

perfectION™

Kupfer(II)-Kombinationselektrode

Erfolgreiche Ionenmessung



METTLER TOLEDO

Inhalt

1. Einleitung	1
2. Erforderliche Geräte und Ausrüstung	3
3. Einrichten der Elektrode und Messungen	4
Elektrodenvorbereitung	4
Überprüfung der Elektrodenfunktion (Steilheit)	6
Probenanforderungen	7
Hinweise zur Messung	8
Lagerung und Pflege der Elektrode	10
Serielle Verdünnung	13
4. Analyseverfahren	14
Direktmessung	16
Direktmessung für kleine Volumina	20
Messung bei niedrigen Konzentrationen	23
Standardaddition	25
Kupfer(II)-Titration	32
5. Elektrodenmerkmale	36
Ansprechzeit	36
Reproduzierbarkeit	37
Nachweisgrenzen	37
Temperatureffekte	37
Störungen	38
pH-Effekte	40
Komplexbildung und Ausfällung	41
Theorie der Funktion	41
6. Fehlersuche und -beseitigung	44
Checkliste für Fehlersuche	46
7. Bestellinformationen	47
8. Elektrodenspezifikationen	49

Einführung

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

Kupfer(II)-Elektroden messen freie Kupfer(II)-Ionen in wässrigen Lösungen schnell, einfach, genau und ökonomisch.

perfectION™ Kupfer(II)-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™ Kupfer(II)-Kombinationselektrode (ISE) ist mit einem BNC-Stecker (P/N 51344712) und für METTLER TOLEDO Titratoren mit einem Lemo-Stecker (P/N 51344812) 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 Kupfer(II)-Kombinationselektrode
3. Rührer
4. Messkolben, Messzylinder, Bechergläser und Pipetten.
Für die Bestimmung niedriger Kupfer(II)-Konzentrationen sind Laborgefäße aus Kunststoff erforderlich.
5. Destilliertes oder deionisiertes Wasser
6. Referenzelektrolyt Lösung Ion Electrolyte D (P/N 51344753)
7. Kupfer(II) Standardlösung 1000 mg/L (P/N 51344774)
8. ISA-Lösung (ionic strength adjustor) (ISA solid state ISE P/N 51344760) stellt bei Proben und Standards eine konstante Ionenstärke ein.

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 D.

1. Bringen Sie den Deckel mit der Einfüllspitze an der Flasche der Referenzelektrolyt Lösung Ion Electrolyte D 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.

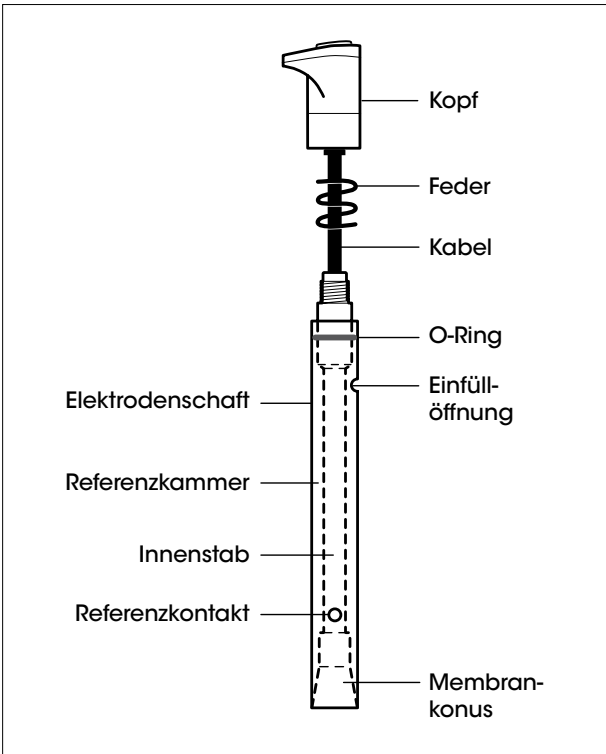


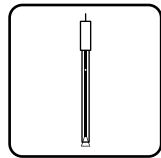
Abbildung 1 – perfectION™ Kupfer(II)-Kombinationselektrode

Überprüfung der Elektrodenfunktion (Steilheit)

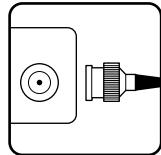
Diese allgemeine Anleitung für die Überprüfung der Elektrodenfunktion gilt für die meisten Messgeräte.

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

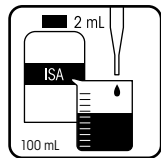
-
1. Wenn die Elektrode in trockenem Zustand gelagert wurde, die Elektrode gemäss Abschnitt **Elektrodenvorbereitung** vorbereiten.



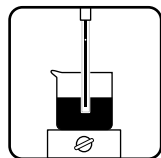
-
2. Schliessen Sie die Elektrode an ein Messgerät an, das über einen mV-Modus verfügt. Schalten Sie das Messgerät in den mV-Modus.



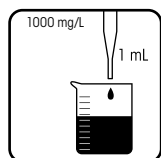
-
3. Geben Sie 100 mL destilliertes Wasser und 2 mL ISA-Lösung in ein 150 mL Becherglas. Die Lösung gut rühren.



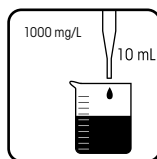
-
4. Die Elektrode mit destilliertem Wasser abspülen und in die Lösung stellen, die in Schritt 3 hergestellt wurde.



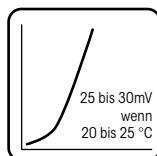
-
5. Verwenden sie entweder eine 0.1 mol/L oder eine 1000 mg/L Kupfer(II) Standardlösung. Pipettieren Sie 1 mL dieser Standardlösung in das Becherglas und rühren Sie die Lösung gut. Das Elektrodenpotential in Millivolt notieren, sobald die Messung stabil ist.



