

Teoria pomiaru pH



Praktyczny
opis metody
wykonywania
pomiarów pH

Warunki
laboratoryjne

Przewodnik wykonywania pomiarów pH

Teoria i praktyka aplikacji laboratoryjnych

METTLER TOLEDO

Spis treści	1
1. Wprowadzenie do pomiaru pH	5
1.1. Kwaśny czy zasadowy	5
1.2. Dlaczego wykonuje się pomiary?	6
1.3. Narzędzia do pomiarów pH	7
a) Elektroda pH	9
b) Elektrody referencyjne	10
c) Elektrody kombinowane	11
1.4. Prawidłowe pomiary pH - praktyczny przewodnik	11
a) Przygotowanie próbki	11
b) Kalibracja	12
c) Elektroda pH	14
d) Oczekiwana dokładność pomiaru	15
Przewodnik krok po kroku dotyczący pomiarów pH	15
2. Wybieranie elektrod i postępowanie z elektrodami	18
2.1. Różne rodzaje złączy	18
a) Złącza ceramiczne	18
b) Złącza tulejowe / uziemione złącza szklane	19
c) Otwarte złącza	21
2.2. Systemy referencyjne i elektrolity	21
2.3. Rodzaje szkła membrany i kształty membran	23
2.4. Elektrody pH do specyficznych zastosowań	25
Łatwe próbki	25
Próbki złożone lub próbki o nieznanym składzie	26
Emulsje	26
Próbki półstałe i stałe	27
Płaskie próbki i próbki bardzo małe	27
Próbki małe i trudne pojemniki na próbki	27
Badanie wielu próbek lub próbki bardzo lepkie	28
2.5. Konserwacja elektrody	28
2.6. Przechowywanie elektrody	29
Przechowywanie krótkoterminowe	29
Przechowywanie długoterminowe	29
Czujniki temperatury	29
2.7. Czyszczenie elektrody	29
Zanieczyszczenie elektrody przez siarczek srebra (Ag_2S)	30

	Zanieczyszczenie elektrody przez chlorek srebra (AgCl)	30
	Zanieczyszczenie przez białka	30
	Inne zanieczyszczenia złącza	30
2.8.	Regeneracja i żywotność elektrody	30
2.9.	Inteligentne zarządzanie czujnikiem (ISM)	31
2.10.	Dodatkowe informacje	32
3.	Rozwiązywanie problemów związanych z pom. pH	33
3.1.	Sprawdzanie miernika i kabla	33
3.2.	Sprawdzanie temperatury próbki i aplikacji	34
3.3.	Sprawdzanie buforów i procedury kalibracji	34
	Kilka porad dotyczących używania buforów	36
3.4.	Sprawdzanie elektrody	36
4.	Ogólna teoria pH	39
4.1.	Definicja wartości pH	39
4.2.	Zależność pomiędzy stężeniem i aktywnością	40
4.3.	Roztwory buforowe	42
	Pojemność buforowa (β)	43
	Wartość rozcieńczenia (ΔpH)	44
	Wpływ temperatury ($\Delta\text{pH}/\Delta T$)	44
4.4.	Łańcuch pomiarowy pH	44
	Elektroda pH	46
	Elektroda referencyjna	47
4.5.	Kalibracja/adiustacja układu pomiarowego pH	49
4.6.	Wpływ temperatury na pomiary pH	50
	Wpływ temperatury na elektrodę	50
	Przecięcie izotermiczne	51
	Inne zjawiska związane z temperaturą	52
	Zależność temperaturowa badanej próbki	52
4.7.	Zjawiska w przypadku roztworów specjalnych	53
	Błąd alkaliczny	53
	Błąd kwasowy	54
	Reakcje z elektrolitem referencyjnym	54
	Media organiczne	55
5.	Dodatki	57
5.1.	Tabele temperatury dla buforów METTLER TOLEDO	57

W przewodniku opisano w czytelny i praktyczny sposób metodę wykonywania pomiarów pH w warunkach laboratoryjnych. Podano wiele porad i wskazówek odnoszących się do kluczowych etapów pomiaru. Cały opis procesu pomiarowego uzupełniono następnie o teoretyczny opis pomiarów kwasowości i zasadowości. Zwrócono również uwagę na różne rodzaje dostępnych elektrod pH. Podano kryteria, którymi należy się kierować, aby dla konkretnej próbki wybrać właściwą elektrodę.

1. Wprowadzenie do pomiaru pH

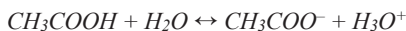
1.1. Kwaśny czy zasadowy?

Dlaczego uznajemy, że będący w powszechnym użyciu ocet jest kwaśny? Wynika to z tego, że ocet zawiera nadmiar jonów wodorowych (H_3O^+). Właśnie nadmiar tych jonów sprawia, że dany roztwór jest kwaśny, natomiast nadmiar jonów wodorotlenowych (OH^-) powoduje, że coś jest zasadowe lub alkaliczne. W czystej wodzie wszystkie jony wodorowe zostały zubożnione przez jony wodorotlenowe, stąd pH takiego roztworu uznajemy za obojętne.



