

Matrixeffekte bei der pH-Messung von Bodenproben mit Antimonelektroden

Manfred Decker¹, Susanne Bause^{1,2}, Petra Teichmann¹, Winfried Vonau¹

¹ Kurt-Schwabe-Institut für Mess- und Sensortechnik e.V. Meinsberg, Waldheim, Deutschland,

² Hochschule Mittweida, University of Applied Sciences, Mittweida, Deutschland

Kontakt: decker@ksi-meinsberg.de

Zusammenfassung:

Zielsetzung des Vorhabens ist die schnelle Messung des pH-Wertes von Ackerböden vor Ort angelehnt an die Vorschriften der DIN ISO 10390. Zur pH-Messung in aufgeschlämmten Ackerbodenproben bietet sich alternativ zur zerbrechlichen Glaselektrode eine Antimonelektrode an. Die für dies Vorhaben am KSI gefertigte Elektrode zeichnet sich durch eine gute pH-Sensitivität im relevanten pH-Bereich von 4 bis 9 aus. Untersuchungen von Aufschlämmungen verschiedener Bodentypen in den in der DIN-Norm verwendeten Extraktionslösungen zeigten bei der Verwendung von destilliertem Wasser und 0,01 M CaCl₂-Lösung eine gute Übereinstimmung der Resultate der Antimonelektrode mit denen der im DIN-Verfahren vorgeschriebenen pH-Glaselektrode. Zur Bestimmung von Matrixeffekten wurden zu pH-Pufferlösungen definierte Mengen an potenziell interferierenden Substanzen gegeben. Huminsäure-Suspensionen und gesättigte Tannin- und Lignin-Lösungen übten nahezu keinen Einfluss auf das Elektrodenpotential aus, während die Addition von Gallussäure zu deutlichen Änderungen führte.

Schlüsselwörter: Antimonelektrode, pH-Messung von Ackerböden, vor-Ort-Messung, Matrixeffekte, DIN ISO 10390

Zielsetzung

Für den Landwirt ist die pH-Verteilung auf seinen Ackerböden ein wichtiges Kriterium zur Beurteilung der Qualität der Nutzflächen. Aufbauend auf diesen Resultaten kann er die Dosierung des Düngemiteles steuern, den Ernteertrag erhöhen und Kosten senken. Mittelfristiges Ziel der vorgestellten Untersuchungen ist die Realisierung eines automatisierten Systems zur Probennahme und pH-Messung. Dadurch soll eine schnelle Kartographierung der pH-Verteilung schon vor Ort ermöglicht werden, die dann als fundierte Basis für eine ortsaufgelöste Düngung dient. Bei der Realisierung der technischen Herausforderung soll auf die robuste Antimonelektrode zur pH-Messung zurückgegriffen werden, da die mechanisch sehr zerbrechliche pH-Glaselektrode unter den harschen Arbeitsbedingungen auf landwirtschaftlichen Ackerflächen in den abrasiven Medien ein hohes Ausfallrisiko aufweist.

Stand der Technik

Die pH-Messung von Bodenproben wird in der DIN ISO 10390 beschrieben [1]. Nach der Probennahme werden die zu untersuchenden

Böden bei max. 40 °C getrocknet und Grobbestandteile mittels eines Siebs mit Öffnungen von 2 mm abgetrennt. Als repräsentative Untersuchungsprobe werden von der Probe 5 mL mit einem Messlöffel entnommen und mit dem fünffachen Volumen einer Extraktionslösung versehen. Dabei können sowohl eine 1 molare Kaliumchloridlösung, eine 0,01 molare Calciumchloridlösung wie auch destilliertes Wasser verwendet werden. Nach einer einstündigen (± 10 Minuten) innigen Durchmischung der suspendierten Probe wird anschließend mittels einer Glaselektrode das Potential ermittelt und der pH-Wert errechnet.

Von der Probennahme bis zur Übermittlung des Messergebnisses vergeht i.d.R. ein längerer Zeitraum, so dass eine zeitnahe Düngung für den Landwirt nicht mehr möglich ist. Darüber hinaus erlauben die Kosten für die notwendigen Laboranalysen keine hohe räumliche Auflösung bei der Erstellung des pH-Rasters des probierten Ackers.

