung niedriger Konzentrationen**

1. Geben Sie 50 mL destilliertes Wasser, 50 mL der Methanol-Formaldehyd-Lösung und 1 mL gering konzentrierte ISA-Lösung in ein 150 mL Becherglas.
2. Die Elektrode mit destilliertem Wasser abspülen, trockentupfen und in das Becherglas stellen. Die Lösung gut rühren.
3. Geben Sie Inkremente des 10 mg/L oder  $10^{-4}$  mol/L Bleistandards, dem gering konzentrierte ISA-Lösung 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. Geben Sie 50 mL Probe, 50 mL der Methanol-Formaldehyd-Lösung und 1 mL gering konzentrierte ISA-Lösung in ein sauberes 150 mL Becherglas. Die Elektrode mit destilliertem Wasser abspülen, trockentupfen und in die Probe stellen.
6. Die Lösung gut rühren. Sobald die Messung stabil ist, den mV-Wert notieren.
7. Bestimmen Sie in der Kalibrierkurve für Messungen bei niedrigen Konzentrationen die Probenkonzentration, die dem gemessenen Potential entspricht.

**Tabelle 2 – Kalibrierkurve für Messungen bei niedrigen Konzentrationen**  
 Zugaben von 10 mg/L oder  $10^{-4}$  mol/L Blei Standardlösung zu 100 mL destil-  
 liertem Wasser und 1 mL gering konzentrierter ISA-Lösung

Schritt	Pipetten- grösse	Zugegebenes Volumen	Konzentration (mg/L)
1	1 mL	1.0 mL	0.20
2	1 mL	1.0 mL	0.39
3	2 mL	2.0 mL	0.77
4	2 mL	2.0 mL	1.13

Schritt	Pipetten- grösse	Zugegebenes Volumen	Konzentration (mol/L)
1	1 mL	0.5 mL	$1.0 \times 10^{-6}$
2	1 mL	0.5 mL	$2.0 \times 10^{-6}$
3	1 mL	1.0 mL	$3.9 \times 10^{-6}$
4	1 mL	1.0 mL	$5.8 \times 10^{-6}$

## Standardaddition

Die Standardaddition ist ein einfaches Verfahren zur Messung von Proben im linearen Bereich der Elektrode (mehr als 0.6 mg/L Blei), 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.
- Vor der Analyse pro 50 mL Probe 2 mL ISA-Lösung und 50 mL der Methanol-Formaldehyd-Lösung zugeben.
- Das Zugabevolumen der Standardlösung sollte nicht mehr als 10% des Probenvolumens betragen. Andernfalls muss der Standardlösung vor der Zugabe ISA-Lösung im Verhältnis 50:1 beigemischt werden. Siehe **Tabelle 3**.

### 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 Blei-Konzentration der Probe nach der Zugabe verdoppelt wird. Gehen Sie entsprechend den Angaben in **Tabelle 3** vor.
4. Bestimmen Sie die Steilheit der Elektrode gemäss dem im Abschnitt **Überprüfung der Elektrodenfunktion (Steilheit)** aufgeführten Verfahren.
5. Spülen Sie die Elektrode mit destilliertem Wasser ab.

**Tabelle 3** – Anleitung für Standardaddition

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

\* Für die meisten Anwendungen das am besten geeignete Volumen

### Standardaddition mit einem Messgerät, das über die Funktion Standardaddition verfügt

**Hinweis:** Weitere Informationen finden Sie im Benutzerhandbuch des Messgeräts.

1. Schalten Sie das Messgerät in die Funktion Standardaddition.
2. Messen Sie 50 mL Probe, 50 mL der Methanol-Formaldehyd-Lösung und 2 mL der ISA-Lösung ab und geben Sie die Lösungen in ein 150 mL 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 Millivolt-Modus. Wenn das Gerät über keinen relativen Millivolt-Modus verfügt, den Millivolt-Modus verwenden.
2. Messen Sie 50 mL Probe, 50 mL der Methanol-Formaldehyd-Lösung und 2 mL der ISA-Lösung ab und geben Sie die Lösungen in ein 150 mL Becherglas. Die Lösung gut rühren.
3. Die Elektrode mit destilliertem Wasser abspülen, trockentupfen und in das Becherglas stellen. Sobald die Messung stabil ist, die 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 5** den Wert  $Q$ , welcher der Potentialänderung  $\Delta E$  entspricht. Um die ursprüngliche Probenkonzentration zu bestimmen,  $Q$  mit der Konzentration der zugegebenen Standardlösung multiplizieren:

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

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

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

$Q$  = Wert aus **Tabelle 5**

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

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

Q = Wert aus **Tabelle 5**

$\Delta E = E_2 - E_1$

S = Steilheit der Elektrode

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

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

### Mithilfe von Excel-Tabellen die Standardaddition für Proben berechnen

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

**Tabelle 4** – Berechnungen der Standardaddition mithilfe von Excel-Kalkulationstabellen

A	B	C
1		Wert eingeben
2	Volumen von Probe und ISA-Lösung (mL)	102
3	Volumen der Zugabe (mL)	10
4	Konzentration der Zugabe	10
5	Volumen der Probe	50
6	Erste mV-Messung	45.3
7	Letzte mV-Messung	63.7
8	Steilheit der Elektrode	28.2
9		
10		Abgeleitete Werte
11	Delta E	=C7 - C6
12	Verhältnis der Lösungsvolumen	=C3/C2
13	Antilog-Term	=10 <sup>^(C11/C8)</sup>
14	Verhältnis Probenvolumen	=C2/C5
15	Q-Term	=C12*C14/(((1+C12)*C13)-1)
16	Berechnete ursprüngliche Konzentration in denselben Einheiten wie die Zugabe	=C15*C4

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

$\Delta E$	Q Konzentrationsverhältnis			
	28.6	29.1	29.6	30.1
<b>5.0</b>	0.3114	0.3170	0.3225	0.3281
<b>5.2</b>	0.2990	0.3044	0.3098	0.3152
<b>5.4</b>	0.2874	0.2927	0.2979	0.3032
<b>5.6</b>	0.2764	0.2816	0.2867	0.2919
<b>5.8</b>	0.2661	0.2712	0.2762	0.2812
<b>6.0</b>	0.2564	0.2614	0.2663	0.2711
<b>6.2</b>	0.2473	0.2521	0.2569	0.2616
<b>6.4</b>	0.2386	0.2433	0.2480	0.2527
<b>6.6</b>	0.2304	0.2350	0.2396	0.2441
<b>6.8</b>	0.2226	0.2271	0.2316	0.2361
<b>7.0</b>	0.2152	0.2196	0.2240	0.2284
<b>7.2</b>	0.2082	0.2125	0.2168	0.2211
<b>7.4</b>	0.2015	0.2058	0.2099	0.2141
<b>7.6</b>	0.1952	0.1993	0.2034	0.2075
<b>7.8</b>	0.1891	0.1932	0.1972	0.2012
<b>8.0</b>	0.1833	0.1873	0.1912	0.1951
<b>8.2</b>	0.1778	0.1817	0.1855	0.1894
<b>8.4</b>	0.1725	0.1763	0.1801	0.1839
<b>8.6</b>	0.1674	0.1712	0.1749	0.1786
<b>8.8</b>	0.1626	0.1662	0.1699	0.1735
<b>9.0</b>	0.1579	0.1615	0.1651	0.1687
<b>9.2</b>	0.1535	0.1570	0.1605	0.1640
<b>9.4</b>	0.1492	0.1527	0.1561	0.1595
<b>9.6</b>	0.1451	0.1485	0.1519	0.1552
<b>9.8</b>	0.1411	0.1445	0.1478	0.1511
<b>10.0</b>	0.1373	0.1406	0.1439	0.1471
<b>10.2</b>	0.1337	0.1369	0.1401	0.1433
<b>10.4</b>	0.1302	0.1333	0.1364	0.1396
<b>10.6</b>	0.1268	0.1298	0.1329	0.1360
<b>10.8</b>	0.1235	0.1265	0.1296	0.1326
<b>11.0</b>	0.1203	0.1233	0.1263	0.1293
<b>11.2</b>	0.1173	0.1202	0.1231	0.1261
<b>11.4</b>	0.1143	0.1172	0.1201	0.1230
<b>11.6</b>	0.1115	0.1143	0.1172	0.1200
<b>11.8</b>	0.1087	0.1115	0.1143	0.1171
<b>12.0</b>	0.1061	0.1088	0.1116	0.1143
<b>12.2</b>	0.1035	0.1062	0.1089	0.1116
<b>12.4</b>	0.1010	0.1037	0.1063	0.1090
<b>12.6</b>	0.0986	0.1012	0.1038	0.1064
<b>12.8</b>	0.0963	0.0988	0.1014	0.1040
<b>13.0</b>	0.0940	0.0965	0.0991	0.1016
<b>13.2</b>	0.0918	0.0943	0.0968	0.0993
<b>13.4</b>	0.0897	0.0922	0.0946	0.0971
<b>13.6</b>	0.0876	0.0901	0.0925	0.0949
<b>13.8</b>	0.0856	0.0880	0.0904	0.0928
<b>14.0</b>	0.0837	0.0860	0.0884	0.0907
<b>14.2</b>	0.0818	0.0841	0.0864	0.0887
<b>14.4</b>	0.0800	0.0823	0.0845	0.0868
<b>14.6</b>	0.0782	0.0804	0.0827	0.0849
<b>14.8</b>	0.0765	0.0787	0.0809	0.0831

