

Kvalita měření pH, teorie a praxe

Ing. Zdeněk Žák/ WTW, s.r.o.

Stanovení hodnoty pH patří vůbec k nejčastějším požadavkům v procesním, laboratorním i terénním měření v běžné praxi. Dále se zaměříme na exaktnější metody měření pH a opomineme orientační stanovení, založená na subjektivním posouzení (vybarvení papírku, atp.) Hodnotu pH nemůžeme měřit přímo, jedná se zpravidla o elektrické měření neelektrické veličiny na elektrochemickém principu. Měřicí řetězec má v takovém případě 2 hlavní články – milivoltmetr (pH metr) a pH sondu generující napětí v závislosti na pH vzorku, do něhož je ponořena.

Definice hodnoty pH (1):

$$\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+}$$

Je dána jako záporně vzatý logaritmus aktivity vodíkových iontů.

Jak je možné určit hodnotu pH? Potenciometricky dle Nernstovy rovnice (2):

$$E = E_0 + 2,303 \frac{RT}{F} \log a_{\text{H}^+}$$

E: měřené napětí, E_0 : normální napětí při aktivitě = 1 mol/l,

R: plynová konstanta, T: absolutní teplota v Kelvinech, F: Faradayova konstanta,

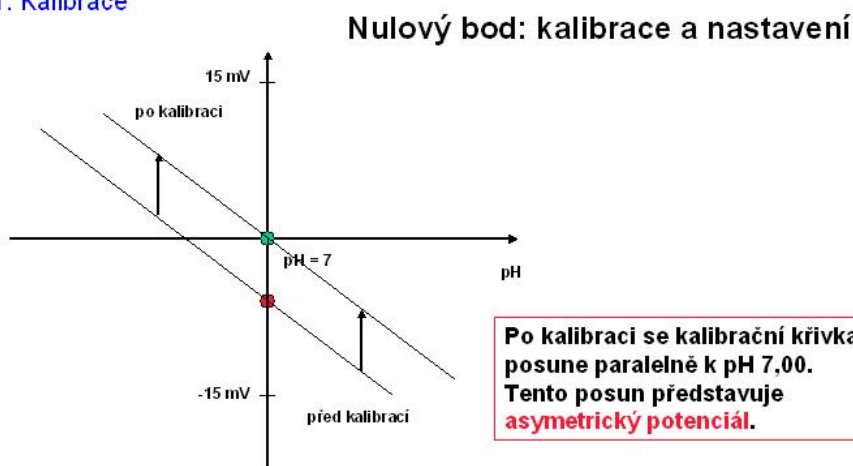
H^+ - aktivita v roztoku

Kalibrace elektrody

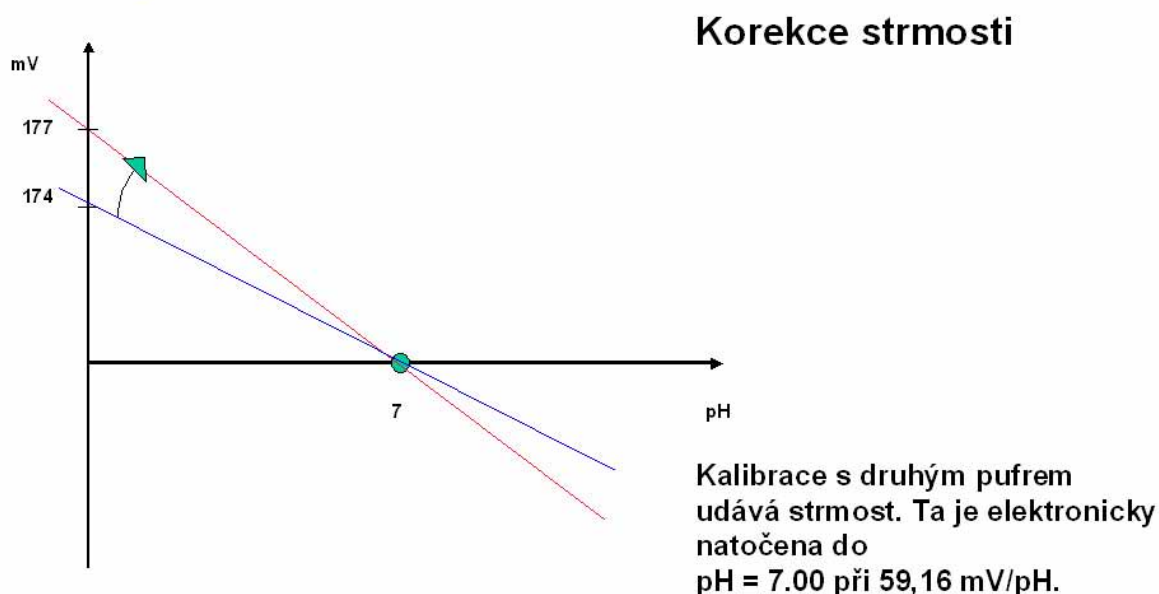
Kalibrací pH sondy vlastně musíme vždy začít správné měření pH a poté je nutné kalibraci v pravidelných intervalech po celou dobu životnosti pH sondy opakovat. Při kalibraci zadáme výchozí podmínky programu pro výpočet hodnoty pH do paměti pH metru. Kalibraci musíme provést min. v jednom bodě, ale doporučuje se kalibrace dvou, nebo třibodová. Nejčastěji se spokojíme s kalibrací ve dvou bodech. Tak určujeme 2 hlavní faktory sondy, které nám mj. slouží i k jejímu ohodnocení.

1. ASY asymetrický potenciál, tj. nulový bod (viz. Graf č.1)
2. Tzv. strmost elektrody (slope) (viz. Graf č.2)

Graf 1: Kalibrace



Graf 2: slope



Z výše uvedeného je patrné, že v takovémto případě potřebujeme ke kalibraci 2 kalibrační pH standardy, tzv. pH pufrů, např. pH 4 a 7.

Životnost pH sondy