Antimonelektrode

Schon in den 1920er Jahren wurde der Einsatz der Antimonelektrode bei der pH-Wert-Bestimmung beschrieben [2-4]. Es handelt sich bei diesem Messfühler um eine sogenannte

Elektrode zweiter Art, bei der das auf der Oberfläche des Antimons vorhandene und ständig neu gebildete $\text{Sb}(\text{OH})_3$ die pH-Wert-abhängige Potentialeinstellung bewirkt [5]. Von Sensoren dieses Typs kann ein pH-Bereich von ca. 3 bis 11 abgedeckt werden [6]. Treibende Kraft bei der Entwicklung der Antimonelektrode war die Suche nach robusten Alternativen zur fragilen pH-Glaselektrode. So wurde dieser Sensor schon im Jahr 1928 zur Bestimmung des pH-Wertes von Bodenproben herangezogen. Im Rahmen der vorgestellten Untersuchungen kamen am KSI hergestellte Metall-elektroden mit einem aus massivem Antimon gebildeten Sensorkopf zum Einsatz. Die Abbildung 1 zeigt eine der verwendeten Antimonelektroden. Der sensitive Metallkern ist an der Spitze des Edelstahlkörpers platziert.



Abb. 1. Am KSI gefertigte pH-sensitive Antimonelektrode.

Material und Methoden

Für die Untersuchungen wurden Chemikalien des Reinheitsgrades p.a. verwendet und die Lösungen jeweils frisch mit destilliertem Wasser hergestellt. Die verwendete Tannin- und Lignin-Lösung war ein Produkt der Firma Sigma Aldrich Chemie GmbH, Taufkirchen. Bei der Huminsäure und der Gallussäure wurde auf Substanzen der Carl Roth GmbH & Co. KG, Karlsruhe, zurückgegriffen. Die pH-Messungen der verschiedenen Bodenproben wurden entsprechend den Vorschriften der DIN-Norm [1] ausgeführt. Die Aufzeichnung der Potentiale der Antimon- wie auch der pH-Glaselektroden (ebenfalls eine Eigenfertigung des KSI) erfolgte mit einem pH-Meter Multi-Calimatic 764 der Fa. Knick in Kombination mit einer gesättigten Ag/AgCl -Referenzelektrode (SSE).

Messergebnisse und Resultate

Der Abbildung 2 zeigt, dass die Antimon- und die pH-Glaselektrode ein vergleichbar schnelles Ansprechen beim Wechsel der Pufferlösungen aufweisen.

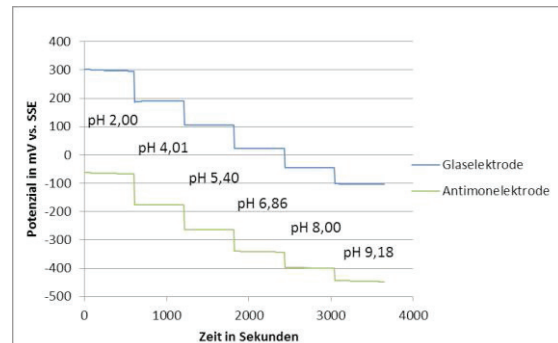


Abb. 2. Ansprechverhalten einer Antimonelektrode und einer pH-Glaselektrode in verschiedenen Pufferlösungen; Temperatur 25°C.

In Abbildung 3 sind Kalibrierkurven für beide Elektrodentypen aufgeführt. Bei der Antimonelektrode ist im alkalischen Bereich eine Abnahme der Sensitivität um ca. 25 % gegenüber der Kennlinie im sauren Bereich zu erkennen. Die Verringerung der Elektrodensteilheit kann auf den Bereich zwischen pH-Werten 6,8 und 7,1 lokalisiert werden.