<b>ΔE</b>	<b>Q Konzentrationsverhältnis</b>			
	<b>28.6</b>	<b>29.1</b>	<b>29.6</b>	<b>30.1</b>
<b>15.0</b>	0.0748	0.0770	0.0792	0.0813
<b>15.5</b>	0.0708	0.0729	0.0750	0.0771
<b>16.0</b>	0.0671	0.0691	0.0711	0.0732
<b>16.5</b>	0.0636	0.0655	0.0675	0.0695
<b>17.0</b>	0.0603	0.0622	0.0641	0.0660
<b>17.5</b>	0.0573	0.0591	0.0609	0.0627
<b>18.0</b>	0.0544	0.0561	0.0579	0.0597
<b>18.5</b>	0.0517	0.0534	0.0551	0.0568
<b>19.0</b>	0.0491	0.0508	0.0524	0.0541
<b>19.5</b>	0.0468	0.0483	0.0499	0.0515
<b>20.0</b>	0.0445	0.0460	0.0476	0.0491
<b>20.5</b>	0.0424	0.0439	0.0454	0.0469
<b>21.0</b>	0.0404	0.0418	0.0432	0.0447
<b>21.5</b>	0.0385	0.0399	0.0413	0.0427
<b>22.0</b>	0.0367	0.0380	0.0394	0.0407
<b>22.5</b>	0.0350	0.0363	0.0376	0.0389
<b>23.0</b>	0.0334	0.0346	0.0359	0.0372
<b>23.5</b>	0.0318	0.0331	0.0343	0.0355
<b>24.0</b>	0.0304	0.0316	0.0328	0.0340
<b>24.5</b>	0.0290	0.0302	0.0313	0.0325
<b>25.0</b>	0.0277	0.0288	0.0300	0.0311
<b>25.5</b>	0.0265	0.0276	0.0286	0.0297
<b>26.0</b>	0.0253	0.0263	0.0274	0.0285
<b>26.5</b>	0.0242	0.0252	0.0262	0.0273
<b>27.0</b>	0.0231	0.0241	0.0251	0.0261
<b>27.5</b>	0.0221	0.0231	0.0240	0.0250
<b>28.0</b>	0.0211	0.0221	0.0230	0.0239
<b>28.5</b>	0.0202	0.0211	0.0220	0.0229
<b>29.0</b>	0.0193	0.0202	0.0211	0.0220
<b>29.5</b>	0.0185	0.0194	0.0202	0.0211
<b>30.0</b>	0.0177	0.0185	0.0194	0.0202
<b>30.5</b>	0.0170	0.0178	0.0186	0.0194
<b>31.0</b>	0.0162	0.0170	0.0178	0.0186
<b>31.5</b>	0.0155	0.0163	0.0171	0.0178
<b>32.0</b>	0.0149	0.0156	0.0163	0.0171
<b>32.5</b>	0.0143	0.0150	0.0157	0.0164
<b>33.0</b>	0.0137	0.0143	0.0150	0.0157
<b>33.5</b>	0.0131	0.0137	0.0144	0.0151
<b>34.0</b>	0.0125	0.0132	0.0138	0.0145
<b>34.5</b>	0.0120	0.0126	0.0133	0.0139
<b>35.0</b>	0.0115	0.0121	0.0127	0.0134
<b>35.5</b>	0.0110	0.0116	0.0122	0.0128
<b>36.0</b>	0.0106	0.0111	0.0117	0.0123
<b>36.5</b>	0.0101	0.0107	0.0112	0.0118
<b>37.0</b>	0.0097	0.0102	0.0108	0.0114
<b>37.5</b>	0.0093	0.0098	0.0104	0.0109
<b>38.0</b>	0.0089	0.0094	0.0099	0.0105
<b>38.5</b>	0.0086	0.0090	0.0095	0.0101
<b>39.0</b>	0.0082	0.0087	0.0092	0.0097
<b>39.5</b>	0.0079	0.0083	0.0088	0.0093