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



Probenanforderungen

Der Epoxidschicht der Kupfer(II)-Elektrode wird durch wässrige 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. Bei einer Konzentration von 10^{-3} mol/L Kupfer(II) bewirkt ein Temperaturunterschied von 1 °C einen Fehler von ca. 2%. Die Temperatur der Lösung muss unter 80 °C liegen.

Um das Ausfällen von $\text{Cu}(\text{OH})_2$ zu vermeiden, muss der pH-Wert von Kupfer(II)-Proben unter 6 liegen. Säuern Sie Proben bei Bedarf mit 1 mol/L HNO_3 an. Informieren Sie sich im Abschnitt **pH-Effekte** über den optimalen pH-Arbeitsbereich Ihrer Probe.

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

Hinweise zur Messung

Kupfer(II)-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 Kupfer(II)-Konzentrationseinheiten

mol/L	mg/L
1.0	63550
10^{-1}	6355
1.57×10^{-2}	1000
10^{-2}	635.5
10^{-3}	63.55
10^{-4}	6.355
1.57×10^{-5}	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.
- 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 Kupfer(II)) 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 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 leeren und den Membrankonus anschliessend mit destilliertem Wasser gut abspülen. Entfernen Sie jegliches Wasser aus der Elektrode und füllen Sie diese wieder mit frischer Elektrolytlösung auf. Drücken Sie den Elektrodenkopf nach unten, bis einige Tropfen der Elektrolytlösung aus der Elektrode austreten, und füllen Sie die Elektrode dann bis zur Einfüllöffnung mit Elektrolytlösung auf.
- Beginnen Sie die Kalibrierung oder Messung mit der Standardlösung oder Probe der niedrigsten Konzentration.

Lagerung und Pflege der Elektrode

Lagerung und Aufbewahrung der Elektrode

Zur Aufbewahrung zwischen Messungen und zur Aufbewahrung von bis zu einer Woche die Elektrode in eine 4 mol/L Kaliumchlorid-Lösung mit Kupfer(II) stellen. Die Kupfer(II)-Konzentration dieser Lösung sollte etwa derjenigen des am niedrigsten konzentrierten Kupfer(II)-Kalibrierstandards entsprechen. 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 Elektrode 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 sensitive 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.
6. 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 Kupfer(II) 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 Kupfer(II) 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 Kupfer(II) Standardlösung aus einer 6355 mg/L Kupfer(II) Standardlösung herstellen:

C_1 = 6355 mg/L

V_1 = Unbekannt

C_2 = 100 mg/L

V_2 = 1000 mL

$6355 \text{ mg/L} * V_1 = 100 \text{ mg/L} * 1000 \text{ mL}$

$V_1 = (100 \text{ mg/L} * 1000 \text{ mL}) / 6355 \text{ mg/L} = 15.7 \text{ mL}$

4. Analyseverfahren

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

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

Die **Messung bei niedrigen Konzentrationen** ist ähnlich wie die Direktmessung. Dieses Verfahren wird für Proben empfohlen, deren erwartete Konzentration weniger als 0.6 mg/L oder 10^{-5} mol/L Kupfer(II) beträgt. Hierfür wird mindestens eine 3-Punkt Kalibrierung empfohlen, weil sich die Elektrode in diesem Konzentrationsbereich nicht-linear verhält. Für die Herstellung von Kalibrierstandards für niedrige Konzentrationen müssen bestimmte Bedingungen eingehalten werden.

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

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

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

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

Die Indikator-titration eignet sich zur Messung von Ionenarten, für die keine ionenspezifischen Elektroden verfügbar sind. Bei diesem Verfahren messen die Elektroden ein Reagenz, das der Probe vor der Titration zugegeben wurde. Die Kupfer(II)-Elektrode kann für Indikator-titrations vieler unterschiedlicher Metallionen verwendet werden.

	Direkt	Direkt für kleine Volumen	Niedrige Konzentrationen	Standard-addition	Titration
[Cu ⁺²] < 0.6 mg/L			✓		
[Cu ⁺²] > 0.6 mg/L	✓			✓	✓
[Cu ⁺²] > 1.0 mg/L		✓			
Grössere Genauigkeit					✓
Gelegentliche Proben				✓	
Kleines Probenvolumen		✓		✓	
Grosse Probenanzahl	✓		✓	✓	
Reduzierung Chemikalienverbrauch		✓			
Feldmessung	✓				
Ionenstärke grösser als 0.1 mol/L	✓			✓	
Analyse anderer Metalle					✓ (Indikator-titration)

Direktmessung

Typische Kalibrierkurve bei der Direktmessung

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

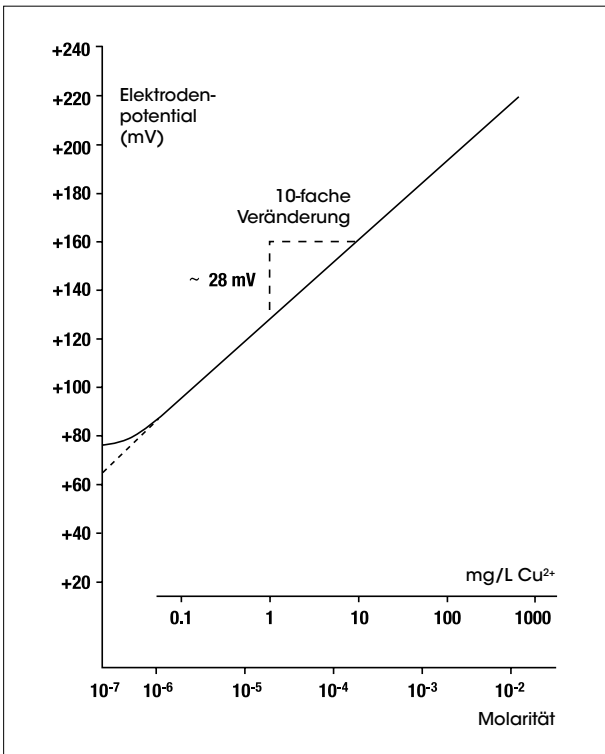


Abbildung 2 – Typische Direktkalibrierkurve

Direktmessung – Überblick

Die folgenden direkten Messverfahren werden für Proben mit mittleren bis hohen Konzentrationen empfohlen. Die Proben müssen im linearen Bereich der Elektrode liegen – grösser als 0.6 mg/L oder 10^{-5} mol/L Kupfer(II). Für die Kalibrierung genügen zwei Punkte, es können jedoch auch mehr Punkte verwendet werden. Wenn ein Ionenmeter verwendet wird, können die Probenkonzentrationen direkt am Messgerät abgelesen werden. Wird ein mV-Messgerät benutzt, kann auf halblogarithmischem Millimeterpapier eine Kalibrierkurve erstellt werden, oder es kann mithilfe eines Tabellenkalkulations- oder Grafikprogramms eine lineare Regression (gegen logarithmische Konzentrationswerte) durchgeführt werden.