Rysunek 1. Produktem reakcji kwasu z zasadą jest woda.

Jeśli cząsteczki substancji w wyniku dysocjacji uwalniają jony wodorowe lub protony, substancję taką nazywamy kwasem. Roztwór tej substancji staje się kwaśny. Do najbardziej znanych kwasów należy: kwas chlorowodorowy, kwas siarkowy i kwas octowy zwany również octem. Dysocjację octu przedstawiono poniżej:



Rysunek 2. Dysocjacja kwasu octowego.

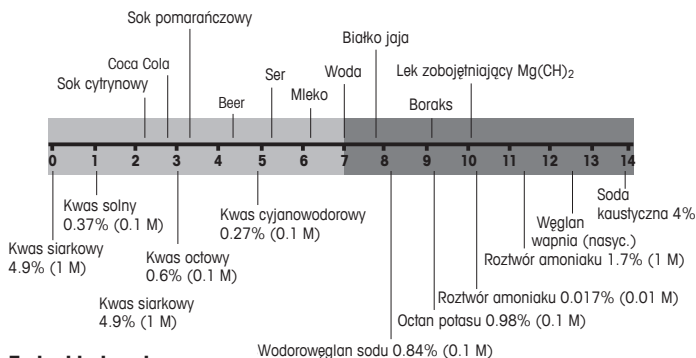
Nie każdy kwas jest tak samo mocny. Poziom kwasowości roztworu zależy od całkowitej ilości znajdujących się w nim jonów wodorowych. Wartość pH jest definiowana jako ujemny logarytm stężenia jonów wodorowych (aktywności jonów wodorowych, by być bardziej precyzyjnym). Bardziej szczegółowe informacje dotyczące aktywności jonów wodorowych można znaleźć w rozdziale 4.2).

$$pH = -\log [H_3O^+]$$

Rysunek 3. Formuła do obliczenia wartości pH w oparciu o stężenie jonów wodorowych.

Różnicę pomiędzy substancjami kwaśnymi i zasadowymi można w sposób ilościowy określić, wykonując pomiary pH. Na rysunku 4 podano wartości pH dla kilku powszechnie znanych substancji i związków chemicznych:

Żywność i napoje / produkty używane w domu



Związki chemiczne

Rysunek 4. Wartości pH niektórych chemikaliów i produktów codziennego użytku.

Zasadowy zakres skali pH obejmuje wartości od pH 7 do 14. W tym zakresie przeważają jony wodorotlenowe nazywane inaczej jonami OH^- . Roztwory o pH z tego zakresu otrzymuje się przez rozpuszczenie zasady w wodzie. Zasada ulega dysocjacji, uwalniając jony wodorotlenowe i właśnie te jony sprawiają, że roztwór jest alkaliczny. Do najbardziej znanych zasad należy wodorotlenek sodu, amoniak oraz węglan.



Rysunek 5. Reakcja amoniaku z wodą.

Cała skala wartości pH w roztworach wodnych obejmuje zakres kwaśny i zasadowy. Wartości mogą się zmieniać w zakresie od 0 do 14, gdzie wartości pH od 0 do 7 uznaje się za kwaśne, natomiast wartości pH od 7 do 14 są uznawane za alkaliczne. Wartość pH 7 oznacza odczyn obojętny.

1.2. Dlaczego wykonuje się pomiary pH?

pH mierzymy z wielu różnych powodów, a mianowicie po to, by:

- wytwarzać produkty o określonych właściwościach – kontrola pH podczas produkcji pozwala mieć pewność, że produkt końcowy spełnia wymagania ustalonych specyfikacji. pH może w poważnym stopniu zmieniać takie właściwości produktu końcowego jak wygląd i smak.
- zmniejszyć koszty produkcji – wiąże się to z wyżej wymienionym powodem. Jeśli wydajność danego procesu produkcji jest wyższa przy danej wartości pH, oznacza to, że koszty produkcji dla tej wartości będą niższe.

- unikać zagrożenia dla ludzi, strat materiałowych i szkód w środowisku naturalnym – niektóre produkty mogą być szkodliwe przy konkretnym pH. Należy zachować szczególną ostrożność, aby nie wprowadzać tych produktów do środowiska naturalnego, ponieważ mogą być szkodliwe dla ludzi lub powodować uszkodzenia urządzeń. Aby móc ustalić, czy taka substancja stanowi zagrożenie, należy najpierw zmierzyć jej wartość pH.
- spełnić wymagania przepisów prawnych – niektóre substancje mogą być szkodliwe, co wskazano powyżej. Rządy wielu państw ustanawiają zatem wymagania prawne, których celem jest ochrona ludności przed zagrożeniem stwarzanym przez substancje niebezpieczne.
- chronić urządzenia – urządzenia produkcyjne mające kontakt z reagentami w trakcie procesu produkcji mogą ulegać korozji, jeśli wartość pH nie mieści się w odpowiednim zakresie. Procesy korozyjne skracają okres eksploatacji linii produkcyjnej. Monitorowanie pH jest zatem bardzo ważne, ponieważ pozwala chronić linię produkcyjną przed niepotrzebnymi uszkodzeniami.
- realizować prace badawczo-rozwojowe – wartość pH jest również ważnym parametrem podczas badań naukowych, takich jak badania procesów biochemicznych.