$\Delta E$	Q Konzentrationsverhältnis			
	28.6	29.1	29.6	30.1
<b>39.0</b>	0.0082	0.0087	0.0092	0.0097
<b>39.5</b>	0.0079	0.0083	0.0088	0.0093
<b>40.0</b>	0.0075	0.0080	0.0085	0.0089
<b>40.5</b>	0.0072	0.0077	0.0081	0.0086
<b>41.0</b>	0.0069	0.0074	0.0078	0.0082
<b>41.5</b>	0.0067	0.0071	0.0075	0.0079
<b>42.0</b>	0.0064	0.0068	0.0072	0.0076
<b>42.5</b>	0.0061	0.0065	0.0069	0.0073
<b>43.0</b>	0.0059	0.0063	0.0066	0.0070
<b>43.5</b>	0.0056	0.0060	0.0064	0.0068
<b>44.0</b>	0.0054	0.0058	0.0061	0.0065
<b>44.5</b>	0.0052	0.0055	0.0059	0.0062
<b>45.0</b>	0.0050	0.0053	0.0057	0.0060
<b>45.5</b>	0.0048	0.0051	0.0054	0.0058
<b>46.0</b>	0.0046	0.0049	0.0052	0.0055
<b>46.5</b>	0.0044	0.0047	0.0050	0.0053
<b>47.0</b>	0.0042	0.0045	0.0048	0.0051
<b>47.5</b>	0.0041	0.0043	0.0046	0.0049
<b>48.0</b>	0.0039	0.0042	0.0044	0.0047
<b>48.5</b>	0.0037	0.0040	0.0043	0.0046
<b>49.0</b>	0.0036	0.0038	0.0041	0.0044
<b>49.5</b>	0.0034	0.0037	0.0040	0.0042
<b>50.0</b>	0.0033	0.0035	0.0038	0.0041
<b>50.5</b>	0.0032	0.0034	0.0036	0.0039
<b>51.0</b>	0.0030	0.0033	0.0035	0.0038
<b>51.5</b>	0.0029	0.0031	0.0034	0.0036
<b>52.0</b>	0.0028	0.0030	0.0032	0.0035
<b>52.5</b>	0.0027	0.0029	0.0031	0.0033
<b>53.0</b>	0.0026	0.0028	0.0030	0.0032
<b>53.5</b>	0.0025	0.0027	0.0029	0.0031
<b>54.0</b>	0.0024	0.0026	0.0028	0.0030
<b>54.5</b>	0.0023	0.0025	0.0027	0.0029
<b>55.0</b>	0.0022	0.0024	0.0026	0.0027
<b>55.5</b>	0.0021	0.0023	0.0025	0.0026
<b>56.0</b>	0.0020	0.0022	0.0024	0.0025
<b>56.5</b>	0.0019	0.0021	0.0023	0.0024
<b>57.0</b>	0.0019	0.0020	0.0022	0.0024
<b>57.5</b>	0.0018	0.0019	0.0021	0.0023
<b>58.0</b>	0.0017	0.0019	0.0020	0.0022
<b>58.5</b>	0.0017	0.0018	0.0019	0.0021
<b>59.0</b>	0.0016	0.0017	0.0019	0.0020
<b>59.5</b>	0.0015	0.0017	0.0018	0.0019
<b>60.0</b>	0.0015	0.0016	0.0017	0.0019

## Blei-Titration

Mit der Blei-Elektrode kann der Äquivalenzpunkt bei EDTA-Titrationen von bleihaltigen Proben ausserordentlich genau bestimmt werden. Bei sorgfältiger Arbeitsweise können Titrationen mit einer Genauigkeit von bis zu  $\pm 0.3\%$  der gesamten Blei-Konzentration der Probe durchgeführt werden.