Jednoznačně nelze stanovit tento parametr, protože je silně odvislý na podmínkách měření, teplotě, na chemické i mechanické agresivitě vzorku, či na údržbě. Sklo membrány stárne např. rychleji při vyšší teplotě. Usazeniny a cizí povlak na povrchu elektrody způsobuje menší citlivost H^+ , doba odezvy je potom větší. Při měření při 20°C- životnost sondy 1 rok, při 80°C životnost např. jen 6 týdnů (při stálém měření). Můžeme se ale naopak setkat se sondou, která měří a má ještě slušné parametry i po 2 letech. Výrobci však většinou poskytují záruky v rozsahu 6 až 18 měsíců, někdy s různými výhradami a omezeními.

Pufry

Kalibrační vodné roztoky nebo speciální soli, které nejsou zcela disociovány a zaručují definovanou hodnotu pH, zpravidla tabelovanou při různých teplotách. Malý přídavek H^+ - nebo OH^- - ionů neohroží pH hodnotu těchto roztoků ! (Pozor: vodivostní standardy nejsou pH pufrů!) Všeobecná přesnost nejčastěji používaných technických pufrů je: $\pm 0,02$ pH...

Porovnatelnost pH hodnot pufrů:

Mezinárodní standardy jsou měřeny a certifikovány podle postupů např. NIST (USA) nebo PTB (D). Pufrů dělíme podle jejich přesnosti:

- Primární standard
- Sekundární standard
- Pracovní referenční standardy•Technické pufrů

Stručné závěry pro kalibraci:

- o Elektroda generuje napětí v závislosti na hodnotě pH v roztoku.
- o Hodnota pH se spočítá v závislosti na napětí.
- o Pro výpočet je nutné znát 2 faktory o elektrodě: nulový bod/ asymetrický potenciál ASY a strmost.
- o Tyto faktory se určí při kalibraci pomocí pufrůvých roztoků s definovanou hodnotou pH.
- o Používejte pouze čerstvé pufrů a pouze jednou.
- o Vlastností každé elektrody je, že mění své technické parametry v čase, pH sonda „stárne“ i když jí nepoužíváme.
- o Pro přesné a reprodukovatelné měření je pravidelná kalibrace nezbytností.
- o Četnost kalibrace závisí na druhu vzorku a okolnostech měření (dále např. DIN 19268).
- o Delší dobu nepoužívané sondy, nebo zcela nové se musí před použitím nakalibrovat.
- o Snahou by měla být kalibrace za podmínek co nejbližších skutečnému měření