Przykłady te potwierdzają ogromne znaczenie pH w wielu różnych aplikacjach. Właśnie dlatego pH jest tak często oznaczanym parametrem.

1.3. Narzędzia do pomiarów pH

Aby móc zmierzyć pH, należy mieć do dyspozycji odpowiednie narzędzie pomiarowe, które jest czułe na jony wodorowe wpływające na wartość pH. Do wykonania pomiaru potrzebny jest czujnik ze szklaną membraną, która jest czuła na jony wodorowe. Pomiar polega na śledzeniu oddziaływania pomiędzy czujnikiem i roztworem próbki. Obserwowany potencjał samej elektrody czułej na pH nie dostarcza jednak wystarczających informacji, stąd potrzebny jest drugi czujnik. Jest to czujnik zapewniający sygnał referencyjny lub inaczej potencjał dla czujnika pH. Do określenia wartości pH badanego roztworu należy koniecznie użyć różnicy potencjałów pomiędzy tymi elektrodami.

Odpowiedź elektrody czułej na pH zależy od stężenia jonów H^+ . Uzyskiwany sygnał jest pochodną kwasowości lub zasadowości roztworu. Elektroda referencyjna nie reaguje na stężenie jonów H^+ w roztworze próbki, a zatem zawsze będzie wytwarzać taki sam, stały potencjał, w odniesieniu do którego mierzony jest potencjał czujnika pH.

Potencjał pomiędzy dwoma elektrodami jest zatem miarą ilości jonów wodorowych w roztworze, która zgodnie z definicją daje wartość pH roztworu. Potencjał ten jest liniową funkcją stężenia jonów wodorowych w roztworze, co pozwala wykonywać pomiary ilościowe. Wzór tej funkcji przedstawiono poniżej na rysunku 6:

$$E = E_0 + 2.3RT/nF \cdot \log [H_3O^+]$$

E = mierzony potencjał

E_0 = stała

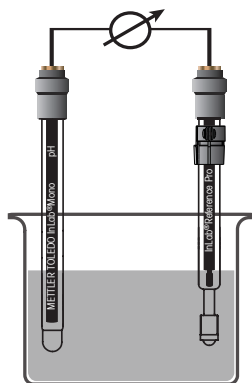
R = stała gazowa

T = temperatura w stopniach Kelwina

n = ładunek jonu

F = stała Faradaya

Rysunek 6. Zależność pomiędzy ilością kwasu w roztworze i potencjałem wyjściowym elektrody pH.

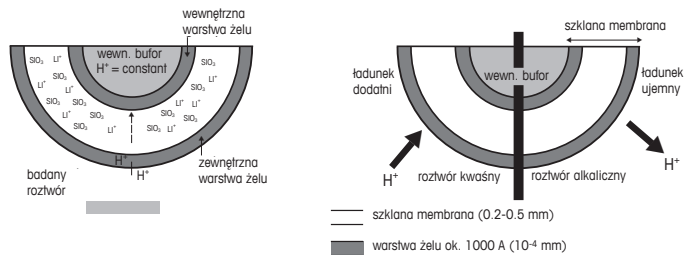


Rysunek 7. Stanowisko pomiarowe składające się z czujnika pH i czujnika referencyjnego.

Na rysunku 7 przedstawiono stanowisko do wykonywania pomiarów pH składające się z dwóch oddzielnych czujników: czujnika pH i czujnika referencyjnego. W chwili obecnej powszechnie stosowanym rozwiązaniem jest łączenie tych dwóch oddzielnych czujników w jedną elektrodę. Elektroda będąca połączeniem elektrody referencyjnej i elektrody pH jest nazywana elektrodą kombinowaną pH. Każda z tych trzech elektrod jest inna i posiada swoje własne istotne cechy i właściwości.