EDTA komplexiert ausser Blei auch andere Kationen. Störungen durch Erdalkalimetall- oder andere Ionen, deren EDTA-Komplexe nur bei bestimmten pH-Werten stabil sind, können vermieden werden, indem der pH-Wert der Probe vor der Titration auf den vorgeschriebenen Bereich eingestellt wird. In vielen Fällen können andere Störungen durch Wahl eines geeigneten pH-Werts der Probe und Zugabe eines Maskierungsmittels zur Probe eliminiert werden. Eine umfassende Liste dieser Verfahren finden Sie im Handbook of Analytical Chemistry, L. Meites, (ed.) McGraw Hill Book Co., New York, (1. Ausgabe), S. 3-76, 3-225.

### Vorbereitung der Blei-Titration

1. Bereiten Sie die Elektrode gemäss Abschnitt **Elektroden-vorbereitung** vor.
2. Schliessen Sie die Elektrode an den mV-Sensoreingang des Titrators an.
3. Stellen Sie eine 0.01 mol/L EDTA-Stammlösung her, indem Sie 3.772 g  $\text{Na}_4\text{EDTA}$  in einen 1 Liter Messkolben geben. Geben Sie 50 mL der Methanol-Formaldehyd-Lösung hinzu und lösen Sie den Feststoff durch Schwenken des Messkolbens. Bis zur Markierung mit destilliertem Wasser auffüllen und die Lösung gut mischen.

### Blei-Titration

1. Geben Sie 50 mL der Probe und 50 mL der Methanol-Formaldehyd-Lösung in ein 150 mL Becherglas. Stellen Sie die Elektrode in die Probe und rühren Sie die Lösung gut.
2. Führen Sie eine Äquivalenzpunkttitration durch und verwenden Sie hierbei ein EQP-Methodentemplat, das in den Tx Excellence- und G20 Compact-Titratoren gespeichert ist. Der Äquivalenzpunkt einer Titration ist der Punkt mit der grössten Steigung (Wendepunkt). Siehe **Abbildung 3**.
3. Die Konzentration der Probe vor der Verdünnung wird mit folgender Gleichung berechnet:

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

wobei

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

VEQ = Volumen am EQP

c = Nennkonzentration des EDTA-Titriermittels

TITER = Titer des EDTA-Titriermittels

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

m = Volumen der Probe

### Sulfat-Titration

Mit der Blei-Elektrode kann der Äquivalenzpunkt bei Titrations von Sulfationen mit Bleiperchlorat genau bestimmt werden. Dieses Verfahren ist einfacher und weniger zeitaufwändig als eine Sulfatbestimmung mit gravimetrischen oder turbidimetrischen Methoden und bietet doch dieselbe oder eine grössere Genauigkeit bei Lösungen mit einer Verdünnung bis zu  $10^{-4}$  mol/L (10 mg/L) Sulfat.

Folgende Ionen stören die Titration, wenn deren Gehalte (jeweils Mol) folgende Werte übersteigen:

$$\text{NO}_3^- > 50 \times \text{SO}_4^{2-}$$

$$\text{HCO}_3^- > 100 \times \text{SO}_4^{2-} \text{ bei pH 4}$$

$$\text{Cl}^- > 50 \times \text{SO}_4^{2-}$$

Phosphat und Calcium dürfen nicht vorhanden sein

Als Titriermittel wird eine 0.1 mol/L  $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$  Standardlösung verwendet, die auf den erforderlichen Bereich entsprechend der erwarteten Konzentration der Probe verdünnt werden kann. Als Faustregel sollte die Konzentration von Bleiperchlorat etwa zehnmals grösser als die erwartete Sulfat-Konzentration der Probe sein. Das Titriermittel kann mit einer Natriumsulfat-Lösung standardisiert werden.

Vor der Titration werden die Proben mit Isopropanol 1:1 verdünnt.

Die folgende Methode eignet sich für Proben mit einem Sulfationen-gehalt von etwa  $10^{-3}$  mol/L. Bei niedrigeren Sulfat-Konzentrationen sollte das Titriermittel entsprechend verdünnt werden.

1. Stellen Sie als Titriermittel eine 0.01 mol/L  $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$ -Lösung her, indem Sie 100 mL der 0.1 mol/L  $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$  Standardlösung in einen 1 Liter Messkolben geben und bis zur Markierung mit destilliertem Wasser auffüllen.