Hinweise zur Kalibrierung

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

Vorbereitung der Direktmessung

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

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

Hinweis: Weitere Informationen finden Sie im Benutzerhandbuch des Messgeräts.

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

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

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

Hinweis: Weitere Informationen finden Sie im Benutzerhandbuch des Messgeräts.

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

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

Direktmessung für kleine Volumina

Mithilfe des Click & Clear™-Diaphragmas ist diese Elektrode in der Lage, kleine Probenvolumina bis zu einem Minimum von 5 mL zu messen. Hierfür wird ein angepasstes Verfahren zur Direktmessung verwendet. Da dies ein geringeres Lösungsvolumen erfordert, reduziert sich auch der Verbrauch von Kupfer(II) Standardlösungen und ISA-Lösung. Die Konzentration der Proben muss über 1 mg/L oder 1.57×10^{-5} mol/L Kupfer(II) liegen. Für die Kalibrierung genügen zwei Punkte, es können jedoch auch mehr Punkte verwendet werden. Ausserdem wird eine Probenmenge von 25 mL empfohlen. Es können auch kleinere Probenmengen verwendet werden, solange das endgültige Lösungsvolumen ausreicht, um das untere Ende der Elektrode einzutauchen.

Hinweise zur Kalibrierung

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

Vorbereitung der Direktmessung für kleine 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 **Temperatur-effekte**.

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

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

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

Messung bei niedrigen Konzentrationen

Dieses Verfahren eignet sich für Lösungen mit einer Kupfer(II)-Konzentration unter 0.6 mg/L Kupfer(II) (10^{-5} mol/L Kupfer(II)). Falls die Lösung neben einem niedrigen Kupfer(II)-Gehalt 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 Kupfer(II)-Konzentrationen immer Laborgefässe aus Kunststoff verwenden.
- Lassen Sie der Elektrode genügend Zeit, sich zu stabilisieren. Messungen niedriger Konzentrationen benötigen längere Ansprechzeiten.
- Rühren Sie alle Standards und Proben mit einer einheitlichen Geschwindigkeit.

Vorbereitung der Messung niedriger Konzentrationen

1. Bereiten Sie die Elektrode gemäss Abschnitt **Elektrodenvorbereitung** vor.
2. Schliessen Sie die Elektrode an das Messgerät an. Schalten Sie das Messgerät in den mV-Modus.
3. Stellen Sie die gering konzentrierte ISA-Lösung her, indem Sie 20 mL des 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 Kupfer(II)-Standard oder einen 10^{-4} mol/L Kupfer(II)-Standard. 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 gut mischen.

Kalibrierung und Messung niedriger Konzentrationen

1. Geben Sie 100 mL destilliertes Wasser und 1 mL gering konzentrierte ISA-Lösung in ein 150 mL Becherglas.
2. Die Elektrode mit destilliertem Wasser abspülen, trockentupfen und in das Becherglas stellen. Die Lösung gut rühren.
3. Geben Sie Inkremente des 10 mg/L oder 10^{-4} mol/L Kupfer(II)-Standards, 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. Messen Sie 100 mL der Probe und 1 mL der gering konzentrierten ISA-Lösung ab und geben Sie die Lösungen in ein sauberes 150 mL Becherglas. Die Elektrode mit destilliertem Wasser abspülen, trockentupfen und in die Probe stellen.
6. Die Lösung gut rühren. Sobald die Messung stabil ist, den mV-Wert notieren.
7. Bestimmen Sie in der Kalibrierkurve für Messungen bei niedrigen Konzentrationen die Probenkonzentration, die dem gemessenen Potential entspricht.

Tabelle 2 – Kalibrierkurve für Messungen bei niedrigen Konzentrationen
Zugaben von 10 mg/L oder 10^{-4} mol/L Kupfer(II) Standardlösung zu 100 mL destilliertem Wasser und 1 mL gering konzentrierter ISA-Lösung.

Schritt	Pipettengröße	Zugegebenes Volumen	Konzentration (mg/L)
1	0.1 mL	0.01 mL	0.001
2	0.1 mL	0.1 mL	0.011
3	1.0 mL	0.9 mL	0.100
4	10 mL	6.0 mL	0.662

Schritt	Pipettengröße	Zugegebenes Volumen	Konzentration (mol/L)
1	0.1 mL	0.01 mL	1.0×10^{-8}
2	0.1 mL	0.1 mL	1.11×10^{-7}
3	1.0 mL	0.9 mL	1.0×10^{-6}
4	10 mL	10 mL	9.9×10^{-6}

Standardaddition

Die Standardaddition ist ein einfaches Verfahren zur Messung von Proben im linearen Bereich der Elektrode (mehr als 0.6 mg/L Kupfer(II)), da keine Kalibrierkurve erforderlich ist. Sie kann verwendet werden, um die Ergebnisse einer Direktmessung zu verifizieren oder um die Gesamtkonzentration eines Ions bei grossem Überschuss an Komplexbildnern zu messen. Das Potential der Probe wird vor und nach Zugabe der Standardlösung gemessen.