Jak již bylo uvedeno, parametr teploty vyplývá mj. z rovnice (1) a je velmi důležitý. Znamená to tedy, že pro exaktní stanovení pH musíme navíc měřit i teplotu? Ano je tomu tak, dnešní pH sondy jsou často vybaveny integrovaným teplotním čidlem a slušný pH metr má zpravidla i teplotní měřicí vstup, do kterého je možné zapojit i externí teplotní čidlo. Pokud tomu tak není, měli bychom mít alespoň možnost zadat teplotu manuálně. Každý vzorek má svou vlastní teplotu/pH charakteristiku (teplotní koeficient). Teplotní závislost vzorků není běžně známá (s výjimkou pH pufrů).

Vlastnosti pH metru

Vedle tří nejčastěji uváděných parametrů v technických datech, **rozsah měření, přesnost a rozlišení**, je dále dobré mít na zřeteli i další parametry.

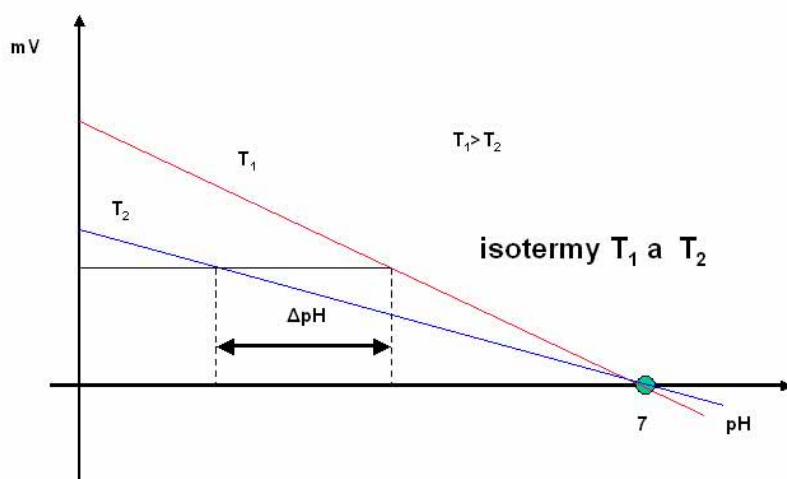
Teplotní kompenzace

Teplotní kompenzace umožňuje korigovat vliv teploty na strmost elektrody. Tento vliv může být korigován pomocí automatické nebo manuální teplotní kompenzace a tato možnost bývá udávána jako jeden ze sledovaných parametrů pH metru.

0 °C = 54.2 mV/pH jednotku
 25 °C = 59.2 mV/pH jednotku
 50 °C = 64.1 mV/pH jednotku
 75 °C = 69.1 mV/pH jednotku

Graf 3: Vliv teploty na měření pH

Teplotní kompenzace



ΔpH : chyba měření bez teplotní kompenzace

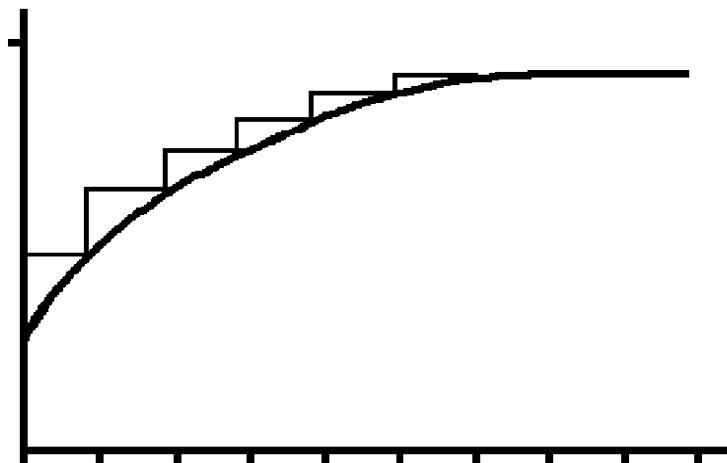
$$S_T = S_{298\text{ K}} \times \frac{T}{298\text{ K}}$$

Pozn: Průsečík nemusí být bezpodmínečně při pH 7, isotermy se protínají v „isotermní průsečíkové oblasti“. Kvalita elektrody: průsečík blízký pH 7.