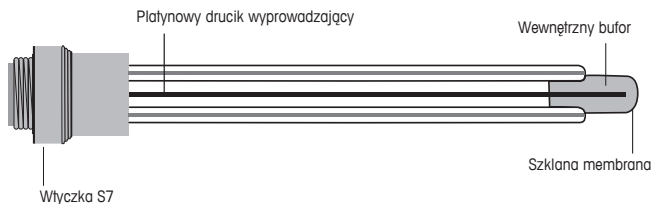
a) Elektroda pH

Elektroda pH jest tym elementem, który w rzeczywistości odpowiada za detekcję pH w roztworze. Elektroda składa się ze szklanego trzonu, na którego końcu znajduje się cienka szklana membrana czuła na jony H^+ . Na zewnętrznej powierzchni tej membrany powstaje warstwa żelu, gdy jest ona wprowadzana do roztworu wodnego. Podobna warstwa żelu powstaje również na wewnętrznej powierzchni szklanej membrany, ponieważ elektroda jest wypełniona wewnętrznym wodnym roztworem elektrolitu. Przykładową warstwę żelu przedstawiono na rysunku poniżej:



Rysunek 8. Przekroje poprzeczne przez szklaną membranę.

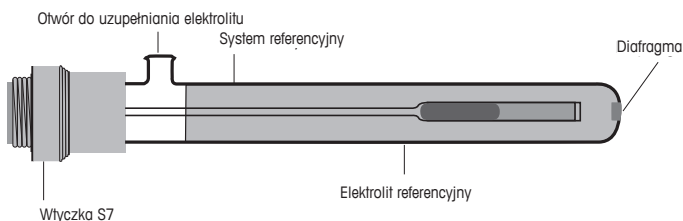
Jony H^+ mogą dyfundować do i z warstwy żelu, w zależności od wartości pH, a zatem i w zależności od stężenia jonów H^+ w badanym roztworze. Jeśli roztwór jest alkaliczny, jony H^+ dyfundują z warstwy żelu. Po zewnętrznej stronie membrany wytwarza się ładunek ujemny. Ponieważ elektroda szklana zawiera wewnętrzny bufor o stałej wartości pH, potencjał na wewnętrznej powierzchni membrany pozostaje stały podczas pomiaru. Potencjał elektrody pH stanowi zatem różnicę pomiędzy wewnętrznym i zewnętrznym ładunkiem membrany. Na rysunku 9 przedstawiono tradycyjną elektrodę pH.



Rysunek 9. Elektroda z membraną czułą na pH.

b) Elektrody referencyjne

Celem elektrody referencyjnej jest zapewnienie określonego stałego potencjału referencyjnego, w stosunku do którego zostanie zmierzony potencjał czujnika pH. Aby było to możliwe, elektroda referencyjna musi być wykonana ze szkła, które nie jest czułe na obecne w roztworze jony H^+ . Elektroda ta musi być również otwarta na środowisko próbki, w której jest zanurzona. Aby to osiągnąć, w trzonie elektrody referencyjnej wykonany jest otwór lub złącze, przez które może wypływać do próbki wewnętrzny roztwór lub elektrolit referencyjny. Aby wynik pomiaru był prawidłowy, elektroda referencyjna i półogniwo pH muszą znajdować się w tym samym roztworze. Typową elektrodę referencyjną przedstawiono na rysunku poniżej:



Rysunek 10. Elektroda referencyjna z elektrolitem referencyjnym, elementem referencyjnym i złączem.

Elektroda jest skonstruowana w taki sposób, że wewnętrzny element referencyjny jest zanurzony w określonym buforze referencyjnym i ma pośredni kontakt z roztworem próbki poprzez złącze. Taki łańcuch połączeń zapewnia stabilny potencjał.

Dostępnych jest kilka systemów referencyjnych, ale najczęściej stosowanym w chwili obecnej jest system srebro/chlorek srebra. Potencjał tego systemu referencyjnego określa elektrolit referencyjny i element referencyjny srebro/chlorek srebra. Ważne jest, aby elektrolit referencyjny posiadał wysokie stężenie jonów dające niski opór elektryczny (bardziej szczegółowe informacje można znaleźć w rozdziale 4.4).

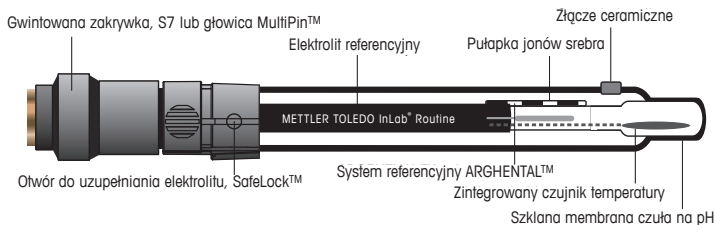
Ponieważ elektrolit referencyjny wypływa w trakcie trwania pomiaru do roztworu próbki, należy mieć świadomość możliwości zachodzenia reakcji pomiędzy elektrolitem referencyjnym i roztworem próbki. Sytuacja taka może mieć niekorzystny wpływ na elektrodę i wynik pomiaru (bardziej szczegółowe informacje można znaleźć w rozdziale 2.2).

c) Elektrody kombinowane

Postępowanie z elektrodami kombinowanymi (rysunek 11) jest znacznie łatwiejsze niż postępowanie z dwoma oddzielnymi elektrodami i są one obecnie powszechnie używane. W elektrodzie kombinowanej szklana elektroda czuła na pH jest koncentrycznie otoczona elektrodą referencyjną wypełnioną elektrolitem referencyjnym.