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

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

Vorbereitung der Standardaddition

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

Tabelle 3 – Anleitung für Standardaddition

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

*Für die meisten Anwendungen das am besten geeignete Volumen

Standardaddition mit einem Messgerät, das über die Funktion Standardaddition verfügt

Hinweis: Weitere Informationen finden Sie im Benutzerhandbuch des Messgeräts.

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

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

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

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

C_{Standard} = Konzentration des Standards

C_{Probe} = Konzentration der Probe

Q = Wert aus **Tabelle 5**

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

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

Q = Wert aus **Tabelle 5**

ΔE = $E_2 - E_1$

S = Steilheit der Elektrode

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

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

Mithilfe von Excel-Tabellen die Standardaddition für Proben berechnen

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

Tabelle 4 – Berechnungen der Standardaddition mithilfe von Excel-Kalkulationstabellen

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

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

ΔE	Q Konzentrationsverhältnis			
	28.6	29.1	29.6	30.1
2.5	0.2917	0.2957	0.2996	0.3035
3.0	0.2512	0.2550	0.2586	0.2623
3.5	0.2196	0.2230	0.2264	0.2298
4.0	0.1941	0.1973	0.2005	0.2036
4.5	0.1732	0.1762	0.1791	0.1821
5.0	0.1557	0.1585	0.1613	0.1640
5.1	0.1525	0.1553	0.1580	0.1608
5.2	0.1495	0.1522	0.1549	0.1576
5.3	0.1465	0.1492	0.1519	0.1546
5.4	0.1437	0.1463	0.1490	0.1516
5.5	0.1409	0.1435	0.1461	0.1487
5.6	0.1382	0.1408	0.1434	0.1459
5.7	0.1356	0.1382	0.1407	0.1432
5.8	0.1331	0.1356	0.1381	0.1406
5.9	0.1306	0.1331	0.1356	0.1381
6.0	0.1282	0.1307	0.1331	0.1356
6.1	0.1259	0.1283	0.1308	0.1332
6.2	0.1236	0.1260	0.1284	0.1308
6.3	0.1214	0.1238	0.1262	0.1285
6.4	0.1193	0.1217	0.1240	0.1263
6.5	0.1172	0.1195	0.1219	0.1242
6.6	0.1152	0.1175	0.1198	0.1221
6.7	0.1132	0.1155	0.1178	0.1200
6.8	0.1113	0.1136	0.1158	0.1180
6.9	0.1094	0.1117	0.1139	0.1161
7.0	0.1076	0.1098	0.1120	0.1142
7.1	0.1058	0.1080	0.1102	0.1123
7.2	0.1041	0.1063	0.1084	0.1105
7.3	0.1024	0.1045	0.1067	0.1088
7.4	0.1008	0.1029	0.1050	0.1071
7.5	0.0992	0.1012	0.1033	0.1054
7.6	0.0976	0.0997	0.1017	0.1037
7.8	0.0946	0.0966	0.0986	0.1006
8.0	0.0917	0.0936	0.0956	0.0976
8.2	0.0889	0.0908	0.0928	0.0947
8.4	0.0863	0.0882	0.0900	0.0919
8.6	0.0837	0.0856	0.0874	0.0893
8.8	0.0813	0.0831	0.0849	0.0868
9.0	0.0790	0.0808	0.0825	0.0843
9.2	0.0767	0.0785	0.0803	0.0820
9.4	0.0746	0.0763	0.0780	0.0798
9.6	0.0725	0.0742	0.0759	0.0776
9.8	0.0706	0.0722	0.0739	0.0755
10.0	0.0687	0.0703	0.0719	0.0735
10.2	0.0668	0.0684	0.0700	0.0716
10.4	0.0651	0.0666	0.0682	0.0698
10.6	0.0634	0.0649	0.0665	0.0680
10.8	0.0617	0.0633	0.0648	0.0663
11.0	0.0602	0.0617	0.0631	0.0646
11.2	0.0586	0.0601	0.0616	0.0630
11.4	0.0572	0.0586	0.0600	0.0615

ΔE	Q Konzentrationsverhältnis			
	28.6	29.1	29.6	30.1
11.6	0.0557	0.0572	0.0586	0.0600
11.8	0.0544	0.0558	0.0572	0.0585
12.0	0.0530	0.0544	0.0558	0.0572
12.2	0.0518	0.0531	0.0545	0.0558
12.4	0.0505	0.0518	0.0532	0.0545
12.6	0.0493	0.0506	0.0519	0.0532
12.8	0.0481	0.0494	0.0507	0.0520
13.0	0.0470	0.0483	0.0495	0.0508
13.2	0.0459	0.0472	0.0484	0.0497
13.4	0.0449	0.0461	0.0473	0.0485
13.6	0.0438	0.0450	0.0462	0.0474
13.8	0.0428	0.0440	0.0452	0.0464
14.0	0.0419	0.0430	0.0442	0.0454
14.2	0.0409	0.0421	0.0432	0.0444
14.4	0.0400	0.0411	0.0423	0.0434
14.6	0.0391	0.0402	0.0413	0.0425
14.8	0.0382	0.0393	0.0404	0.0416
15.0	0.0374	0.0385	0.0396	0.0407
15.5	0.0354	0.0365	0.0375	0.0386
16.0	0.0335	0.0345	0.0356	0.0366
16.5	0.0318	0.0328	0.0337	0.0347
17.0	0.0302	0.0311	0.0320	0.0330
17.5	0.0286	0.0295	0.0305	0.0314
18.0	0.0272	0.0281	0.0290	0.0298
18.5	0.0258	0.0267	0.0275	0.0284
19.0	0.0246	0.0254	0.0262	0.0270
19.5	0.0234	0.0242	0.0250	0.0258
20.0	0.0223	0.0230	0.0238	0.0246
20.5	0.0212	0.0219	0.0227	0.0234
21.0	0.0202	0.0209	0.0216	0.0224
21.5	0.0192	0.0199	0.0206	0.0213
22.0	0.0183	0.0190	0.0197	0.0204
22.5	0.0175	0.0181	0.0188	0.0195
23.0	0.0167	0.0173	0.0179	0.0186
23.5	0.0159	0.0165	0.0171	0.0178
24.0	0.0152	0.0158	0.0164	0.0170
24.5	0.0145	0.0151	0.0157	0.0162
25.0	0.0139	0.0144	0.0150	0.0155
25.5	0.0132	0.0138	0.0143	0.0149
26.0	0.0126	0.0132	0.0137	0.0142
26.5	0.0121	0.0126	0.0131	0.0136
27.0	0.0116	0.0120	0.0125	0.0131
27.5	0.0110	0.0115	0.0120	0.0125
28.0	0.0106	0.0110	0.0115	0.0120
28.5	0.0101	0.0106	0.0110	0.0115
29.0	0.0097	0.0101	0.0105	0.0110
29.5	0.0093	0.0097	0.0101	0.0105
30.5	0.0085	0.0089	0.0093	0.0097
31.5	0.0078	0.0081	0.0085	0.0089
32.0	0.0074	0.0078	0.0082	0.0085
32.5	0.0071	0.0075	0.0078	0.0082