2. Geben Sie 50 mL der Probe und 50 mL Isopropanol in ein 150 mL Becherglas und säuern Sie die Probe mit 1 mL 1 mol/L  $\text{HClO}_4$  an. Stellen Sie die Elektrode in die Probe und rühren Sie die Lösung gut.
3. Führen Sie eine Äquivalenzpunkttitration durch und verwenden Sie hierbei einEQP-Methodentemplat, das in den Tx Excellence- und G20 Compact-Titratoren gespeichert ist. Der Äquivalenzpunkt einer Titration ist der Punkt mit der grössten Steigung (Wendepunkt). Siehe **Abbildung 3**.
4. Die Konzentration der Probe vor der Verdünnung wird mit folgender Gleichung berechnet:

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

wobei

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

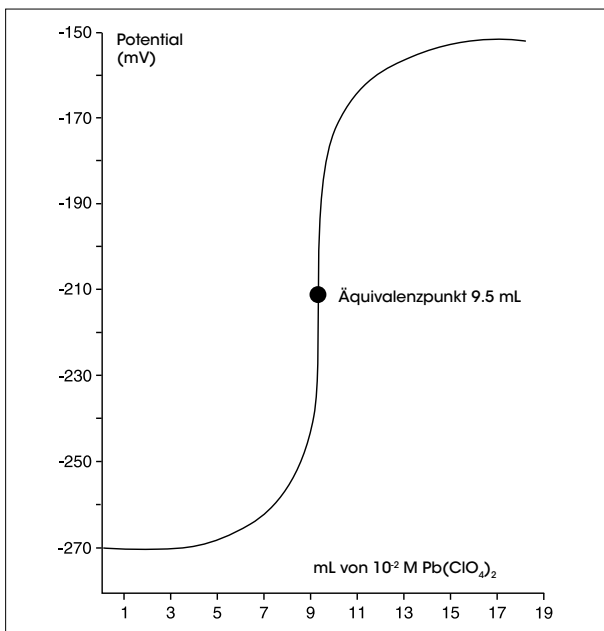
VEQ = Volumen am EQP

c = Nennkonzentration des EDTA-Titriermittels

TITER = Titer des EDTA-Titriermittels

C =  $1/z$ ,  $z=1$  (Äquivalenzzahl des EDTA-Titriermittels)

m = Volumen der Probe



**Abbildung 3** – Typische Sulfat-Titration

## 5. Elektrodenmerkmale

### Ansprechzeit

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

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

### Nachweisgrenzen

In neutralen Lösungen können Blei-Konzentrationen bis zu einer Untergrenze von  $10^{-6}$  mol/L (0.2 mg/L) gemessen werden. Bei Analysen unter  $10^{-5}$  mol/L (0.6 mg/L) muss besonders sorgfältig gearbeitet werden, um Probenkontamination und Adsorption von Bleiionen an den Wänden der Behälter zu vermeiden.

### Reproduzierbarkeit

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

### Temperatureffekte

Da Elektrodenpotentiale durch Temperaturänderungen beeinflusst werden, sollten die Temperaturen der Proben- und Standardlösungen nicht mehr als  $\pm 1$  °C ( $\pm 2$  °F) voneinander abweichen. Bei Konzentrationen im Bereich von  $10^{-3}$  mol/L bewirkt eine Temperaturdifferenz von 1 °C Fehler von mehr als 4%. Das absolute Potential der Referenzelektrode ändert sich wegen der Löslichkeitsgleichgewichte, von denen die Elektrode abhängig ist, langsam mit der Temperatur. Die Steilheit der Elektrode ändert sich ebenfalls in Abhängigkeit der Temperatur. Dies wird durch den Faktor S in der Nernstschen Gleichung ausgedrückt. Die theoretischen Werte der Steilheit bei verschiedenen Temperaturen sind in **Tabelle 6** aufgeführt. Wenn sich die Temperatur ändert, sollten Messgerät und Elektrode neu kalibriert werden.

Die Elektrode kann bei Temperaturen von 0 bis 80 °C eingesetzt werden. Voraussetzung hierfür ist, dass das Temperaturgleichgewicht erreicht wurde. Wenn der Einsatz bei Temperaturen erfolgt, die deutlich von der Zimmertemperatur abweichen, müssen die Kalibrierstandards dieselbe Temperatur wie die Proben haben. Die Elektrode darf nur gelegentlich bei Lösungstemperaturen über 80 °C verwendet werden.