Oddzielone elementy pH i elementy referencyjne posiadają te same cechy jak oddzielne elektrody. Jedyną różnicą jest taka, że są one połączone w jedną, co ułatwia korzystanie z niej. Niezależne od siebie elektrody pH i elektrody referencyjne zamiast elektrody kombinowanej zaleca się stosować tylko wtedy, gdy ich spodziewane okresy eksploatacji znacząco się od siebie różnią.

Aby jeszcze bardziej uprościć pomiary pH, w korpusie zawierającym elementy pH i referencyjne można dodatkowo zainstalować czujnik temperatury. Umożliwia to wykonywanie pomiarów z kompensacją temperatury. Elektrody takie są nazywane również elektrodami typu 3 w 1.



Rysunek 11. Typowa kombinowana elektroda pH z wewnętrznym czujnikiem pH i zewnętrznym elementem referencyjnym.

1.4. Prawidłowe pomiary pH - praktyczny przewodnik

Narzędzia potrzebne do wykonania pomiaru pH są stosunkowo nieskomplikowane, łatwe w użyciu i umożliwiają uzyskanie wiarygodnych wyników pomiarów, gdy są używane w prawidłowy sposób. Należy przestrzegać kilku ważnych zasad, które zostały omówione poniżej w skróconej formie. Na zakończenie przedstawiono krok po kroku sposób uzyskania prawidłowych i dokładnych wyników pomiarów pH.

a) Przygotowanie próbki

Podczas przygotowania próbki do pomiarów należy przestrzegać pewnych zasad. Ważne jest wykonanie pomiaru temperatury próbki lub utrzymywanie tej temperatury na stałym znanym poziomie. Powodem takiego postępowania jest to, że wartość pH próbki jest zależna

od temperatury. Elektroda pH dostarcza wynik pomiaru, który jest zależny od temperatury. Ta zależność temperaturowa nie stanowi żadnego problemu, o ile wykonywany jest pomiar temperatury, którego wynik służy do skompensowania wartości pH.

Przed rozpoczęciem pomiaru pH należy zawsze dobrze mieszać próbkę, aby mieć pewność, że jest ona homogeniczna. Mierzona wartość odnosi się wtedy do całej próbki, a nie tylko do tej jej części, w której zanurzona jest elektroda.

W naczyniu musi znajdować się odpowiednia ilość próbki, aby złącze elementu referencyjnego było całkowicie zanurzone w próbce. Jest to wymagane do zapewnienia kontaktu pomiędzy wewnętrzną i zewnętrzną częścią elektrody referencyjnej i wypływu elektrolitu do próbki.

Jest rzeczą oczywistą, że podstawowe zasady dobrej praktyki laboratoryjnej takie jak stosowanie odpowiedniego, czystego i oznakowanego szkła powinny odnosić się również do pomiarów pH.

b) Kalibracja

Elektrodę pH należy regularnie kalibrować. Zaleca się, aby czynność tę wykonywać przynajmniej raz dziennie przed rozpoczęciem pomiarów. Podczas kalibracji określone jest nachylenie i przesunięcie elektrody. Teoretyczne nachylenie i przesunięcie uzyskuje się z równania Nernsta:

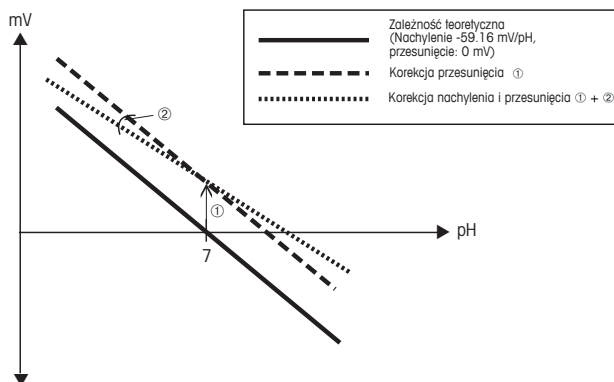
$$E = E_0 + 2.3RT / nF * \log [H_3O^+] = E_0 - 2.3RT / nF * pH$$

$$\text{Nachylenie} = 2.3RT / nF$$

$$\text{Przesunięcie} = \text{powinno wynosić } 0 \text{ mV w pH } 7.00$$

Rysunek 12. Nachylenie i przesunięcie dla elektrody pH.

Kalibracja jest konieczna, ponieważ pozwala dopasować nachylenie i przesunięcie elektrody do ich prawdziwych wartości dla danego systemu pomiarowego. Krzywa kalibracyjna jest następnie wykorzystywana do skorelowania zmierzonych wartości mV elektrody z wartością pH badanego roztworu.