Přímá část charakteristiky strmosti se otočí kolem teoretického bodu průsečíku při 0 mV. Rotace kolem 0 mV často způsobí chybu, protože skutečný průsečík je vzácně přesně při 0 mV.

Kontrola driftu

Při spuštění měření hodnoty na displeji kolísají a měřený signál se začíná ustalovat po určité době (doba odezvy). Abychom měli jistotu, že neukončíme měření dříve než je dosaženo jistého kriteria stability měřeného signálu a tím nezatížíme výsledek neznámou chybou, bývají pH metry vybaveny funkcí AutoRead.



Některé další znaky pH metru

- o **Indikace kvality/ hodnocení pH sondy** (jako výsledek po kalibraci). Užitečná vlastnost, která nám říká, v jakém stadiu životnosti se nachází pH sonda v aktuálním stavu. Způsob hodnocení např. na 4 kategorie, může vypadat následovně. Přičemž vždy platí, že při mezních hodnotách nejhoršího stavu, by pH metr neměl měření vůbec umožnit (Chybové hlášení).

Kriteria kvality pro pH sondy: (při 25 °C)

(Pamatujte: teoretické hodnoty: 0-bod (asymetrie) = $\pm 0,0$ mV ; strmost: -59,16 mV/pH)

Výborná elektroda:

0-bod (asymetrie) = ± 15 mV

a

strmost: -58,0 -60,0 mV/p

(indikace : tři segmenty)

Velmi dobrá elektroda:

0-bod (asymetrie) = ± 15 mV

a

strmost: -57,0 -58,0 mV/p

(indikace : dva segmenty)

Dobrá elektroda:

0-bod (asymetrie) = ± 20 mV

a

strmost: -56,0 -57,0 mV/p

(indikace : jeden segment)

Uspokojivá elektroda:

0-bod (asymetrie) = ± 30 mV

nebo

strmost: -50,0 -56,0 mV/p

(indikace : bez segmentů)

Horší než "uspokojivá" znamená : chyba kalibrace : Error !!!

- o **Sledování data kalibrace**, event. upozornění na nutnost kalibrace po vypršení časového limitu.
- o **Paměť dat**, přenositelnost naměřených hodnot a jejich správa a zpracování.

Jak přesně jsme schopni stanovit pH

Je třeba mít na paměti, že výsledná přesnost měření je totálním diferencíálem chyb v celém měřícím řetězci a nelze se proto omezit jen na jeho jeden článek. Navíc je potřeba přistupovat uvážlivě k datům a prohlášením některých výrobců nebo prodejců, jestliže avizují nereálné parametry přístrojů nebo sond, nebo v rámci svých sloganů avizují tak jednoduchou obsluhu bez nutnosti kalibrace, že vlastně obsluha musí jen několik sekund počkat se založenými rukama na superpřesný výsledek na

hranici pusté teorie. **Přesnost stanovení pH je závislá především na obsluze** (viz. DIN 19268). Praktická hranice orientačních hranic dosažitelné přesnosti je asi tato:

Standardní odchylka pH hodnoty: (max. dosažitelná) < 0,01 při

(res měřidla: 0,001; 3 bodová kalibrace; použité DIN pufrů; strmost: -57mV-61mV
ASY: +/-15 mV; 0,1 mV/10 minut (max přípustný drift); ATC a míchání.

a

Maximální dosažitelná přesnost:

+/- 0,02 pro měření v laboratoři

+/- 0,1 pro online měření

Čeho se vyvarovat

- o Plnění otvor elektrody během měření zavřený
- o Přechovávání sondy na suchu nebo v destilované vodě
- o Používání sondy jako míchadlo
- o Mechanické čištění a drhnutí skleněné membrány
- o Usazeniny na membráně nebo diafragma
- o Vyteklý referenční systém
- o Opakované použití pufru

Co dělat v případě problémů

Základní kontrola

1. správné připojení sondy a zapnutí pH metru (baterie, napětí)
2. v případě režimu automatické identifikace pufru zjistit, zda je vhodný pro danou aplikaci a použití s daným pH metrem
3. čistota sondy, kabelu a konektorů, suché a bez koroze
4. v případě vzduchových bublin v elektrolytu sondy je lehce vytřepeme, jako když se skleává teploměr
5. u plnicí elektrody: plnicí otvor otevřený a hladina elektrolytu sondy o min. 5 cm výše než hladina měřeného vzorku
6. dostatek kalibračního pufru, aby byla při kalibraci ponořena membrána i diafragma pH sondy
7. používat vždy jen jednou a čerstvé pufru

Důkladná kontrola

1. zapnout pH metr v modu mV, ponořit sondu do pufru pH 7 a zapsat si hodnotu napětí v mV
2. v případě potenciálu (-30, +30) mV jdi na 4.
3. referenční elektrolyt je možná „otrávený“, vypustit, vypláchnout čerstvým elektrolytem a naplnit nový elektrolyt. Kontrola napětí, jestliže je stále mimo rozsah +/- 30 mV – elektroda je otrávená nevratně a musí se vyměnit.
4. po opláchnutí umístit elektrodu do pufru 4 a zjistit hodnotu potenciálu v mV
5. Jestliže je napětí v rozmezí +/- 30 mV, elektroda je necitlivá. Když nepomáhá kontola všech kontaktů a spojení, sonda je zřejmě vnitřně poškozená a musí se vyměnit.
6. V případě napětí mezi 50 a 150 mV může být zanešená membrána. Opakovat zkoušku po jejím očištění. Když to nepomáhá, elektroda může být přestárlá a musí se vyměnit.
7. V případě napětí 150 a 250 mV, sonda je OK a chyba je zřejmě v pH metru.
8. Když je napětí mezi 150 a 250 mV, ale kolísá, může být zablokovaná nebo špinavá diafragma. Jestliže nepomůže její vyčištění, elektroda se musí vyměnit.

E_0 ± 30 mV	Slope 160 – 180 mV (pH 4/7)	Drift ± 1,5 mV	Příčina	Akce
OK	OK	OK	Sonda i pH metr OK, problém je ve vzorku	X
55-65	< 10	OK	Skleněná membrána rozbitá	R
> ± 30	OK	OK	Špatný nebo kontaminovaný elektrolyt	E
> ± 30	OK	> ± 1,5	Otrávená referenční elektroda	R

OK	< 10	OK	Kabel, elektr. poškození, zkrat	R
OK	50 –150	OK	Stará membrána nebo sonda	R
> ± 30	50 –150	> ± 1,5	Membrána či diafragma zašpiněná	C
> ± 30	> 10	> ± 1,5	El. Poškození, kabel, přerušené spojení	R
Ok	OK	> ± 1,5	Zablokovaná diafragma	R

R – výměna elektrody **C** – vyčistit **E** – výměna elektrolytu

I poté stále nevyhovující výsledek (drift, přesnost)

- o Výběr vhodnější elektrody
- o Extrémní koncentrace solí nebo malá iontová síla vzorku (čistá, dešťová voda) ⇒ požadavek na kvalitnější elektrodu s platinovou nebo rukávovou diafragmou
- o To samé platí i pro vzorky s vyšší koncentrací kovových iontů (Cu, Ag, Pb, Hg).

Článek je zaměřen zejména na nejčastěji se vyskytující otázky a problémy z praxe tak, jak se s nimi autor setkává u uživatelů, ale i často v síti autorizovaných prodejců a distributorů laboratorní a měřicí techniky.

- Konec-