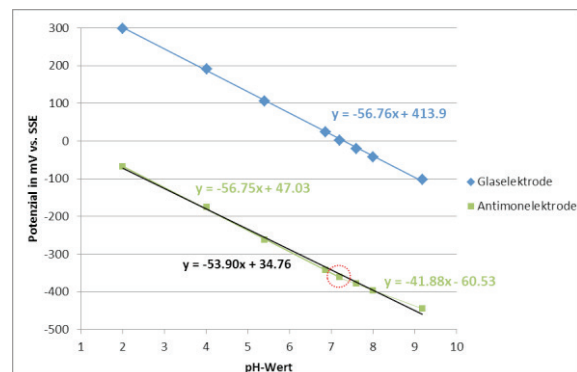


Abb. 3. Kalibrierfunktionen einer Antimonelektrode und einer pH-Glaselektrode im Bereich pH 2 - 9; bei der Metallelektrode sind zusätzlich noch die Kalibrierfunktionen für die pH-Werte von 2-7 und 7-9 eingefügt; Temperatur = 25 °C.

Anschließend pH-Messungen erfolgten in Aufschlämmungen von verschiedenen Bodenproben, die nach den Vorschriften von [1] aufbereitet wurden. Beispielhaft wurden folgende Bodenqualitäten ausgewählt:

Boden 1: schwach toniger Schluff

Boden 2: lehmiger Ton

Boden 3: Sand

Als Extraktionsmittel dienten destilliertes Wasser, 1 molare KCl-Lösung und 0,01 molare CaCl_2 -Lösung. Die Unterschiede der pH-Resultate bei Verwendung der verschiedenen Elektroden sind der folgenden Tabelle 1 zu entnehmen.

Tab. 1: Vergleich der pH-Messungen mit einer Glaselektrode und einer Antimonelektrode in verschiedenen Bodenproben (Messvorbereitung analog DIN ISO 10390).

Boden/Extraktionsmittel	pH-Glaselektrode	Antimonelektrode
1 + dest. Wasser	5,66	5,62
1 + 1 M KCl	4,72	4,84
1 + 0,01 M CaCl_2	4,96	5,00
2 + dest. Wasser	8,08	7,83
2 + 1 M KCl	7,35	7,05
2 + 0,01 M CaCl_2	7,52	7,25
3 + dest. Wasser	5,61	5,64
3 + 1 M KCl	4,29	4,55
3 + 0,01 M CaCl_2	4,64	4,57

Die Resultate der Messungen zeigen die Eignung der vom KSI gefertigten Antimonelektrode zur Bestimmung des pH-Wertes in den Aufschlämmungen der Bodenproben auf. Allerdings sind die Abweichungen bei den Messungen Bodenproben suspendiert in 1 molarer KCl-Lösung insbesondere im sauren Bereich deutlich höher als bei der Verwendung von destilliertem Wasser oder 0,01 molarer CaCl_2 -Lösung als Extraktionsmittel.

Die Antimonelektrode zeichnet sich in den Aufschlämmungen der Bodenproben durch ein schnelles Einstellverhalten aus. In Abbildung 4 ist dies exemplarisch für Boden 1 aufgezeigt.

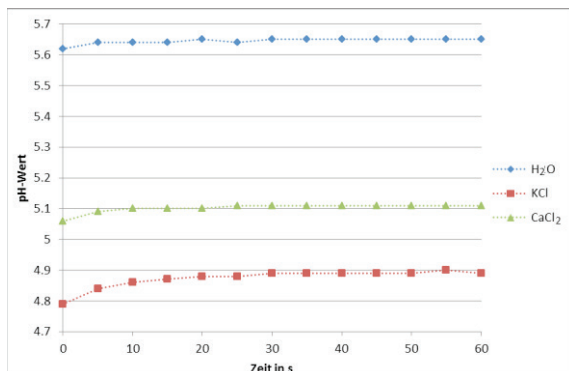


Abb. 4. Ansprechverhalten der Antimonelektrode in der ersten Minute in Aufschlämmungen der Bodenprobe 1 in Extraktionsmitteln nach [1].

Definierte Mengen der Bodenprobe 1 wurden dazu in verschiedenen Extraktionslösungen suspendiert und die Potentialbildung registriert. Schon nach 30 Sekunden ist ein konstanter pH-Wert erreicht, wie es in der Praxis auf dem Feld zur Gewährleistung einer hohen Beprobungszahl und -dichte erforderlich ist.

