CH 690 251 A5

(19) SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
EIDGENÖSSISCHES INSTITUT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(11) CH 690 251 A5

(51) Int. Cl.[7]: G 01 N 027/26
G 01 N 027/416

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

(12) PATENTSCHRIFT A5

(21) Gesuchsnummer: 03181/95

(22) Anmeldungsdatum: 10.11.1995

(24) Patent erteilt: 15.06.2000

(45) Patentschrift veröffentlicht: 15.06.2000

(73) Inhaber:
Hamilton Bonaduz AG,
7402 Bonaduz (CH)

(72) Erfinder:
Stephan Buschor, via Ginellas,
7402 Bonaduz (CH)
Hannes Bühler, Fuhrstrasse 34,
8820 Wädenswil (CH)

(54) Luftstabile pH-Standardlösungen.

(57) Die Erfindung betrifft pH-Standardlösungen respektive pH-Pufferlösungen, die zusätzlich zum Puffersystem Carbonat, Bicarbonat und Kohlendioxid enthalten. Die Konzentrationsverhältnisse sind so gewählt, dass die pH-Standardlösungen einen Partialdruck von Kohlendioxid aufweisen, welcher identisch ist mit dem Partialdruck in der Umgebungsluft. Solche pH-Standardlösungen können nicht mehr mit Kohlendioxid der Luft kontaminiert werden und weisen daher einen stabilen pH-Wert auf.

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft Standardlösungen für die Kalibration von pH-Elektroden gemäss Patentanspruch 1.

Hintergrund der Erfindung

pH-Elektroden müssen periodisch kalibriert werden, da sich ihr Nullpunkt und ihre Empfindlichkeit, resp. Steilheit verändern. Dazu dienen Standardlösungen mit einem definierten pH-Wert. Diese Standardlösungen werden allgemein als pH-Pufferlösungen bezeichnet. Die pH-Werte dieser Pufferlösungen liegen innerhalb des Messbereiches von pH 0 bis pH 14. Im Allgemeinen werden mindestens 2 Pufferlösungen eingesetzt, z.B. pH 7 und pH 4, um die Korrektur des Nullpunktes und der Steilheit der Elektrode vornehmen zu können. Es empfiehlt sich, den Bereich des Messwertes mit den Pufferlösungen zu umfassen. Weisen die Messlösungen einen pH-Wert zwischen pH 7.5 und 8.5 auf, so sollen Standardlösungen mit pH 7 und pH 9.2 eingesetzt werden. Bei sauren Messlösungen dienen die Pufferlösungen pH 7 und pH 4.

Oft wird mit 2 Pufferlösungen kalibriert und dann die Linearität mit einer dritten Pufferlösung geprüft. Beispiel: Kalibration mit Pufferlösungen pH 7 und pH 4, Kontrolle mit Pufferlösung pH 9 oder pH 10. Dabei stellt man oft eine unbefriedigende Linearität fest. Im Weiteren sind Kalibrationen mit alkalischen Pufferlösungen vielfach ungenau, da die pH-Werte dieser Standardlösungen nicht stabil bleiben. Alkalische resp. basische Pufferlösungen nehmen ganz allgemein Kohlendioxid aus der Luft auf, was eine entsprechende pH-Änderung zur Folge hat.

Beschreibung des Standes der Technik

Die chemische Zusammensetzung von pH Pufferlösungen findet man in vielen Lehrbüchern der analytischen Chemie. Standardlösungen mit definierten pH-Werten sind in etlichen nationalen und internationalen Normen beschrieben. Als Beispiel dient die Norm IEC 746, Part 2, die eine ganze Reihe von Standardlösungen auflistet. Saure pH-Pufferlösungen basieren auf Salzsäure, Weinsäure, Phthalsäure, Zitronensäure etc. Neutrale pH-Standardlösungen enthalten Phosphate. Alkalische pH-Pufferlösungen verwenden Borat, Karbonat, Calciumhydroxid etc.

Diese wässrigen Standardlösungen werden ganz allgemein in geschlossenen Behältern verschickt und gelagert. Meist werden unzerbrechliche Kunststoffbehälter verwendet. Diese weisen aber stets eine gewisse Gasdurchlässigkeit auf. Neutrale und insbesondere alkalische Pufferlösungen werden daher langsam durch eindiffundierendes Kohlendioxid kontaminiert, was sich in einer Verschiebung des pH-Wertes äussert. Beim Auf- und Zumachen der Flasche strömt ebenfalls immer frische Luft in die Flasche, was den gleichen Effekt bewirkt.

