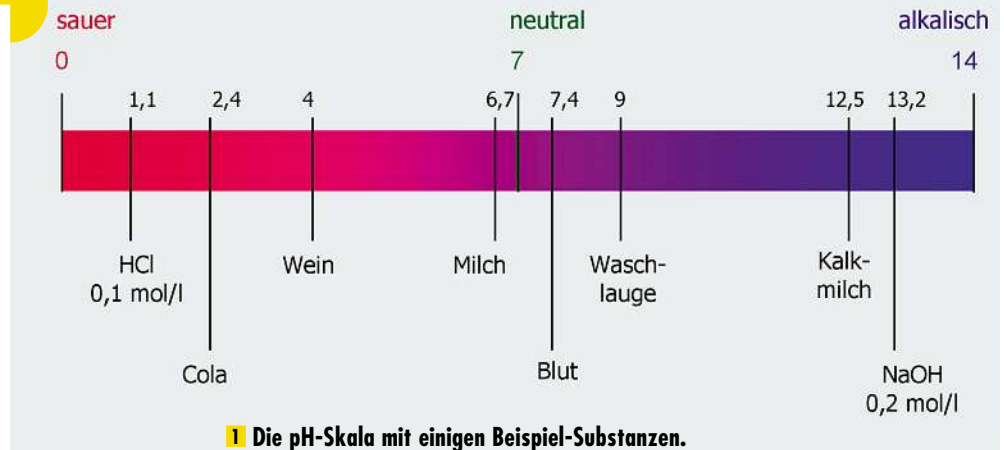


# Bedeutung des pH-Wertes

Die genaue Kenntnis des pH-Wertes ist für viele chemische und analytische Aufgabenstellungen enorm wichtig und entscheidet häufig über das Gelingen eines Experiments. Erfahren Sie hier mehr über die grundlegenden Fragen der pH-Messung und deren Einsatzmöglichkeiten.

IRIS SOUND\* UND HELMUT BECKER\*



Bilder: SI Analytics

Die Durchführung einer pH-Messung erscheint häufig trivial, weshalb ihre Messergebnisse oft nicht kritisch genug hinterfragt werden. Die Tücke steckt jedoch oft im Detail. Zur besseren Erkennung von Messfehlern ist es deshalb wichtig, sich mit den Grundlagen der pH-Messung vertraut zu machen. Die grundlegenden Fragen der pH-Messung sind daher:

- Wie ist der pH-Wert definiert?
- Wie wird er bestimmt?
- In welchen Proben wird warum gemessen?

## Definition des pH-Wertes

Der pH ist definiert als der negative dekadische Logarithmus der Wasserstoffionenaktivität ( $\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+}$ ); er umfasst einen Bereich von 14 Dekaden. Wichtig ist

hierbei, dass man von einer Aktivität spricht, da die Aktivität im Gegensatz zur Konzentration temperaturabhängig ist.

Die Dissoziation von Wasser erfolgt nach folgender Gleichung:  $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ . Das Ionenprodukt (bei 25 °C) des Wassers ist folgendermaßen definiert:

$$K_W = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14} [\text{mol/l}]^2$$

Die Neutralität der Lösung liegt bei:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} [\text{mol/l}]$$

Wie ist nun die Aktivität definiert und was ist der Unterschied zur Konzentration? Die Aktivität  $a$  ist das Produkt aus dem so genannten Aktivitätskoeffizienten  $\gamma$ , der immer kleiner als 1 ist, und der tatsächlichen Konzentration  $c$  des betreffenden Teilchens ( $a = \gamma \cdot c$ ).

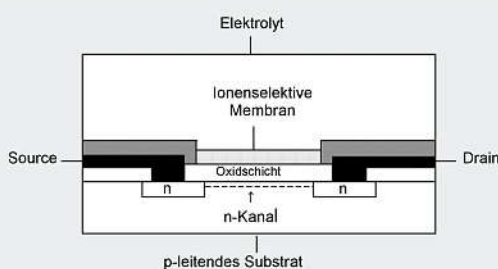
Die Aktivität ist die „wirksame“ Konzentration einer chemischen Verbindung, genauer gesagt, ihrer jeweils in der Lösung vorhandenen Teilchen. Die Aktivität ist in einer realen Lösung stets kleiner als die tatsächliche Konzentration. Die Ursache dafür liegt in der Tatsache begründet, dass

nur in einer idealen (unendlich stark verdünnten) Lösung die gelösten Teilchen einander nicht beeinflussen. Denn nur hier sind sie weit genug voneinander entfernt, da sich viele Moleküle des Lösungsmittels zwischen ihnen befinden.

Der Unterschied zwischen der Aktivität und der Konzentration wird vor allem in realen Lösungen von Ionen deutlich, weil darin die Ionen aufgrund ihrer elektrischen Ladung stark miteinander in Wechselwirkung treten. Um die Eigenschaften von Lösungen möglichst korrekt zu beschreiben oder zu berechnen, müssen in das Massenwirkungsgesetz also stets die Aktivitäten und nicht die Konzentrationen der jeweiligen Teilchen eingesetzt werden.

