



Ionenselektive Elektroden

Leitfaden zur potentiometrischen Messung

DE2.A

Vorwort

Ionenselektive Messketten sind für die Messung einer Anzahl an Substanzen erhältlich. Für die verschiedensten Anwendungen ist die potentiometrische Messung mit ionenselektiven Messketten das optimale Messverfahren. Die bekannteste Vertreterin, die pH-Messkette, hat sich zu einer eigenständigen Messtechnik entwickelt und gehört zu den am weitesten verbreiteten Messgrößen. Die potentiometrische Messung des Fluorides ist in der DIN 38405 Teil 4 genormt. Das Verfahren DIN 38405 Teil 1 beschreibt die potentiometrische Titration mit einer Chloridelektrode zur Endpunktbestimmung. Analysatoren zur Ammoniumbestimmung enthalten meist einen potentiometrisch arbeitenden gassensitiven Sensor.

Die notwendigen Messgeräte (Ionenmeter) eignen sich auch immer für die Bestimmung des pH-Wertes und der Redoxspannung. Ein zusätzliches Messgerät für diese, in praktisch jedem Labor durchgeführte Messungen, ist nicht erforderlich. Die Rezepturen für viele der verwendeten Lösungen sind in den Analysenvorschriften angegeben und leicht selbst herstellbar. Diese und weitere Vorteile machen die potentiometrische Messung zu einem leistungsfähigen und preiswerten Messverfahren.

1. Ionenselektive Messketten

1.1 Festkörpermembran.....	4
1.2 Glasmembran.....	5
1.3 PVC-Membran.....	5
1.4 Referenzelektrode.....	5
1.5 Messkettenspannung und Steilheit.....	6
1.6 Nachweisgrenze.....	6
1.7 Einstellverhalten.....	7
1.8 Selektivität und Störeinflüsse.....	7

2. Messbedingungen

2.1 Temperatur.....	8
2.2 Ionenstärke.....	8
2.2A Elektrolytlösung.....	9
2.2B Messlösung.....	9
2.2C pH-Wert.....	9
2.2D Redoxspannung.....	9

3. Messverfahren

3.1 Probenvorbereitung.....	10
3.1.1 Temperatur.....	10
3.1.2 Ionenstärke.....	10
3.1.3 pH-Wert.....	10
3.1.4 Störionen.....	11
3.1.4A Aufschluss.....	11
3.1.4B Umkomplexieren.....	11
3.1.4C Ausfällen.....	11
3.1.4D Austreiben.....	11
3.2 Kalibrieren.....	12
3.2.1 Kalibrierverfahren.....	12
3.2.2 Referenzlösungen.....	12
3.3 Messung.....	13
3.3.1 Direktpotentiometrie.....	13
3.3.2 Inkrementverfahren.....	13

1. Ionenselektive Messketten

Für die potentiometrische Messung ist stets eine komplette potentiometrische Messkette notwendig, d.h. eine Mess- und eine Referenzelektrode. Die Messelektrode bezeichnet man als ionenselektive Elektrode (ISE), manchmal auch als ionensensitive Elektrode oder ionenspezifische Elektrode. Das ionenselektive Element in der Elektrode ist die Membran. Es handelt sich um eine schwerlösliche Verbindung des zu Messenden Ions. Ihr elektrochemisches Potential hängt von der Aktivität der zu Messenden Ionen in der Messlösung ab. Die Membran kann ein anorganisches Salz (Festkörperelektrode), ein spezielles Glas (Glaselektrode) oder PVC mit einem einpolymerisierten Ionenaustauscher (Matrixelektrode) sein.

1.1 Festkörpermembran

Eine als Membranmaterial geeignete Substanz ist Silbersulfid. Es ist schwerlöslich und gut leitend. Das Löslichkeitsprodukt liegt bei 10^{-49} (mol/l)². Silbersulfid dissoziiert entsprechend seinem Löslichkeitsprodukt in der Messlösung. An der Membranoberfläche stellen sich Gleichgewichte zwischen dem Membranmaterial und dem dissoziierten Silber- und Sulfidionen ein. Mit zunehmender Silberionenaktivität der Messlösung steigt die Zahl positiver Silberionen auf der Membranoberfläche, d. h. die Ionen laden die Membran in positiver Richtung.