Rysunek 13. Korelacja pomiędzy wartością mV mierzoną przez elektrodę pH i wartością pH w próbce. Przedstawiono krzywą o przebiegu teoretycznym oraz krzywe z kompensacją przesunięcia i z kompensacją nachylenia oraz przesunięcia.

Ponieważ każda elektroda posiada swój charakterystyczny punkt zera i swoje charakterystyczne nachylenie, zaleca się wykonywać kalibrację przynajmniej w dwóch punktach. Wyniki pomiarów otrzymywane przy pomocy tak skalibrowanej elektrody są bardziej wiarygodne i precyzyjne. Gdy pomiary są wykonywane w szerokim zakresie wartości pH, zaleca się wykonywać kalibrację przynajmniej w 3 punktach. Większość pehametrów umożliwia wykonywanie kalibracji 3-5 punktowych. Należy pamiętać, że pH badanych próbek powinno mieścić się w zakresie objętym przez kalibrację.

Podczas kalibracji elektrody większość pehametrów wymaga podania rodzaju buforów, które będą używane. Roztwory buforowe wytwarza kilku uznanych producentów. Specyfikacje buforów najbardziej znanych marek są już w pehametrach zaprogramowane w postaci tabel. Tabele te zawierają wartości pH grup buforów dla różnych temperatur. Można w ten sposób za jednym razem wybrać całą grupę, biorąc tym samym pod uwagę podczas kalibracji zależność temperaturową poszczególnych buforów. Tabele dla grup buforów METTLER TOLEDO można znaleźć w Dodatku 5.1. Jeśli nie jest stosowany żaden wewnętrzny lub zewnętrzny czujnik temperatury, należy upewnić się, że kalibracja i pomiary są wykonywane w tej samej temperaturze. W tym przypadku należy pamiętać o ręcznym wprowadzeniu temperatury, aby miernik mógł dokonać korekcji temperaturowej dla konkretnego buforu.

Bufory wykorzystywane do kalibracji są roztworami o odpowiedniej jakości, którym przypisano bardzo dokładne i precyzyjne wartości i są to wartości gwarantowane. Aby roztwory buforowe do kalibracji zachowały swoją wysoką jakość przez jak najdłuższy okres czasu, zaleca się przestrzegać następujących zasad:

- Zanotować datę pierwszego użycia na butelce z roztworem buforowym.
- Przechowywać butelki z roztworami buforowymi zawsze szczelnie zamknięte i użyć bufor natychmiast po jego nalanu.
- Nigdy nie wlewać używanego buforu z powrotem do oryginalnej butelki, ani nie mieszać wzorców kalibracyjnych pochodzących od różnych dostawców.
- Zapewnić, aby do butelki z roztworem buforowym nie dostawały się żadne zanieczyszczenia. Butelka powinna być zawsze szczelnie zamknięta.
- Przechowywać wzorce kalibracyjne w temperaturze pokojowej.
- Nie przechowywać butelek z roztworami buforowymi w miejscu bezpośredniego padania promieni słonecznych.
- Czyścić elektrody przed kalibracją i nigdy nie wykonywać kalibracji w oryginalnej butelce z roztworem buforowym.
- Nie stosować nigdy przeterminowanych wzorców kalibracyjnych lub wzorców, które podejrzewa się, że są zanieczyszczone.
- Zastąpić roztwór buforowy, którego data przydatności do użycia już upłynęła, nową butelką z roztworem.

Kalibrację elektrody wykonywać ponownie po jej czyszczeniu, konserwacji, regeneracji lub długim przechowywaniu, ponieważ wszystkie te czynniki mają wpływ na potencjał elektrody pH.

c) Elektroda pH

Elektrody pH odgrywają kluczową rolę w wykonywaniu prawidłowych pomiarów pH, ponieważ to od nich zależy rzeczywista wartość wyniku pH. Konserwacja elektrody jest zatem niezwykle ważna, ponieważ pozwala wydłużyć okres jej eksploatacji i uzyskiwać wyniki pomiarów o odpowiedniej jakości.

Jeśli elektrody nie są czyszczone po użyciu lub są zaniedbywane przez długi okres czasu, ich dokładność spada, co odbija się niekorzystnie na precyzji całego systemu pomiarowego. Można to zaobserwować w postaci stałego spadku nachylenia elektrody.

Jeśli wartość nachylenia spadnie poniżej 50 mV na dekadę (nachylenie 85 %) lub przesunięcie punktu zerowego przekracza ± 30 mV, intensywne ponowne kondycjonowanie powinno przywrócić sprawność elektrody do spodziewanego poziomu, ale może zająć konieczność zmiany elektrody w celu zapewnienia dokładnych pomiarów pH.

