



Standard-Wasserstoffelektroden Charakterisierung von Referenzelektroden

Referenzelektroden sind ein wesentlicher Bestandteil jedes elektrochemischen Messkreises. Genaue elektrochemische Messungen in der Potentiometrie und Amperometrie sind nur mit stabilen Bezugslektroden möglich. Auftretende langsame Potentialänderungen aufgrund chemischer Veränderungen in der Kontaktzone zwischen Innenelektrolyt und Analyt, im Diaphragma bzw. in der Elektrode bleiben vielfach unerkannt und führen somit zu falschen Messresultaten.

METAS betreibt eine hoch stabilisierte Standard-Wasserstoffelektrode als Normal zur Charakterisierung von Referenzelektroden bezüglich ihres elektrochemischen Potentials und ihrer zeitlichen Stabilität. Die Weitergabe der Referenzwerte der Wasserstoffelektrode erfolgt direkt oder indirekt über weitere charakterisierte Referenzelektroden des METAS.

Eine ideale Referenzelektrode weist unter allen konstanten Umgebungsbedingungen ein stabiles Potential auf. Bei elektrochemischen Messkreisen setzt sich das gemessene Potential aus der Summe aller Potentialdifferenzen an sämtlichen Phasengrenzen zusammen. Bei konstantem Druck, konstanter Temperatur und konstanter chemischer Zusammensetzungen der einzelnen Phasen ist das Potential ohne Elektronenfluss stabil.

An den Kontaktzonen zwischen reinem Elektronenleiter und/oder festem Ionenleiter ist diese Bedingung leicht erfüllbar. An Übergängen zu flüssigen Ionenleitern ändert sich die chemische Zusammensetzung aufgrund wenig

kontrollierbarer Einflüsse. Das führt zu langsamen Potentialänderungen.

Beispielsweise können sich unlösliche Verbindungen während des Betriebs an der Referenzelektrode oder dem Diaphragma ablagern oder die chemische Zusammensetzung des Innenelektrolytes und/oder Analytes durch Diffusion verändern. Diese Widerstandserhöhungen und Veränderung der Ionenbeweglichkeiten in der Kontaktzone bleiben vielfach unerkannt und führen zu falschen Messergebnissen.

Die Standard-Wasserstoffelektrode definiert den thermodynamischen Nullpunkt unabhängig von der Temperatur. Ihr auf Standardbedingungen bezogenes Potential ist zeitlich stabil und erlaubt die Charakterisierung weiterer Referenzelektroden.

Unterschiedliche Typen von Referenzelektroden

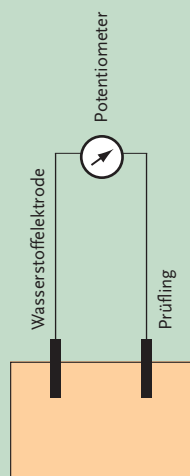
Die Standard-Wasserstoffelektrode («Standard Hydrogen Electrode», SHE) besteht aus einem platinieren Blech, das in eine Salzsäurelösung mit einer Protonenaktivität von $1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ eingetaucht wird. Diese Platinelektrode wird von Wasserstoffgas bei einem Partialdruck von 101.325 kPa umspült. Das Gleichgewichtspotential bei allen Temperaturen zwischen dem adsorbierten Wasserstoffgas an der Elektrode und den gelösten Wasserstoffionen entspricht dem elektrochemischen Potential 0 Volt per Definition.