Eine Zunahme der Sulfidionenkonzentration senkt die Silberionenaktivität und ändert das Potential in negativer Richtung. Elektroden mit einer Silbersulfidmembran sind gleichzeitig silber- und sulfidionenselektive Elektroden. Die Silbersalze der Halogenide: Bromid, Chlorid und Iodid sind schwerlöslich genug, um aus ihnen Membranen herzustellen. Ein Zusatz an Silbersulfid setzt den Widerstand des Presslings herab. Das Potential der Membran hängt wie bei einem reinen Silbersulfid-Presslingen von der Silberionen Aktivität ab. Die Konzentration des zu Messenden Halogenids bestimmt die Silberionenkonzentration der Lösung. Beide Konzentrationen hängen - über das Löslichkeitsprodukt berechenbar - voneinander ab. Die ionenselektive Elektrode enthält jeweils das Silbersalz des zu Messenden Ions. Eine Membran zur Chloridmessung enthält Silberchlorid. Eine Ausnahme bildet die Membran zur Cyanidmessung. Es handelt sich um einen Silberiodid/Silbersulfidpressling. Cyanidionen sind Komplexbildner. Sie lösen eine ihrer Konzentration entsprechende Menge an Silberiodid aus der Membran. Die Menge an freiem Iodid bestimmt die Silberionenaktivität der Messlösung und das Membranpotential. Da die Messung die Membran zersetzt, bezeichnet man derart eingesetzte Elektroden als Korrosionselektroden. Die Fluoridelektrode enthält einen schwerlöslichen Lanthanfluoridkristall. Die Potentialeinstellung erfolgt direkt über die Fluoridionenaktivität.

1.2 Glasmembran

An Membrangläsern finden Gleichgewichtsreaktionen mit Lithium-, Natrium- und Oxoniumionen („Wasserstoffionen“) statt. Entsprechend der Dissoziation des Glases ist die Membran mehr oder weniger stark positiv bzw. negativ geladen. Der bekannteste Vertreter dieses Elektrodentyps ist die pH-Elektrode. Bei hohen pH-Werten nimmt die Querempfindlichkeit der Membran einer pH-Elektrode auf die Alkaliionen, Lithium und Natrium, zu. Diese Eigenschaft ist bei der Natriumelektrode soweit optimiert, dass die Glasmembran bei konstanten pH-Wert nur noch auf die Alkaliionenaktivität anspricht. Glasmembranen eignen sich somit neben der Messung des pH auch zur Lithium- und oder Natriummessung.

1.3 PVC-Membran

Für viele Ionen stehen keine ausreichend schwerlöslichen, anorganischen Verbindungen zur Verfügung. In einigen Fällen gibt es jedoch organische Verbindungen mit geringer Löslichkeit. Es handelt sich hierbei um ionenselektive Ionenaustauscher. Diese Verbindungen erweitern das Spektrum der ionenselektiven Elektroden, z. B. um die Messung von Ammonium-, Calcium-, Kalium-, Nitrat- und Fluoroborationen. Der Austauscher ist in eine PVC-Membran einpolymerisiert. Wie bereits bei den anderen Membrantypen hängt das Potential von der Dissoziation des Membranmaterials ab. Je mehr das Material dissoziiert ist, desto höher ist das Potential.

1.4 Referenzelektrode

Die Referenzelektrode muss ein von der Messlösung unabhängiges Potential aufweisen, sie bildet den Bezugspunkt der Messkette. Eine Änderung des Bezugspotentials bedeutet stets ein geändertes Messkettensignal. Die Referenzelektrode besteht aus Ableitelektrode, Elektrolytlösung und Überführung. Für Messungen mit ISE sind deutlich stabilere Bezugselektroden notwendig als für Routine-pH-Messungen. Ein wichtiges Element der Referenzelektrode ist die Überführung. Diese sollte aus einem Ringspalt, z. B. ein Schliff, bestehen. Über die Überführung kann die Elektrolytlösung ungestört in die Messlösung fließen und verhindert, dass die Diffusionsspannung die Messung stört. Die Ableitelektrode ist ein mit Silberchlorid beschichteter Silberdraht. Es handelt sich hierbei um eine chloridselektive Elektrode. Ihr Potential hängt von der Chloridkonzentration der Referenzelektrolytlösung ab. Die Elektrolytlösung ist daher nahezu mit Kaliumchlorid gesättigt.

Mit der Elektrolytlösung gelangen auch die Elektrolytionen in die Messlösung. Sofern Kalium- oder Chloridionen werden sollen führen die Referenzelektrolytionen zu einer allmählichen störenden Konzentrationszunahme in der Messlösung. Diese Störung lässt sich durch eine Referenzelektrode mit Elektrolytbrücke umgehen. Eine Natriumnitratlösung als Brückenelektrolytlösung stört weder bei Kalium noch bei Chlorid Messungen.