Spadek nachylenia lub pogorszenie sprawności pomiarowej elektrody może być konsekwencją, oprócz nieodpowiednich zabiegów konserwacyjnych, także innych czynników takich jak zablokowanie złącza referencyjnego, zanieczyszczenie bańki szklanej lub użycia niewłaściwych buforów kalibracyjnych. Bardziej szczegółowe informacje dotyczące konserwacji elektrod znaleźć można w rozdziale 2.

Temperatura jest również ważnym parametrem w przypadku elektrod. Mierzony w próbce potencjał elektrody zależy częściowo od temperatury tej próbki. Ponieważ jest to znana zależność liniowa, można ją również kompensować. Pojawia się jednak problem, gdy pomiędzy próbką i elektrodą występuje gradient temperatury. Konsekwencją takiego stanu rzeczy jest dryft wyniku pH, który trwa do momentu, aż nastąpi wyrównanie temperatury próbki i elektrody. W tym momencie odczyt ustabilizuje się. W przypadku braku świadomości występowania różnicy temperatur wydawać się może, że pomiar jest niestabilny. Jeśli niestabilność ta nie zostanie zauważona, pomiar zostanie wykonany w warunkach braku równowagi.

d) Oczekiwana dokładność pomiaru

Wiele czynników ma wpływ na dokładność wyniku pomiaru. Należą do nich m. in. dokładność buforów użytych do kalibracji, zastosowanie lub niezastosowanie kompensacji temperatury, użycie właściwej elektrody do konkretnej badanej próbki, użycie w mierniku właściwego punktu końcowego/punktu pomiarowego, zapewnienie elektrodzie odpowiedniego czasu na osiągnięcie stanu równowagi. W przypadku zachowania odpowiedniej staranności podczas wykonywania pomiarów możliwe jest osiągnięcie dokładności na poziomie ± 0.05 jednostki pH.

Przewodnik krok po kroku dotyczący pomiarów pH

W przewodniku założono, że stosowana jest kombinowana elektroda pH. Jeśli elektroda pH i elektroda referencyjna stosowane są oddzielnie, należy upewnić się, że obie elektrody podczas wykonywania pomiarów

znajdują się w tym samym roztworze. Należy również upewnić się, że obie elektrody podłączone są do pehametru.

Przygotowanie

- 1) Wybrać właściwą elektrodę pH do badanej próbki (patrz Rozdział 2).
- 2) Podłączyć elektrodę i czujnik temperatury do pehametru.

Kalibracja

- 3) Włączyć pehametr i wybrać do kalibracji odpowiednią grupę buforów lub wartości buforów.
- 4) Ustawić pehametr na ręczną kompensację temperatury, jeśli nie podłączono czujnika temperatury.
- 5) Wybrać właściwą temperaturę dla buforów, jeśli brak jest automatycznej kompensacji temperatury.
- 6) Przygotować roztwory buforowe do kalibracji, nalewając ich odpowiednią ilość do czystych zlewek.
- 7) Upewnić się, że roztwory buforowe są używane w trakcie kalibracji we właściwej kolejności, o ile pehametr nie posiada funkcji automatycznego rozpoznawania buforów (wszystkie pehametry METTLER TOLEDO posiadają funkcjonalność automatycznego rozpoznawania buforów).
- 8) Wyjąć elektrodę z uchwytu i dokonać jej oględzin, aby upewnić się, że z elektrodą jest wszystko w porządku. Upewnić się, że otwór do uzupełniania elektrolitu został otwarty, aby nie dopuścić do wzrostu lub spadku ciśnienia w elektrodzie oraz zapewnić, że elektrolit pozwoli wypływać do próbki.
- 9) Oplukać elektrodę wodą destylowaną lub dejonizowaną.
- 10) Wziąć pierwszy roztwór buforowy, mieszać delikatnie, po czym zanurzyć w nim elektrodę.
- 11) Nacisnąć na pehametrze przycisk kalibracji (lub równoważny).
- 12) Odczekać do momentu ustabilizowania się wyniku pomiaru. Instrumenty METTLER TOLEDO posiadają automatyczne algorytmy punktu końcowego zamrażające automatycznie pomiar w momencie ustabilizowania się wartości.
- 13) Wyjąć elektrodę z roztworu buforowego i oplukać.
- 14) Wziąć drugi roztwór buforowy, mieszać delikatnie, po czym zanurzyć elektrodę.
- 15) Nacisnąć na pehametrze przycisk kalibracji (lub równoważny).

- 16) Odczekać do momentu ustabilizowania się wyniku pomiaru.
- 17) Wyjąć elektrodę z roztworu buforowego i opłukać.
- 18) W przypadku trzeciego punktu kalibracyjnego powtórzyć kroki 8 – 11. Jeśli kalibracja jest ukończona, zakończyć procedurę kalibracji na pehametrze, naciskając odpowiedni przycisk.
- 19) Wyjąć elektrodę z roztworu buforowego, przepłukać i umieścić w uchwycie.
- 20) Dokonać przeglądu wyników kalibracji na mierniku.
- 21) Zapisać wyniki, jeśli są akceptowalne.