Weitere Messreihen dienen der Untersuchung potenzieller Matrixeffekte verschiedener organischer Bodeninhaltsstoffe auf die pH-Messung mit der Antimonelektrode. Als Störsubstanzen wurden käufliche Huminsäure sowie Lignin- und Tannin-Lösung verwendet. Die Aufschlammung mit Huminsäure, bzw. die reine Ausgangslösung (Tannin und Lignin) wurden definiert (1/10 des Vorlagevolumens) zu den Puffer-Lösungen gegeben und die Potentialänderungen mit der Antimonelektrode verfolgt. Durch die Zugaben hervorgerufene pH-Wert-Änderungen wurden parallel mit einer Glaselektrode registriert.

In Abbildung 5 ist der Einfluss der Zugabe einer gesättigten Tannin- und Lignin-Lösung auf die Potentiallagen der Antimon- und der pH-Glaselektrode bei verschiedenen pH-Werten zu erkennen. Die Änderungen betragen bei allen vorgelegten Puffern weniger als +3,5 mV. Diese Abweichung kann im Rahmen eines Feldeinsatzes der pH-Sensoren vernachlässigt werden. Vergleichbare Resultate wurden bei der Zugabe von Aufschlämmungen von käuflicher Huminsäure erhalten.

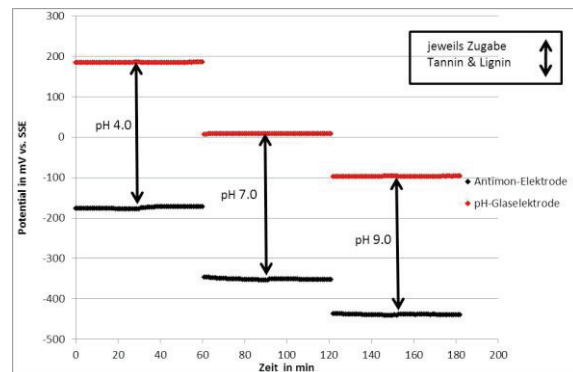


Abb. 5. Vergleich der Potentialänderungen einer Antimonelektrode und einer pH-Glaselektrode auf die Zugabe einer gesättigten Tannin- und Lignin-Lösung (1/10 des Vorlagevolumens) zu verschiedenen pH-Pufferlösungen.

Darüber hinaus wurde exemplarisch der Einfluss von reiner Gallussäure, einem antioxidativ wirkenden Baustein zahlreicher im Boden enthaltener Gerbstoffe, auf die Potentiallage der Antimonelektrode untersucht. Der Abbildung 6 können die Potentialänderungen in verschiedenen Pufferlösungen

nach Zugabe von Gallussäure-Lösungen entnommen werden.

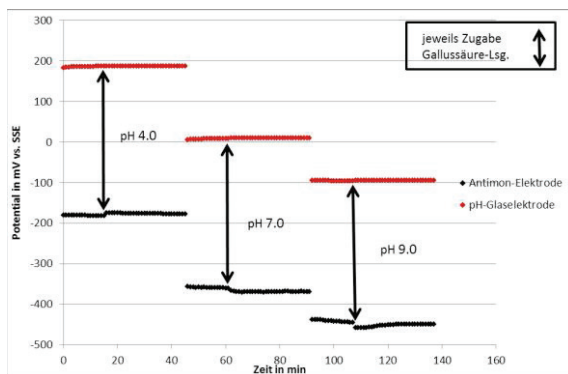


Abb. 6. Vergleich der Potentialänderungen einer Antimonelektrode und einer pH-Glaselektrode auf die Zugabe von Gallussäure-Lösungen (1/10 des Vorlagevolumens, Gehalt Gallussäure 1 g/L) zu verschiedenen Pufferlösungen.