Messmöglichkeiten mit der Standard-Wasserstoffelektrode

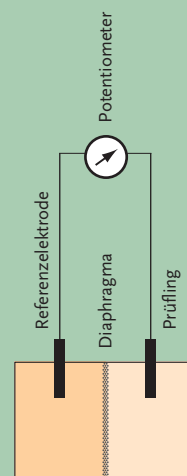
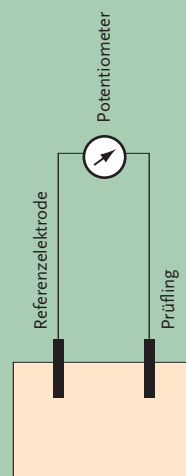
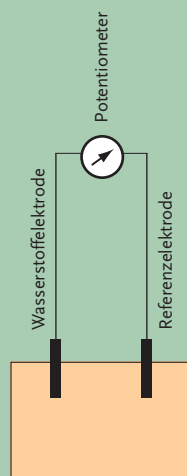
Messgrösse	Messbereich	Erweiterte Messunsicherheit
Elektrochemische Potential E°	-5 V ... 5 V	$5 \cdot 10^{-4}$ V
Zeitliche Stabilität von E°	$> 5 \cdot 10^{-4}$ V/Tag	$5 \cdot 10^{-4}$ V/Tag

Das elektrochemische Potential E° wird auf Standardbedingungen bezogen, das heisst auf einen Druck von 101.325 kPa und auf eine Temperatur von 293.15 K.

Direkte Kalibrierung



Indirekte Kalibrierung



Je nach Typ und Verwendungsart des Prüflings erfolgt die Weitergabe der Referenzwerte der Wasserstoffelektrode direkt oder indirekt über weitere charakterisierte Referenzelektroden des METAS. Bei der indirekten Charakterisierung findet die zweite Vergleichsmessung, je nach Anwendung, in der gleichen oder – mittels einer Trennung durch ein Diaphragma – in unterschiedlichen Lösungen statt. Das elektrochemische Potential des Prüflings ist nur bei der direkten Kalibrierung bekannt, bei der indirekten wird es durch das sich verändernde Diffusionspotential an den Grenzflächen der unterschiedlichen Lösungen verfälscht.

Eine sehr stabile Referenzelektrode ist die gesättigte Kalomel-Elektrode (Saturated Calomel Electrode, SCE). Ein Platindraht kontaktiert hier flüssiges Quecksilber, das mit festem Kalomel überschichtet in einer Kaliumchloridlösung vorliegt. Zumeist wird eine gesättigte Kaliumchloridlösung verwendet. Bei 293.15 K und 101.325 kPa beträgt deren Potential +0.2477 Volt gegenüber der SHE.

Heute wird vorwiegend die Silber/Silberchlorid-Elektrode als Referenz verwendet. Ein mit festem Silberchlorid beschichteter Silberdraht wird dabei in eine chloridhaltige Lösung eingetaucht. Zumeist wird eine 3 mol · L⁻¹ Kaliumchloridlösung verwendet. Bei 293.15 K und 101.325 kPa beträgt deren Potential +0.2105 Volt gegenüber der SHE.

Für spezifische Anwendungen gibt es eine Vielzahl weiterer Referenzelektroden, die beispielsweise in chloridfreier wässriger Umgebung oder in organischen Lösungsmitteln funktionieren und über einen grossen Temperaturbereich angewendet werden können.

Die Fachleute des Labors Chemie

- bestimmen das elektrochemische Potential von Referenzelektroden gegenüber der Standard-Wasserstoffelektrode;
- bestimmen die zeitliche Stabilität des elektrochemischen Potentials Ihrer Referenzelektrode oder Messketten in Medien Ihrer Wahl;
- bieten auf Anfrage weitere Dienstleistungen im Bereich der Elektroanalytik an.



Kontakt

Telefon +41 31 32 33 111
potential@metas.ch

Dienstleistungen

www.metas.ch/services

Aktuelle Internetseite

www.metas.ch/potential

METAS ist das nationale Metrologieinstitut der Schweiz. Es realisiert und vermittelt international abgestimmte und anerkannte Referenzmasse mit der erforderlichen Genauigkeit.

Die Sektion *Analytische Chemie* erbringt Dienstleistungen für die Verwendung von Messmitteln in den Bereichen Umwelt und Gesundheit. Sie stellt Normale für die Messung von Luftfremdstoffen sowie für die Bestimmung der chemischen Aktivität physiologisch wichtiger Stoffe bereit.

Juni 2009. Änderungen vorbehalten.

Bundesamt für Metrologie METAS

Lindenweg 50, CH-3003 Bern-Wabern, Telefon +41 31 32 33 111, www.metas.ch