1.5 Messkettenspannung und Steilheit

Die Messkettenspannung ist das Signal der ionenselektiven Messkette (ISE + Bezugselektrode). Der theoretische Wert für die Spannung lässt sich mit Hilfe der Nernst'schen Gleichung berechnen:

$$U_M = U_0 + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{a_M}{a_0}\right)$$

- U_M : Meßkettenspannung in einer Meßlösung
- U_0 : Meßkettenspannung in einer Standardlösung
- R: Allgemeine Gaskonstante
- T: Absolute Temperatur
- N: Ladung des Meßions
- F: Faradaykonstante
- a_M : Aktivität des Meßions in der Meßlösung
- a_0 : Aktivität des Meßions in der Standardlösung

Eine Verzehnfachung der Konzentration ändert den Spannungswert bei einer Temperatur von 25°C um 59 mV (einwertige Ionen) und 29 mV (zweiwertige Ionen). Diese Spannungsänderung bei Verzehnfachung der Konzentration bezeichnet man Steilheitswert. Die Werte sind temperaturabhängig und nehmen pro 5 K Temperaturerhöhung um 1 mV, bei einwertigen bzw. 0,5 mV bei zweiwertigen Ionen zu.

Die Messkettensteilheit ist ein Indikator für den Zustand der Messkette. Je weiter der Wert vom theoretischen Wert abweicht, um so unzuverlässiger ist die Messkette. Für die Beurteilung der Messkette sind standardisierte Steilheitswerte, also standardisierte Kalibrierbedingungen zu empfehlen. An der Nachweisgrenze der Elektrode täuscht gelöstes Membranmaterial eine zu geringe Steilheit vor, und an der Obergrenze des Elektrodenarbeitsbereiches erzeugt die abnehmende Aktivität den gleichen Effekt. Für die meisten Elektroden ist eine Kontrolle der Steilheit im Bereich von 100 bis 1000 mg/l optimal.

1.6 Nachweisgrenze

Bei den meisten Elektroden hängt die Nachweisgrenze vom Löslichkeitsprodukt des Membranmaterials ab. Bei der chloridselektiven Messkette bestimmt z. B. die Löslichkeit des Silberchlorids diesen Wert. Wasser löst etwa 10^{-5} mol/l Silberchlorid des Membranmaterials. Jede Messlösung in die eine Chloridelektrode taucht, enthält daher mindestens eine Chloridkonzentration von 10^{-5} mol/l. Eine tiefere Konzentration ist in diesen Lösungen nicht messbar.

1.7 Einstellverhalten

Die Einstellzeit der Messketten liegt je nach Anforderung an die Reproduzierbarkeit der Messung bei Werten von weniger als eine Minute bis zu etwa 5 Minuten. In der Nähe der Nachweisgrenze bestimmt ein Teil des dissoziierten Membranmaterials das Einstellverhalten der Messkette. Die Einstellzeiten nehmen bei niedrigen Konzentrationen deutlich zu. Die Stabilität nimmt mit dem Einlaufen auf den Endwert der Messung zu. Je geringer die Signaländerung ist, um so dichter liegt der Messwert am Endwert und um so besser ist die Reproduzierbarkeit der Messwerte. Die Norm für die Fluoridbestimmung empfiehlt z. B. eine Signalstabilität von 0,1 mV/Minute. Eine Maßnahme zur Verbesserung des Ansprechverhaltens und der Signalstabilität ist ein gleichmäßiges Rühren der Messlösung. Die Gleichgewichtsreaktionen an Membran und Überführung stellen sich nun schneller ein.

1.8 Selektivität und Störeinflüsse

Die Selektivität des Membranmaterials abhängt von dessen Löslichkeitsprodukt ab. Je schwerlöslicher die Verbindung ist, um so geringer ist die Anzahl der möglichen Störionen. Häufig sind Querempfindlichkeiten direkt aus den Löslichkeitsprodukten berechenbar.

2. Messbedingungen

Die ionenselektive Messkette erfasst die Aktivität der zu Messenden Substanz. Dies erfordert Messbedingungen, die ein konstantes Verhältnis zwischen der Konzentration und Aktivität sichern. Die geeigneten Messbedingungen liegen daher erst nach einer Probenvorbereitung vor. Die Lösung sollte folgende Forderungen erfüllen:

- sie soll wässrig sein.
- die zu Messende Substanz soll in dissoziierter Form als Ionen vorliegen.
- in allen Lösungen sollen möglichst gleiche Bedingungen in Bezug auf Temperatur, Ionenstärke und in einigen Fällen pH herrschen.
- Störionen sollen entfernt sein.