ΔE	Q Konzentrationsverhältnis			
	28.6	29.1	29.6	30.1
33.0	0.0068	0.0072	0.0075	0.0079
33.5	0.0065	0.0069	0.0072	0.0076
34.0	0.0063	0.0066	0.0069	0.0072
34.5	0.0060	0.0063	0.0066	0.0070
35.0	0.0058	0.0061	0.0064	0.0067
35.5	0.0055	0.0058	0.0061	0.0064
36.0	0.0053	0.0056	0.0059	0.0062
36.5	0.0051	0.0053	0.0056	0.0059
37.0	0.0049	0.0051	0.0054	0.0057
37.5	0.0047	0.0049	0.0052	0.0055
38.0	0.0045	0.0047	0.0050	0.0052
38.5	0.0043	0.0045	0.0048	0.0050
39.0	0.0041	0.0043	0.0046	0.0048
39.5	0.0039	0.0042	0.0044	0.0046
40.0	0.0038	0.0040	0.0042	0.0045
40.5	0.0036	0.0038	0.0041	0.0043
41.0	0.0035	0.0037	0.0039	0.0041
41.5	0.0033	0.0035	0.0037	0.0040
42.0	0.0032	0.0034	0.0036	0.0038
42.5	0.0031	0.0033	0.0035	0.0037
43.0	0.0029	0.0031	0.0033	0.0035
43.5	0.0028	0.0030	0.0032	0.0034
44.0	0.0027	0.0029	0.0031	0.0032
44.5	0.0026	0.0028	0.0029	0.0031
45.0	0.0025	0.0027	0.0028	0.0030
45.5	0.0024	0.0026	0.0027	0.0029
46.0	0.0023	0.0024	0.0026	0.0028
46.5	0.0022	0.0024	0.0025	0.0027
47.0	0.0021	0.0023	0.0024	0.0026
47.5	0.0020	0.0022	0.0023	0.0025
48.0	0.0019	0.0021	0.0022	0.0024
48.5	0.0019	0.0020	0.0021	0.0023
49.0	0.0018	0.0019	0.0021	0.0022
49.5	0.0017	0.0018	0.0020	0.0021
50.0	0.0017	0.0018	0.0019	0.0020
50.5	0.0016	0.0017	0.0018	0.0019
51.0	0.0015	0.0016	0.0018	0.0019
51.5	0.0015	0.0016	0.0017	0.0018
52.0	0.0014	0.0015	0.0016	0.0017
52.5	0.0013	0.0015	0.0016	0.0017
53.0	0.0013	0.0014	0.0015	0.0016
53.5	0.0012	0.0013	0.0014	0.0015
54.0	0.0012	0.0013	0.0014	0.0015
54.5	0.0011	0.0012	0.0013	0.0014
55.0	0.0011	0.0012	0.0013	0.0014
55.5	0.0011	0.0011	0.0012	0.0013
56.0	0.0010	0.0011	0.0012	0.0013
56.5	0.0010	0.0011	0.0011	0.0012
57.0	0.0009	0.0010	0.0011	0.0012
57.5	0.0009	0.0010	0.0011	0.0011
58.0	0.0009	0.0009	0.0010	0.0011
58.5	0.0008	0.0009	0.0010	0.0010
59.0	0.0008	0.0009	0.0009	0.0010
59.5	0.0008	0.0008	0.0009	0.0010
60.0	0.0007	0.0008	0.0009	0.0009

Kupfer(II)-Titration

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

EDTA komplexiert ausser Kupfer(II) auch andere Kationen. Störungen durch Erdalkalimetall- oder andere Ionen, deren EDTA-Komplexe nur bei hohem pH-Wert stabil sind, können vermieden werden, indem die Kupfer(II)-Titration bei einem niedrigem pH-Wert durchgeführt 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 Kupfer(II)-Titration

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

Kupfer-Titration

1. Geben sie 50 mL der Probe 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 = $1/z$, $z=1$ (Äquivalenzzahl des EDTA-Titriermittels)

m = Volumen der Probe

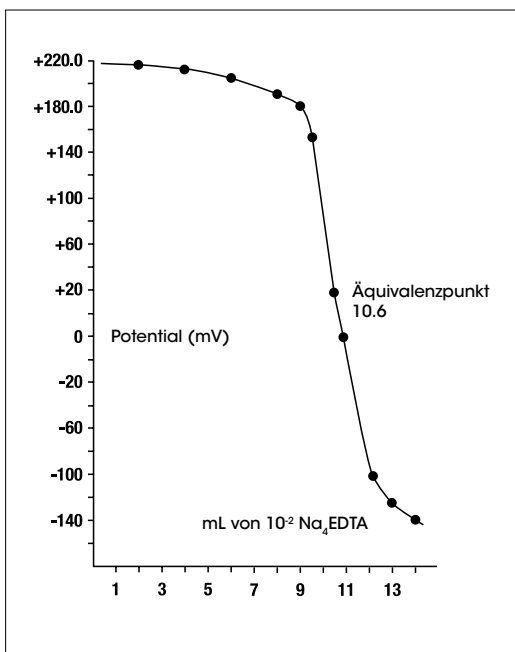


Abbildung 3 – Typische Titration von $10^{-3} \text{ mol/L CuCl}_2$ mit $10^{-2} \text{ mol/L Na}_4\text{EDTA}$