Bei Glasflaschen stellt die Gasdiffusion kein Problem dar. Hingegen gibt Glas ständig kleine Mengen Lauge ab, was ebenfalls eine pH-Verschiebung bewirkt. Die Auswirkungen des Öffnens besteht weiterhin.

pH-Standardlösungen werden auch in Ampullen aus hochwertigem Glas angeboten. Vor der Kalibration werden die Glasampullen aufgebrochen und können für eine einzige Messung eingesetzt werden. Diese Glasampullen lösen das Problem des Kohlendioxids. Sie sind aber sehr teuer und haben sich aus diesem Grund nicht durchsetzen können

Aus den oben genannten Gründen haben die Anwender ganz allgemein kein Vertrauen in alkalische pH-Pufferlösungen.

Beschreibung der Erfindung

Ziel der vorliegenden Erfindung war es, den Einfluss des Kohlendioxids auf den pH-Wert von Standardlösungen zu eliminieren oder zumindest drastisch herabzusetzen. Alle Diffusionsprozesse werden durch Konzentrationsunterschiede hervorgerufen. Die Fick'schen Gesetze beschreiben die Diffusion in mathematischer Form. In Flüssigkeiten wird die Konzentration in Menge pro Volumen angegeben, z.B. in Gramm pro Liter oder in Molen pro Liter. In Gasen wird die Konzentration meist in Form des Partialdruckes oder in Prozenten angegeben. Unsere Luft besteht bekanntlich aus etwa 79% Stickstoff und 21% Sauerstoff. Der Gehalt an Kohlendioxid liegt bei 0.03%. Bei einem Gesamtdruck von z.B. 1000 mbar errechnet sich daher ein Parzialdruck von Kohlendioxid von 0.3 mbar.

Besteht kein Konzentrationsunterschied, so findet keine Diffusion resp. kein Transport eines Stoffes statt. Ist der Partialdruck von Kohlendioxid in der Luft und in der pH-Pufferlösung identisch, so findet daher keine Diffusion statt.

Der Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher pH-Pufferlösungen, die dadurch gekennzeichnet sind, dass sie einen Partialdruck von Kohlendioxid entwickeln, welcher identisch ist mit dem Partialdruck von Kohlendioxid in Luft. Solche pH-Standardlösungen können nicht mit Kohlendioxid kontaminiert werden und weisen daher einen stabilen pH-Wert auf.

Gemäss einer bevorzugten Ausführungsart der vorliegenden Erfindung weisen diese pH-Pufferlösungen eine bestimmte Konzentration von Bicarbonat und Carbonat auf, die den gewünschten CO_2-Partialdruck festlegen. Je nach pH-Wert der Standardlösung müssen die Konzentrationen von Bicarbonat und Carbonat entsprechend eingestellt werden. Die bekannten Gleichungen der Säure-Base-Systeme von CO_2 – HCO_3^- und CO_3^{2-} legen die Konzentrationsverhältnisse fest (Handbook of Chemistry and Physics).

Die Erfindung sei nun anhand eines Beispiels näher veranschaulicht, wobei dieses Beispiel den allgemeinen Erfindungsgedanken in keiner Weise einschränken soll.

Beispiel

Die pH-Standardlösung pH 9.2 wird sehr häufig zur Kalibration eingesetzt. Sie enthält Natriumtetraborat in einer Konzentration von 0.01 bis 0.05 M.

Das Tetraborat $Na_2B_4O_7$ zerfällt in Wasser in gleiche Mengen von Borsäure H_3BO_3 und Borat NaH_2BO_3, was einen stabilen pH-Wert ergibt.