2.1 Temperatur

Der Temperatureinfluss ist eine nur wenig berechenbare Größe. Sie beeinflusst praktisch alle Potentiale der Messkette und dieses in unterschiedlichem Umfang. Sie ändert die Steilheit der Membran und die Spannungen am Diaphragma.

2.2 Ionenstärke

Die Elektrolytlösung und die Messlösung sind normalerweise unterschiedlich zusammengesetzt, d. h. Die Lösungen enthalten Ionen in unterschiedlichen Konzentrationen. Dieser Zustand ist stabil, sobald die Konzentrationen ausgeglichen sind. Bei unterschiedlicher Zusammensetzung der Brückenelektrolyt- und Messlösung diffundieren Ionen aus der jeweils konzentrierteren Lösung in die Lösung mit der geringeren Ionenkonzentration. Zum Beispiel diffundieren Kalium- und Chloridionen aus der Elektrolytlösung in die Messlösung und Fluoridionen aus der Messlösung, in die Elektrolytlösung. Da die Ionensorten unterschiedlich schnell diffundieren entsteht an der Überführung eine störende Spannung.

Maßnahmen, die diese Überführungsspannungen reduzieren bzw. konstant halten, sind:

2.2A Elektrolytlösung

Eine ausgewählte Mischung an Elektrolytionen reduziert die von der Elektrolytlösung verursachten Diffusionsspannungen. Den Elektrolyt so wählen, dass die Ionen des einen Salzes die Diffusionsspannung des zweiten Salzes aufheben. Beim Kaliumchlorid diffundieren die negativ geladenen Chloridionen ungefähr gleich schnell wie die positiv geladenen Kaliumionen. Die Konzentration der Elektrolytlösung sollte in etwa der Konzentration der Messlösung entsprechen. Da bei der ionenselektiven Messung die Ionenstärke durch Zusatz eines Ionenstärkeneinstellers erfolgt, sollte die Konzentrationen und Zusammensetzungen der Elektrolytlösung und des Ionenstärkeneinstellers (ISA) annähernd gleich sein.

2.2B Messlösung

Auf der Seite der Messlösung sorgt die Probenvorbereitung für eine konstante Überführungsspannung. Alle Kalibrier- und Messlösungen sollten die gleiche Menge eines Ionenstärkeneinstellers (ISA) enthalten. Nach Zugabe des Ionenstärkeneinstellers sollen alle Lösungen eine Gesamtionenkonzentration von etwa 0,1 mol/l enthalten.

2.2C pH-Wert

Der Einfluss des pH-Wertes hängt von den Eigenschaften der Membran ab. Die Natriumelektrode weist z. B. eine große Querempfindlichkeit gegenüber dem pH der Messlösung auf. Ein hoher, konstanter pH-Wert ist für diese Messung eine wesentliche Voraussetzung. Die Membran der Fluoridelektrode reagiert wiederum auf Hydroxidionen.

Bei pH-Werten $\text{pH} > 7$ kommt es zur Querempfindlichkeit und Vergiftung der Membran.

2.2D Redoxspannung

Reduzierende Substanzen greifen zum Beispiel das Silberchlorid der Chloridelektrode an. Sie reduzieren das Silberchlorid zum Silber. Der Zusatz einer oxidierenden Substanz, wie Natriumnitrat oder Salpetersäure, verhindert, dass reduzierende Bedingungen vorliegen können.

3. Messverfahren

Das Messverfahren besteht aus drei Schritten:

- Probenvorbereitung
- Kalibrieren
- Messen

3.1 Probenvorbereitung

Die Probenvorbereitung sorgt für die optimalen Messbedingungen. Die zu Messende Substanz soll nach der Probenvorbereitung in Form freier Ionen vorliegen. Einflüsse, die auf die Messlösung oder Messkette wirken, sollen beseitigt bzw. konstant sein. Die Probenvorbereitung einer Messreihe erzeugt für alle Kalibrier- und Messlösungen gleiche Messbedingungen.

3.1.1 Temperatur

Die Temperatur der Lösungen sollte auf mindestens $DJ \pm 2 \text{ K}$ übereinstimmen.