Indikatortitration

Die Kupfer(II)-Elektrode kann auch zur Äquivalenzpunkttitration anderer Metallionen verwendet werden. Hierbei wird der Probe eine kleine Menge eines Kupferkomplexes zugegeben und eine komplexometrische Titration durchgeführt. Über das Volumen des Titriermittels am Äquivalenzpunkt wird die Ionenkonzentration berechnet. Für eine Bestimmung mit der Indikatortitration muss die Probe eine Konzentration von mindestens 10^{-4} mol/L enthalten. In der **Tabelle 6** sind mehrere metallische Komponenten mit den zugehörigen Reagenzien und Titriermitteln aufgeführt, die titriert werden können.

1. Stellen Sie das 10^{-2} mol/L Reagenz mit einem Kupfer(II)-Standard und einem Titriermittel (siehe **Tabelle 6**) bei gleichem molarem Verhältnis von Cu^{2+} -Ionen und Komplexbildner her und verdünnen Sie dieses entsprechend.
2. Stellen Sie eine Titrierlösung her, deren Konzentration etwa das Zehnfache der Probe beträgt.
3. Stellen Sie die Elektrode in 50 bis 100 mL Probe. Notieren Sie das Volumen der Probe. Geben Sie 1 mL Reagenz zur Probe hinzu. Stellen Sie die Probe mit einer Äquivalenzpunkttitration auf einen pH-Wert von 9 ein. Verwenden Sie hierfür einen Tx Excellence- oder einen G20 Compact-Titrator, der mit einer kalibrierten pH-Glaselektrode ausgestattet ist.
4. 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 4**.
5. Die Konzentration der Probe wird mit folgender Gleichung berechnet:

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

wobei

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

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

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

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

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

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

Tabelle 6 – Reagenzien und Titrimittel für Indikator-titrationen

Komplexometrische Indikator-titrationen mit der ionenselektiven Kupfer(II)-Festkörperelektrode, Ross, J.W., und Frant, mol/L.S.; Anal. Chem., 1969, 41(13), 1900.

Komponente	Reagenz (10^{-2} mol/L)	Titrimittel
Barium	CuCDTA	CDTA
Calcium	CuEGTA	EGTA
Kobalt (2+)	CuEDTA	EDTA
Magnesium	CuEDTA	EDTA
Mangan (2+)	CuEDTA	EDTA
Nickel	CuTEPA	TEPA
Strontium	CuEDTA	EDTA
Vanadium	CuEDTA	EDTA
Zink	CuTEPA	TEPA

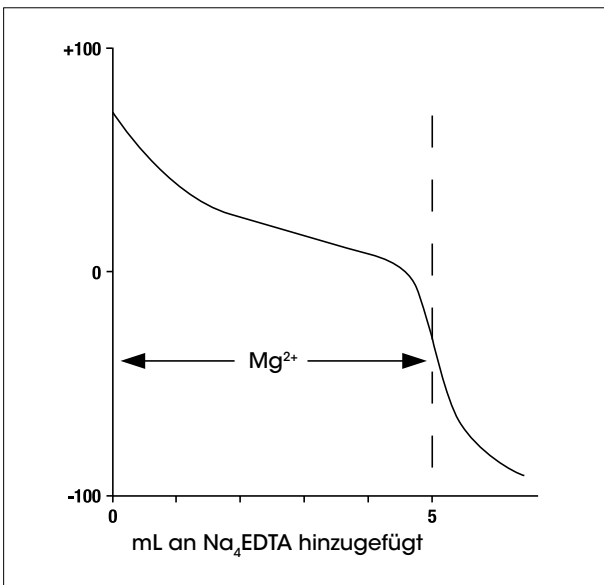


Abbildung 4 – Titration von 100 mL 10^{-3} mol/L Mg^{2+}
(der Probe wurde das Reagenz CuEDTA zugegeben)

5. Elektrodenmerkmale

Ansprechzeit

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

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

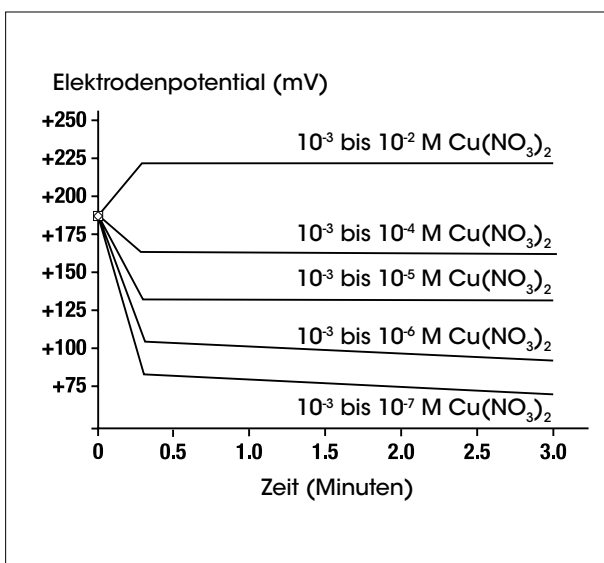


Abbildung 5 – Typische Ansprechzeiten bei unterschiedlichen $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Konzentrationen

Reproduzierbarkeit

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

Nachweisgrenzen

In neutralen Lösungen können Kupfer(II)-Konzentrationen bis zu einer Untergrenze von 10^{-8} mol/L (6×10^{-4} 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 Kupfer(II)-Ionen an der Wänden der Behälter zu vermeiden.