**Table 6** – Theoretische Steilheit und Temperaturwerte

Temperatur (°C)	Steilheit (mV)
0	27.1
10	28.1
20	29.1
25	29.6
30	30.1
40	31.1
50	32.1

Die Referenzelektrolyt Lösung Ion Electrolyte B, die mit der Elektrode geliefert wird, reduziert die Diaphragmapotentiale auf ein Minimum und ermöglicht optimales Temperaturverhalten und optimale Ansprechzeiten.

## Störionen

Die Elektrode spricht weder auf Anionen noch auf die meisten Kationen an. Kupfer-, Quecksilber- und Silberionen vergiften die sensitive Membran der Blei-Elektrode. Sie dürfen in der Probe nicht vorhanden sein. Eisen(III)- und Kadmiumionen beeinflussen die sensitive Membran ebenfalls, wenn die Konzentration der Eisen(III)- oder Kadmiumionen die Konzentration der Bleiionen in der Probe übersteigt. Wenn die Konzentration der Eisen(III)- oder Kadmiumionen niedriger ist als die Konzentration der Bleiionen, treten keine störenden Effekte auf. Eisen(III)-Ionen können eliminiert werden, indem der pH-Wert der Probe mit Natriumhydroxid auf über 4 eingestellt wird.

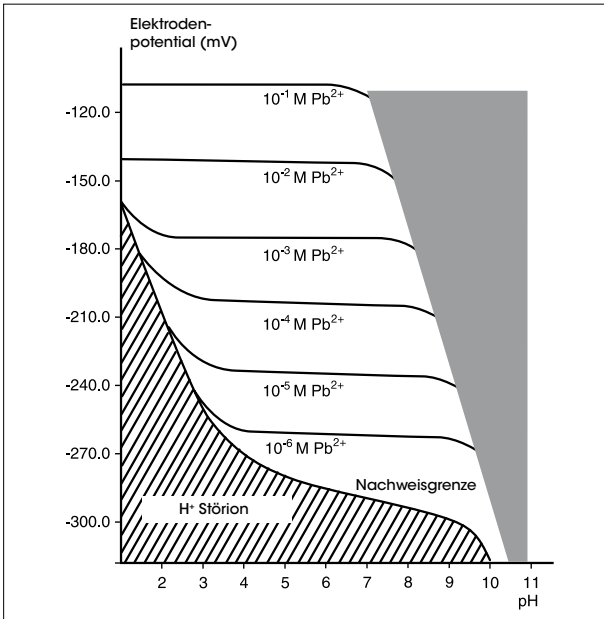
Wenn die Elektrode hohen Störionenkonzentrationen ausgesetzt wird, kann dies Driften und langsames Ansprechverhalten bewirken. Stellen Sie in diesem Fall die normale Leistung der Elektrode durch Polieren der sensitiven Membran wieder her. Entsprechende Informationen finden Sie im Abschnitt **Pflege der Elektrode**.

## Komplexbildung

Bleiionen bilden mit vielen Komponenten Komplexe, z. B. mit Azetat, Zitat, Thiosulfat, Pyrophosphat und Hydroxidionen. Die Elektrode reagiert nicht auf Bleiionen, die an Komplexbildner gebunden sind, sondern nur auf die in der Lösung verbleibenden freien Ionen. In manchen Fällen können Komplexe durch eine entsprechende pH-Einstellung zerstört werden. Siehe **Abbildung 4**. Wenn die Gehalte der Komplexbildner bekannt sind, kann die Gesamtkonzentration gemessen werden, indem Standards mit derselben Zusammensetzung verwendet werden. Bei einem sehr grossen Überschuss an Komplexbildnern kann die gesamte Blei-Konzentration mit dem Verfahren der **Standardaddition** gemessen werden.

## pH-Effekte

Die Reaktion der Elektrode auf Bleiionen in Lösungen mit verschiedenen pH-Werten ist in **Abbildung 4** dargestellt. Die Elektrode kann innerhalb eines grossen pH-Bereichs eingesetzt werden, doch stören Wasserstoffionen die Messung niedriger Blei-Konzentrationen. Die Grenze des schattierten Bereichs links in **Abbildung 4** stellt den pH-Wert dar, bei dem Messungen niedriger Blei-Konzentrationen gerade noch ohne Störung durch Wasserstoffionen durchgeführt werden können.