Inhaltsstoffe der wässrigen Standardlösungen:

pH-Pufferlösung A gemäss Stand der Technik:
- 19 g/l $Na_2B_4O_7$. 10 H_2O

pH-Pufferlösung B gemäss vorliegender Erfindung:
- 19 g/l $Na_2B_4O_7$. 10 H_2O
- 0.35 g Na_2CO_3
- 1.560 g $NaHCO_3$

Der Partialdruck von Kohlendioxid in obiger pH-Pufferlösung B entspricht in etwa demjenigen der Luft. Eine Verschiebung des pH-Wertes durch Kontakt mit der Umgebungsluft sollte daher minimal sein. Im folgenden Versuch wurde Luft durch die Pufferlösungen A und B geblasen. Gleichzeitig wurde der pH-Wert kontinuierlich mit einer pH-Elektrode bestimmt. In der Fig. 1 ist der Verlauf des pH-Wertes dargestellt. Die Messergebnisse aus Fig. 1 zeigen, dass bisher bekannte pH-Standardlösungen bei Luftkontakt einen unstabilen pH-Wert aufweisen. Dieser Fehler ist auf den Eintrag von Kohlendioxid in die Standardlösung zurückzuführen.

Die erfindungsgemässe pH-Pufferlösung weist diesen Nachteil nicht auf.

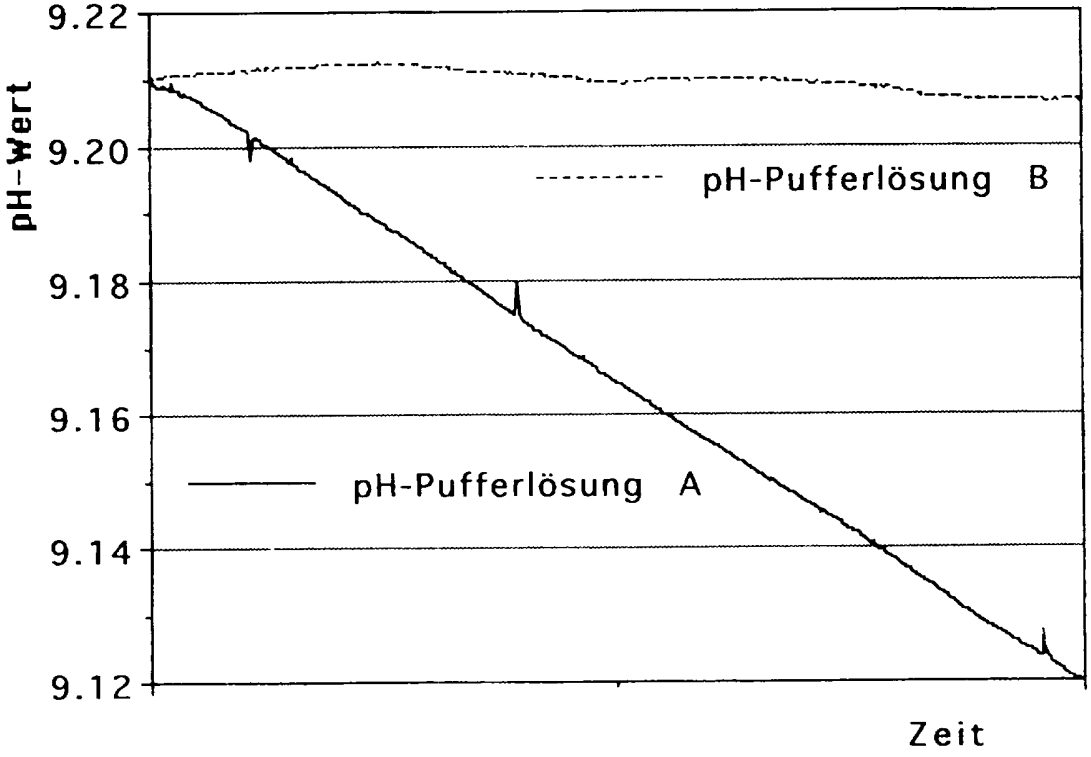
Patentansprüche

1. pH-Standardlösungen für die Kalibrierung von pH-Elektroden, dadurch gekennzeichnet, dass die Standardlösung einen Partialdruck von Kohlendioxid entwickelt, der demjenigen von Kohlendioxid in der Umgebungsluft entspricht.

2. pH-Standardlösung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Standardlösung eine bestimmte Menge Carbonat und Bicarbonat enthält, die den entsprechenden CO_2-Partialdruck fixieren.

2

FIGUR 1


9.22
9.20
9.18
9.16
9.14
9.12
pH-Wert
pH-Pufferlösung B
pH-Pufferlösung A
Zeit