Bei der gewählten Konzentration (1 g/L) an Gallussäure kann der Einfluss auf die Potentiallage nicht vernachlässigt werden. Bei pH = 4,0 resultieren Potentialänderungen, die einem pH-Wert von 3,8 entsprechen. Bei der Vorlage der Puffer pH 7,0 und 9,0 werden nach Zugabe der Verbindung hingegen Potentiale ermittelt, die zu einer rechnerischen Verschiebung der pH-Werte um 0,3 Einheiten in den alkalischen Bereich führen würden. Auch wenn die in den Untersuchungen verwendete Konzentration der Gallussäure deutlich über den in der Natur zu erwartenden Werten liegt, wird zur Abschätzung weiterer potenzieller Interferenzen in weiterführenden Messreihen zu klären sein, ob die Effekte auf Wechselwirkung der Gallussäure mit den Oberflächenoxiden des Antimons, auf Änderungen des Redoxpotentials oder auf Reaktionen des Antioxidants mit dem gelösten Sauerstoff und daraus resultierenden Einflüssen auf die Bildung der Oberflächenoxide zurückzuführen sind.

Diskussion

Die bisherigen Messergebnisse zeigen, dass die vom KSI hergestellte robuste Antimonelektrode mit massivem Sensorkopf zur Messung des pH-Wertes in aufgeschlammten Bodenproben geeignet ist. Von den in [1] vorgeschriebenen Extraktionsmitteln zeigen die Elektroden in Aufschlämmungen in destilliertem Wasser und in 0,01 molarer CaCl_2 -Lösung die besten Resultate, während bei der Verwendung einer 1 molaren KCl-Lösung etwas größere Matrixeffekte erhalten werden. Die Zugabe von Huminsäure-Aufschlämmungen, sowie Tannin- und Lignin-Lösung rufen keine deutlichen Potentialänderungen bei der pH-Messung hervor. Im Gegensatz dazu sind nach der Addition von Gallussäure mit Konzentrationen

von 1 g/L Potentialabweichungen in den Puffern von bis zu 0,3 pH-Einheiten zu beobachten. Eine tiefgreifende Aufklärung dieses Effekts wird in weiterführenden Arbeiten noch erfolgen müssen.

Ausblick

Bei der weiteren Bearbeitung des Projektes werden in zusätzlichen Messreihen die Elektroden in Aufschlämmungen mit niedrigeren Anteilen an Extraktionsmitteln untersucht werden. Nur so kann in der Praxis ein hoher Probendurchsatz ohne großen Chemikalienverbrauch bei den Messungen auf dem Acker realisiert werden. Weitere Untersuchungen betreffen die Ermittlung der Temperaturabhängigkeit der Sensorfunktion, um eine geeignete Temperaturkompensation durchzuführen.

Die bisherigen Resultate zeigen deutlich, dass sich die Antimonelektrode als pH-Sensor zur automatisierten Messung von aufgeschlammten Bodenproben vor Ort auf dem Feld anbietet.

Danksagung

Die vorgestellten Untersuchungen wurden freundlicherweise von der AiF unter dem Förderkennzeichen **KF2218315NT3** unterstützt.

Literatur

- [1] DIN ISO 10390 Bodenbeschaffenheit – Bestimmung des pH-Wertes. Ausgabe 2005-12. Beuth-Verlag, 2005
- [2] UHL, A. ; KESTRANEK, W.: Die elektrometrische Titration von Säuren und Basen mit der Antimon-Indikatorelektrode. In: Monatsh. Chem. 44 (1923), Nr. 1, S. 29-34
- [3] KOLTHOFF, I.M., HARTONG, B.D.: The antimony electrode as an indicator for hydrogen ions and its application in potentiometric titrations of acids and bases. In: Recl. Trav. Chim. Pay-B. 44 (1925), Nr. 2, S. 113-120
- [4] FRANKE, K.W., WILLAMAN, J.J.: Measurement of hydrogen-ion concentration in the control of pulp and paper manufacture. In: Ind. Eng. Chem. 20 (1928), Nr. 1, S. 87-95
- [5] ROBERTS, E.J., FENWICK, F.: The antimony-antimony trioxide electrode and its use as a measure of acidity. In: J. Am. Chem. Soc. 50 (1928), Nr. 8, S. 2125-2147
- [6] BATES, R.G.: Electrodes for pH measurement. In: J. Electroanal. Chem. 2 (1961), Nr. 2, S. 93-109