**Abbildung 4** – Verhalten des Elektrodenpotentials gegen den pH-Wert der Lösung in reinen  $Pb(ClO_4)_2$ -Lösungen bei 25 °C

## Theorie der Funktion

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

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

E = gemessenes Elektrodenpotential

E<sub>0</sub> = Referenzpotential (eine Konstante)

A = Blei-Ionenaktivität in der Lösung

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

S =  $(2,3 R T) / nF$

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

Der Gehalt der Bleiionen A ist die Aktivität oder „effektive Konzentration“ der freien Bleiionen in der Lösung. Die Blei-Ionenaktivität ist mit der Konzentration C<sub>f</sub> der freien Bleiionen über den Aktivitätskoeffizienten  $\gamma$  verknüpft.

$$A = \gamma \cdot C_f$$

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

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

C<sub>i</sub> = Konzentration von Ion i

Z<sub>i</sub> = Ladung von Ion i

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



Wenn die Ionenstärke hoch und bezüglich der Konzentration des gemessenen Ions konstant ist, ist der Aktivitätskoeffizient konstant und die Aktivität ist direkt proportional zur Konzentration. Bei allen Blei Standardlösungen und Proben wird eine ISA-Lösung zugegeben, damit die Ionenstärke hoch und für die unterschiedlichen Blei-Konzentrationen konstant ist. Für Blei wird als ISA-Lösung 5 mol/L  $\text{NaClO}_4$  empfohlen. Es können auch andere Lösungen verwendet werden, wenn diese keine Ionen enthalten, die das Ansprechverhalten der Elektrode auf Blei beeinträchtigen.

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

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

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

## 6. Fehlersuche und -beseitigung

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

### Messgerät/Titrator

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

### Elektrode

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

## Probe/Anwendung

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

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

## Analyseverfahren

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

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

## Checkliste für Fehlersuche

- Keine Referenzelektrolyt Lösung eingefüllt – Füllen Sie die Elektrode bis zur Einfüllöffnung mit Elektrolytlösung auf. Informationen hierzu finden Sie im Abschnitt **Elektrodevorbereitung**.
- Falsche Referenzelektrolyt Lösung verwendet – Informieren Sie sich im Abschnitt **Elektrodevorbereitung** 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**.
- Sensitive Membran ist verschmutzt oder verätzt – Reinigung gemäss Anleitung im Abschnitt **Pflege der Elektrode**.
- Standards sind verunreinigt oder falsch hergestellt– Frische Standardlösungen herstellen. Siehe Abschnitt **Serielle Verdünnung, Hinweise zur Messung** und **Analyseverfahren**.
- ISA-Lösung nicht zugegeben oder falsche ISA-Lösung zugegeben – Allen Standards und Proben muss ISA-Lösung zugegeben werden. Informationen über ISA-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. Bestellinformation

<b>Teil</b>	<b>Bestellnr.</b>
Blei-Kombinationselektrode mit BNC-Stecker perfectION™ comb Pb <sup>2+</sup> :	<b>51344730</b>
Blei-Kombinationselektrode mit Lemo-Stecker perfectION™ comb Pb <sup>2+</sup> Lemo:	<b>51344830</b>
Ion Electrolyte B:	<b>51344751</b>
Blei Standardlösung 1000 mg/L:	<b>51344780</b>
Schliffadapter:	<b>00022986</b>



## 8. Elektrodenpezifikationen

### Membrantyp

Festkörper

### Konzentrationsbereich

10<sup>-6</sup> mol/L bis 0.1 mol/L  
0.2 mg/L bis 20.700 mg/L

### pH-Bereich

pH 4 bis 7

### Temperaturbereich

0 bis 80 °C Dauerbetrieb

### Membranwiderstand

Weniger als 1 MΩ

### Reproduzierbarkeit

± 4%

### Mindestmenge Probe

5 mL in einem 50 mL Becherglas

### Dimensionen

Schaftlänge:	110 mm
Schaftdurchmesser:	13 mm
Kopfdurchmesser	16 mm
Kabellänge:	1.2 m





**[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-51710848