Temperatureffekte

Da Elektrodenpotentiale durch Temperaturänderungen beeinflusst werden, sollten die Temperaturen der Proben- und Standardlösungen nicht mehr als ± 1 °C (± 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 von der Temperatur. Dies wird durch den Faktor S in der Nernstschen Gleichung ausgedrückt (siehe Seite 41). Die theoretischen Werte der Steilheit bei verschiedenen Temperaturen sind in **Tabelle 7** 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.

Tabelle 7 – Theoretische Steilheit vs. Temperaturwert

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 D, die mit der Elektrode geliefert wird, reduziert die Diaphragmapotentiale auf ein Minimum und ermöglicht optimales Temperaturverhalten und optimale Ansprechzeiten.

Störionen

Quecksilber- und Silberionen vergiften die sensitive Membran der Kupfer(II)-Elektrode. Sie dürfen in der Probe nicht vorhanden sein. Wird die Elektrode einer dieser Komponenten in einer Konzentration von mehr als 10^{-7} mol/L ausgesetzt, muss die sensitive Membran der Elektrode poliert werden. Eisen(III)-Ionen beeinflussen die sensitive Membran nur, wenn der Eisen(III)-Gehalt grösser als ein Zehntel der Kupfer(II)-Konzentration ist. Eisen(III)-Ionen können in der Probe durch Zugabe von Natriumfluorid und Einstellen des pH-Werts der Probe auf 4 bis 6 eliminiert werden.

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**.

In einigen Fällen können Chlorid- und Bromidionen die Funktion der Elektrode stören. Diese Störung ist abhängig vom Verhältnis der Chlorid- oder Bromid-Konzentration zur Konzentration der Kupfer(II)-Ionen in der Probe. Störungen treten nur auf, wenn folgende Konzentrationsgrenzwerte (in Mol pro Liter) überschritten werden:

$$(\text{Cu}^{2+})(\text{Cl}^-)_2 > 1.6 \times 10^{-6}$$

$$(\text{Cu}^{2+})(\text{Br}^-)_2 > 1.3 \times 10^{-12}$$

Abbildung 6 zeigt die Bereiche oberhalb der Geraden, in denen die Gehalte des Kupfer(II)-Ions und des Chlorid- oder Bromidions so hoch sind, dass die Elektrodenfunktion gestört ist.

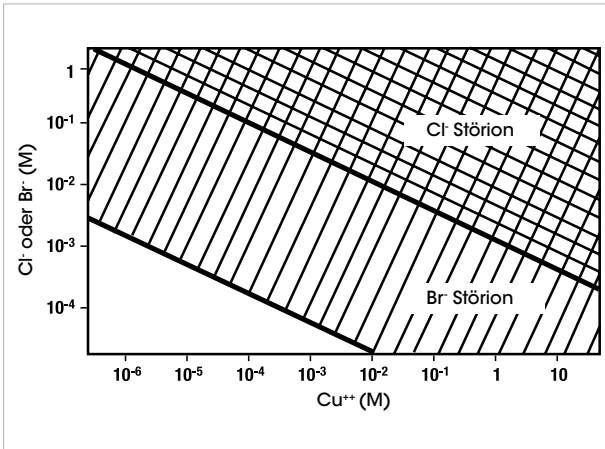


Abbildung 6 – Störung durch Chlorid- und Bromidionen

pH-Effekte

Die Bildung von unlöslichem $\text{Cu}(\text{OH})_2$ schränkt den pH-Bereich ein, in dem Kupfer(II)-Ionenmessungen durchgeführt werden können. **Abbildung 7** zeigt die Wirkung von OH^- in Lösungen mit verschiedenen Kupfer(II)-Konzentrationen. Der schattierte Bereich stellt den pH-Bereich dar, in dem die Konzentration der Hydroxidionen hoch genug ist, um eine Ausfällung von $\text{Cu}(\text{OH})_2$ zu bewirken und die Menge der freien Kupfer(II)-Ionen in der Probe zu reduzieren. Wie in der Abbildung zu erkennen ist, nimmt mit zunehmender Kupfer(II)-Konzentration der pH-Wert ab, bei dem Kupfer(II)-Hydroxid ausfällt. Die Hydroxid ausfällung wird verhindert, indem der pH-Wert von Proben und Standards unter 6 eingestellt wird.

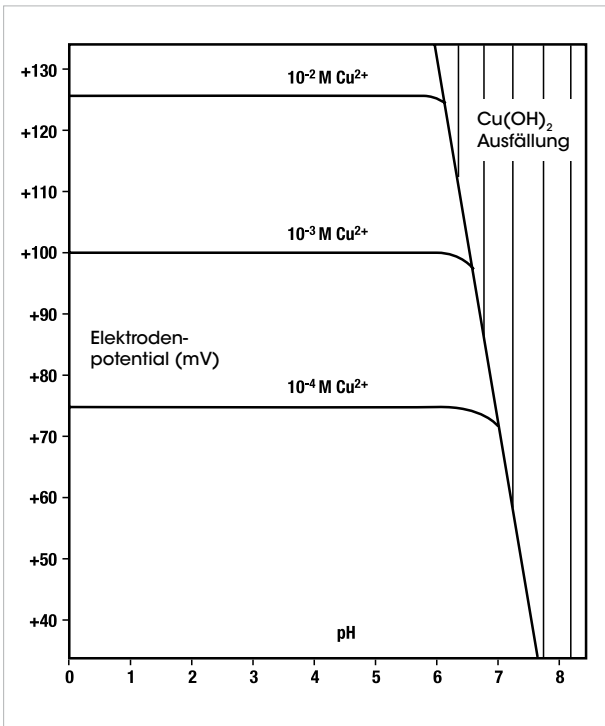


Abbildung 7 – Ausfällung des Kupfer(II)-Ions durch das Hydroxidion

Komplexbildung und Ausfällung

Kupfer(II)-Ionen bilden mit vielen Komponenten Komplexe, z. B. mit Azetat, Ammoniak und organischen Aminen, Zitrat, Aminosäuren und EDTA. Der Grad der Komplexbildung ist abhängig von der Konzentration des Kupfer(II)-Ions, der Konzentration des Komplexbildners und dem pH-Wert der Lösung. Da die Elektrode nur auf freie Kupfer(II)-Ionen anspricht, reduzieren eventuell vorhandene Komplexbildner die gemessene Konzentration. Bei einem grossen Überschuss (50- bis 100-fach) des Komplexbildners, kann die Kupfer(II)-Konzentration mit dem Verfahren der **Standardaddition** bestimmt werden.