3.1.2 Ionenstärke

Für die Ionenstärke ist ein Wert im Bereich von $I = 0,1 \text{ mol/l}$ bis 1 mol/l optimal. Für die meisten Proben genügt ein Zusatz eines Ionenstärkeneinstellers (Ionic Strength Adjustor = ISA). Im einfachsten Fall genügt eine Salzlösung, z. B. 2 ml einer Natriumnitratlösung $c(\text{NaNO}_3) = 5 \text{ mol/l}$ auf 100 ml Probe. Proben mit einer Ionenstärke zwischen $I = 0,1 \text{ mol/l}$ und 1 mol/l haben bereits eine optimale Ionenstärke. Der Zusatz eines Ionenstärkeneinstellers ist somit sinnlos. Proben mit einer Ionenstärke über 1 mol/l nach Möglichkeit verdünnen.

3.1.3 pH-Wert

Der richtige pH-Wert hängt von der Messkette ab (siehe Gebrauchsanleitung der Messkette). Der zur Messung geeignete pH lässt sich am einfachsten durch Zusatz einer Pufferlösung einstellen. Die Pufferlösung kann dann auch gleich die Ionenstärke der Messlösung einstellen. Bei diesen Lösungen handelt es sich daher um Gesamtionenstärkeneinsteller (Total Ionic Strength Adjustment Buffer = TISAB). Da die TISAB-Lösung normalerweise eine Ionenstärke von $0,1 \text{ mol/l}$ einstellen soll, ist die Pufferkapazität begrenzt. Bei stark sauren oder stark basischen Proben kann eine Verdünnung der Proben nötig sein. In einigen Fällen hilft auch der Zusatz einer starken Säure oder Base zum Abstumpfen der Lösung. Bei einer Fluoridmessung in starken Säuren genügt ein Zusatz 1 ml Natriumhydroxidlösung $c(\text{NaOH}) = 10 \text{ mol/l}$ pro 100 ml Probe um zu erreichen, dass die TISAB-Lösung zur restlichen pH-Einstellung reicht. Vom Neutralisieren der Probe ist abzuraten, da dieses häufig zu unterschiedlichen Ionenstärken der Messlösungen führt.

3.1.4 Störionen

Es handelt sich hierbei um Ionen, die entweder aufgrund einer Querempfindlichkeit der Messelektrode stören, um Komplexbildner oder Fällungsmittel, welche die zu Messende Substanz binden. Beseitigen lassen sich diese Ionen mit den verschiedensten Verfahren:

3.1.4A Aufschluss

Zum Aufschluss eignen sich meist starke Säuren. In einigen Fällen kann zusätzlich ein Oxidationsmittel erforderlich sein. Eine Aufschlusstemperatur von z. B. 100°C erhöht die Reaktionsgeschwindigkeit. Geeignete Aufschlussmittel können sein:

- Schwefelsäure mit Ammoniumperoxodisulfat
- Salpetersäure
- Salpetersäure/Salzsäure-Mischung

Diese Chemikalien sind sehr aggressiv. Besonders bei hohen Temperaturen entstehen gesundheitsschädliche, manchmal auch giftige Gase. Einen Säureaufschluss sollte nur ausgebildetes Fachpersonal mit geeigneter Schutzausrüstung in einem Abzug ausführen. Nach dem Aufschluss den für die Messung optimale Ionenstärke und pH-Wert einstellen.

3.1.4B Umkomplexieren

Einige Ionen, wie z. B. Fluorid sind häufig komplex gebunden. Ein Weg, um Komplexe zu zerstören, ist der Aufschluss. Der meist weniger aufwändige Weg um das Fluorid aus den Verbindungen zu befreien, ist das umkomplexieren. Einige starke Komplexbildner binden das Metallion weit stärker als das Fluorid. Der Komplexbildner verdrängt das Fluorid aus der Komplexbindung und macht es so der Messung zugänglich. Geeignete Komplexbildner können sein:

- CDTA
- EDTA
- Tiron

3.1.4C Ausfällen

Die Fällungsreaktion ist eine einfache Methode, die verschiedensten Störionen aus der Messlösung zu entfernen. Die Zugabe von Silberionen kann z. B. störende Chloridion binden. Zu beachten ist, dass die ausgefallten Substanzen auch Messionen binden können und so Minderbefunde verursachen.

3.1.4D Austreiben

Ionen, wie Karbonate oder Sulfide, lassen sich durch eine einfache pH-Verschiebung in die wenig dissoziierte Gasform überführen und so aus der Messlösung entfernen. Neben diesen Verfahren gibt es noch eine Anzahl weiterer Möglichkeiten, wie die Extraktion, Ionenaustauscher und manchmal auch die Destillation.