## Wie wird der pH-Wert bestimmt?

Die einfachste Möglichkeit zur pH-Wert-Bestimmung sind pH-Indikatorfarbstoffe. Ihr großer Vorteil ist, dass der pH-Wert-Bereich sehr gut bekannt ist und sie einfach einzusetzen sind. Häufig sind pH-In-



**2 Schema eines ISFET-Sensors.**

## HINTERGRUND: ANWENDUNGSGEBIETE

### Wo und warum werden pH-Messungen durchgeführt?

- Pharma- und chemische Industrie
- Qualitätskontrolle
- Steuerung von Reaktionen
- Lebensmittelproduktion: Qualitätsmerkmal (pH-Verlauf von Fleisch nach Schlachtung); Haltbarkeit (Vermehrung schädlicher Bakterien ist pH-abhängig); Steuerung und Überwachung einer mikrobiologischen Lebensmittelproduktion

- Qualitätskontrolle bei Molkereien: Frische Milch hat einen pH-Wert von 6,6 - 6,8; Lagerung: pH nimmt ab, Milch wird sauer; Gerinnung bei pH 4,7
- Qualitätskontrolle und effiziente Produktion in Bäckereien: Teig geht nur bei niedrigen pH-Werten richtig auf; Brot hat bei höheren pH-Werten ein geringes Volumen, d.h. ist unangenehm fest.

dikatorstoffe aber nicht genau genug, da der Umschlagspunkt subjektiv ist, also vom Benutzer abhängt.

Eine weitere Möglichkeit ist die Amperometrie. Hierbei macht man sich die Tatsache der Wasserstoffbildung an einem edlen Metall zunutze. In Kombination mit einem unedleren Metall bildet sich eine stromliefernde galvanische Zelle. Wegen der Beteiligung von Wasserstoffionen ist die Zellenspannung vom pH-Wert abhängig. Vorteil der Amperometrie ist die Einfachheit der Methode, allerdings haben Unterschiede in der Probenzusammensetzung einen extrem großen Einfluss auf die Messung. In extrem starken Säuren und Basen kann die pH-Messung aufgrund der Effekte an der pH-Glasmembran nur geringe Aussagen liefern. In besonderen Fällen kann der Anwender auf die Konduktometrie (Leitfähigkeitsmessung) zurückgreifen. Bei der Leitfähigkeitsmessung fallen aufgrund des Messprinzips die Effekte an der Membran nicht so stark ins Gewicht. Die Leitfähigkeit lässt sich allerdings nicht direkt in eine Wasserstoffionenaktivität umrechnen, sie liefert nur einen Summenparameter. Außerdem ist diese Bestimmung nur bei niedrigen Ionenkonzentrationen sicher und reproduzierbar.

Eine relativ neue Methode zur pH-Wertbestimmung ist der Einsatz eines ionenselektiven Feldeffekttransistors (ISFET). Der ISFET ist im Prinzip ein Transistor mit Spannungsquelle und -senke (Source und Drain), die durch einen Isolator getrennt sind. Dieser Isolator (Gate) besteht beim ISFET aus einem Metalloxid, an das sich – wie bei der Glaselektrode – Wasserstoffionen aus dem Messmedium anlagern. Die dabei entstehende positive Ladung auf der Außenseite wird auf der Innenseite des Gates „gespiegelt“: dort entsteht eine negative Ladung. Damit wird das Gate leitfähig. Je niedriger der pH-Wert der Flüssig-

**Tabelle 1: pH-Wert und entsprechende Aktivitäten**

|         | pH | H <sup>+</sup> -Aktivität | OH <sup>-</sup> -Aktivität |
|---------|----|---------------------------|----------------------------|
|         | 0  | 1,E+00                    | 1                          |
|         | 1  | 1,E-01                    | 0,1                        |
|         | 2  | 1,E-02                    | 0,01                       |
| sauer   | 3  | 1,E-03                    | 0,001                      |
|         | 4  | 1,E-04                    | 0,0001                     |
|         | 5  | 1,E-05                    | 0,00001                    |
|         | 6  | 1,E-06                    | 0,000001                   |
| neutral | 7  | 1,E-07                    | 0,0000001                  |
|         | 8  | 1,E-08                    | 0,00000001                 |
|         | 9  | 1,E-09                    | 0,000000001                |
|         | 10 | 1,E-10                    | 0,0000000001               |
| basisch | 11 | 1,E-11                    | 0,00000000001              |
|         | 12 | 1,E-12                    | 0,000000000001             |
|         | 13 | 1,E-13                    | 0,0000000000001            |
|         | 14 | 1,E-14                    | 0,00000000000001           |

keit, desto mehr Wasserstoffionen lagern sich an das Gate an und desto mehr Strom kann messbar zwischen Quelle und Senke fließen. Dabei verhalten sich ISFET-Sensoren wie Glaselektroden gemäß der Nernstischen Gleichung. Ein ISFET ermöglicht geringe Dimensionen. Der eigentliche Feldeffekttransistor hat eine Größe von 0,2 mm<sup>2</sup>. Nachteil ist aber die vergleichsweise geringere Lebensdauer und Langzeitstabilität. Aufgrund von Unterwanderung der Isolation bemisst sich letztere nur nach Wochen.

Die derzeit beste Wahl sind pH-Elektroden. Kein anderes Messsystem bietet über den kompletten pH-Bereich eine vergleichbare Zuverlässigkeit und Schnelligkeit der Messung. Ein Nachteil ist aber, dass Glas eine geringere mechanische Stabilität hat und damit solche Glaselektroden empfindlicher sein können.

### Einstabmessketten sind Standard

Die pH-Messung zur Bestimmung der H<sup>+</sup>-Aktivität wird heute in allen Bereichen und Branchen der Produktion, Forschung und Entwicklung zur Qualitätskontrolle von Rohstoffen und Produkten sowie zur Steuerung der Reaktionen eingesetzt. Nach wie vor gibt es kein anderes analytisches Verfahren, das einen Messbereich von 14 Dekaden abdeckt. Heute werden dafür fast ausschließlich pH-Einstabmessketten mit Glasmembran eingesetzt.

Ab der LaborPraxis 3/2010 werden in einer regelmäßigen Rubrik Tipps und Kniffe zur pH-Wert-Messung vorgestellt. 



Zusätzliche Informationen  
unter [www.laborpraxis.de](http://www.laborpraxis.de)

**InfoClick**  
330610