Lösliche Kupfer(II)-Salze werden durch Sulfid, Phosphat, Hydroxid und andere Ionen ausgefällt. Die Bildung von Niederschlag ist abhängig vom Gehalt des Kupfer(II)-Ions, dem Gehalt des ausfällenden Ions in der Probe und vom pH-Wert der Lösung.

Theorie der Funktion

Die Kupfer(II)-Elektrode besteht aus einem Membrankonus, der mit einem Epoxidenschaft verbunden ist. Wenn der Membrankonus Kontakt mit einer kupferhaltigen Lösung hat, baut sich über die Membran ein Elektrodenpotential auf. Dieses Potential ist abhängig von der Konzentration der freien Kupfer(II)-Ionen in der Lösung. Das Potential wird mithilfe eines digitalen pH/mV-Messgeräts oder eines Ionenmeter gegen ein konstantes Referenzpotential gemessen. Das gemessene Potential, das der Konzentration der Kupfer(II)-Ionen in der Lösung entspricht, wird durch die Nernstsche Gleichung beschrieben.

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

E = gemessenes Elektrodenpotential

E_0 = Referenzpotential (eine Konstante)

A = Kupfer(II)-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 Kupfer(II)-Ionen A ist die Aktivität oder „effektive Konzentration“ der freien Kupfer(II)-Ionen in der Lösung. Die Kupfer(II)-Ionenaktivität ist mit der Konzentration C_f der freien Kupfer(II)-Ionen über den Aktivitätskoeffizienten γ verknüpft.

$$A = \gamma \cdot C_f$$

Die Kupfer(II)-Elektrode folgt bei der Messung der Kupfer(II)-Ionenaktivität demselben Prinzip wie eine pH-Elektrode bei der Messung der Wasserstoff-Ionenaktivität. Dies kann bei der Untersuchung biologischer Aktivität nützlich sein. Zur Messung der Kupfer(II)-Ionenaktivität werden den Kupferstandards Aktivitätswerte zugeordnet und bei den Proben werden keine ISE- oder pH-Einstellungen vorgenommen. Nachfolgend sind geschätzte Kupfer(II)-Ionenaktivitäten für die Kupfer(II)-nitrat-Standards aufgeführt. Bei anderen Kupfer(II)-Lösungen beeinflusst die Anwesenheit anderer Komponenten die Ionenaktivität.

Tabelle 8 – Konzentrations- und Aktivitätswerte von Kupfer(II)-nitrat Standardlösungen bei 25 °C

Konzentration (mol/L)	Aktivität (mol/L)
10^{-1}	3.2×10^{-2}
5×10^{-2}	9.6×10^{-3}
10^{-2}	5.5×10^{-3}
5×10^{-3}	1.4×10^{-3}
10^{-3}	7.9×10^{-4}
10^{-4}	9.2×10^{-5}
10^{-5}	10^{-5}

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

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

C_i = Konzentration von Ion i

Z_i = Ladung von Ion i

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

Wenn die Ionenstärke hoch und bezüglich der Konzentration des gemessenen Ions konstant ist, ist der Aktivitätskoeffizient konstant und die Aktivität ist direkt proportional zur Konzentration. Bei allen Kupfer(II) Standardlösungen und Proben wird eine ISA-Lösung zugegeben, damit die Ionenstärke hoch und für die unterschiedlichen Kupfer(II)-Konzentrationen konstant ist. Für Kupfer(II) wird als ISA-Lösung 5 mol/L NaNO_3 empfohlen. Es können auch andere Lösungen verwendet werden, wenn diese keine Ionen enthalten, die das Ansprechverhalten der Elektrode auf Kupfer(II) 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 Lösungsgrenzgebiete 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 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. Bestellinformationen

Teil	Bestellnr.
Kupfer(II)-Kombinationselektrode mit BNC-Stecker perfectION™ comb Cu ²⁺ :	51344712
Kupfer(II)-Kombinationselektrode mit Lemo-Stecker perfectION™ comb Cu ²⁺ Lemo:	51344812
Ion Electrolyte D:	51344753
Kupfer(II) Standardlösung 1000 mg/L:	51344774
ISA-Lösung (ionic strength adjustor) (ISA solid state ISE):	51344760
Schliffadapter:	00022986

8. Elektrodenpezifikationen

Membrantyp

Festkörper

Konzentrationsbereich

10^{-8} mol/L bis 0.1 mol/L

6.4×10^{-4} mg/L bis 6354 mg/L

pH-Bereich

pH 2 bis 12

Temperaturbereich

0 bis 80 °C Dauerbetrieb

Membranwiderstand

Weniger als 1 M Ω

Reproduzierbarkeit

$\pm 4\%$

Mindestmenge der Probe

5 mL in einem 50 mL Becherglas

Dimensionen

Schaftlänge: 110 mm

Schaftdurchmesser: 13 mm

Kopfdurchmesser 16 mm

Kabellänge: 1.2 m

* Spezifikationen können ohne Ankündigung geändert werden.



www.mt.com

For more information

Mettler-Toledo AG

Analytical

Sonnenbergstrasse 74

CH-8603 Schwerzenbach

Switzerland

Phone ++41 (0)44 806 77 11

Fax ++41 (0)44 806 73 50

Internet: www.mt.com

Subject to technical changes

©04/2011 Mettler-Toledo AG

Printed in Switzerland 1001/2.12

ME-51710844