3.2 Kalibrieren

Die Kennlinie der Messkette hängt stark von den jeweiligen Messbedingungen ab. Vor einer Messung ist es daher notwendig, das Messgerät die aktuellen Messkettendaten einzustellen. Das Justieren erfolgt je nach Messbereich mit zwei bis fünf Referenzlösungen.

3.2.1 Kalibrierverfahren

Für Routinemessungen im linearen Bereich der Kennlinie reicht eine einfache Zweipunktkalibrierung. Die Konzentrationen der Referenzlösungen sollten mindestens um Faktor einen 10, höchstens jedoch um einen Faktor 100 auseinanderliegen. Der lineare Bereich liegt meist um einen Faktor 100 über der für die Messkette angegebenen Messbereichsuntergrenze. Für sehr genaue Messungen ist eine Mehrpunktkalibrierung mit mindestens drei, besser fünf Referenzlösungen, zu empfehlen. Die Konzentrationen sollen hierbei äquidistant über den Messbereich verteilt sein. Die Berechnung der Kenndaten sollte über eine lineare Regression erfolgen. Für den nichtlinearen Bereich zwischen Nachweisgrenze und linearen Bereich ist eine Mehrpunktkalibrierung zu empfehlen.

3.2.2 Referenzlösungen

Je ähnlicher die Referenzlösungen den Messlösungen sind, desto besser ist dies für die Reproduzierbarkeit der Messung. Die Referenzlösungen daher in allen Punkten wie die Messlösungen behandeln. Bei Proben mit besonderen Eigenschaften, z. B. hohe Säurekonzentrationen, sollte man auch der Referenzlösung eine entsprechende Menge Säure zufügen. Kalibrierreferenzlösungen sollten entweder frisch aus den Feststoffen oder zumindest aus konzentrierten Stammlösungen angesetzt sein. Verdünnte Lösungen sind häufig instabil. Luftsauerstoff verdirbt z. B. verdünnte Cyanidlösungen.

3.3 Messung

Die Potentiometrie bietet eine Anzahl von Möglichkeiten, die Konzentration einer Substanz zu bestimmen. Welches dieser Verfahren für eine Messung optimal ist, hängt in erster Linie von der zu Messenden Substanz und den Bedingungen der Messlösung ab. Je ähnlicher die Messbedingungen in den Standard- und Messlösungen sind, um so einfacher kann das Messverfahren sein.

3.3.1 Direktpotentiometrie

Es ist das bekannteste und einfachste Verfahren. Die Messung erfolgt einfach durch Eintauchen der Messkette in die Messlösung. Voraussetzung ist eine ausreichende Vorbereitung der Probe. Messprobleme sind z. B. auf unzureichend angepasste Messbedingungen zurückzuführen, z. B. pH-Wert, Temperatur oder Störionen. Die Direktpotentiometrie erfordert eine vorherige Kalibrierung der Elektrode (siehe oben)

3.3.2 Inkrementverfahren

Es handelt sich hierbei um einen Sammelbegriff für Verfahren, bei denen man entweder:

- ein bekanntes Volumen einer Referenzlösung zur Messlösung gibt, z.B. Standardaddition,
- oder ein bekanntes Volumen Messlösung zur Standardlösung gibt, z.B. Probenaddition.

Zur Messung sind zwei, manchmal auch drei, Spannungswerte erforderlich:

- Die Messkettenspannung in der Vorlage (Mess- bzw. Referenzlösung) vor der Zugabe der Inkrementlösung (Mess- bzw. Referenzlösung)
- Die Messkettenspannung in der Vorlage nach Zugabe der Inkrementlösung.

Die Konzentration berechnet das Gerät aus der Spannungsänderung. Grundlage der Berechnung ist, dass die Spannung vom Logarithmus der Konzentration abhängt. Aus der Spannungsänderung lässt sich daher direkt ableiten, in welchem Verhältnis die Zugabe der Inkrementlösung die Konzentration änderte. Zum Beispiel ändert eine Verzehnfachung der Konzentration die Spannung um ca. 59 mV (bei 25°C und einwertigen Ionen).

Im Ausgleich zu dem im Vergleich zur Direktpotentiometrie komplizierteren Messverfahren ist bei den erwähnten Inkrementverfahren eine separate Kalibrierung nicht erforderlich.