Pomiar

- 1) Wlać do zlewki wystarczającą ilość próbki, aby poziom próbki znajdował się powyżej złącza elektrody.
- 2) Upewnić się, że temperatura próbki jest znana lub jest mierzona podczas pomiaru pH przy pomocy wewnętrznego lub zewnętrznego czujnika temperatury.
- 3) Mieszać ostrożnie próbkę, po czym zanurzyć elektrodę pH do roztworu.
- 4) Jeśli temperatura próbki różni się znacząco od temperatury elektrody, upewnić się, że przed odczytaniem wyniku pH nastąpiło zatrzymanie dryftu wartości wywołanego przez gradient temperatury.
- 5) Nacisnąć przycisk pomiaru na pehametrze i odczekać do momentu osiągnięcia stabilnego punktu końcowego.
- 6) Wyjąć elektrodę z roztworu, po czym opłukać ją wodą destylowaną lub dejonizowaną.
- 7) Jeśli do zbadania pozostały inne próbki, należy powtórzyć kroki 1–6.
- 8) Po zakończeniu pomiarów opłukać elektrodę wodą destylowaną lub dejonizowaną i przechowywać ją z nałożoną nasadką nawilżającą napełnioną elektrolitem referencyjnym.

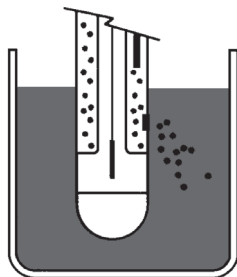
2. Wybieranie elektrod i postępowanie z elektrodami

Aby pomiar pH przebiegał w optymalnych warunkach, należy najpierw wybrać właściwą elektrodę. Do najważniejszych kryteriów odnoszących się do próbki, które trzeba rozważyć, należą: skład chemiczny, homogeniczność, temperatura, zakres pH i wielkość pojemnika (ograniczenia wysokości i szerokości). Wybór nabiera szczególnie dużego znaczenia w przypadku próbek niewodnych, próbek o niskim przewodnictwie, próbek zawierających białka i lepkich, gdzie w przypadku elektrod pH ogólnego przeznaczenia zaznacza się wpływ różnych błędów na wynik badania. Czas odpowiedzi i dokładność elektrody zależą od wielu czynników. Czas trwania pomiaru w zakresie skrajnych wartości pH i temperatury lub w próbkach o niskim przewodnictwie może być dłuższy w porównaniu z roztworami wodnymi o temperaturze pokojowej i obojętnym pH. Znaczenie różnych rodzajów próbek wyjaśniono poniżej, używając na początek różnych właściwości elektrod. W rozdziale tym także omówiono głównie kombinowane elektrody pH.

2.1. Różne rodzaje złączy

a) Złącze ceramiczne

Otwór, który zawiera referencyjna część elektrody pH w celu utrzymania kontaktu z próbką, może występować w kilku różnych formach. Formy te ewaluowały w czasie ze względu na różne wymagania stawiane elektrodom pH podczas badania różnych próbek. Złącze „standardowe” jest najprostsze. Jest ono znane jako złącze ceramiczne. Składa się ono z porowatego elementu ceramicznego wciśniętego w szklany trzon elektrody. Porowaty materiał ceramiczny umożliwia powolny wypływ elektrolitu z elektrody, zapobiegając jednocześnie swobodnemu wypływowi. Ten rodzaj złącza doskonale sprawdza się podczas typowych pomiarów wykonywanych w roztworach wodnych; przykładem takiej elektrody jest elektroda **InLab® Routine Pro** METTLER TOLEDO. Na rysunku 14 poniżej przedstawiono w sposób schematyczny zasadę działania tego złącza.



Rysunek 14. Elektroda ze złączem ceramicznym.

Chociaż jest to najpowszechniej stosowane złącze ze względu na prostotę jego użycia w roztworach wodnych, ma ono jedną podstawową wadę. Porowata struktura złącza sprawia, że stosunkowo łatwo dochodzi do jego blokowania przez próbki, szczególnie przez próbki lepkie lub próbki będące zawiesinami.

Należy również zachować odpowiednią ostrożność w przypadku niektórych próbek wodnych takich jak próbki zawierające białka w dużym stężeniu, ponieważ białka mogą ulegać strącaniu w złączu ceramicznym, jeśli wchodzi w kontakt z roztworem referencyjnym, którym często jest KCl. W następstwie tej reakcji dochodzi do wypełnienia porowatej struktury złącza resztkami białka, które blokują złącze i sprawiają, że elektroda przestaje być użyteczna. Wykonanie pomiaru nie jest możliwe, jeśli elektrolit nie może swobodnie wypływać, ponieważ potencjał referencyjny przestaje być stabilny.

Ten sam problem może wystąpić również wtedy, gdy wewnętrzny elektrolit reaguje z roztworem badanej próbki i gdy obydwa roztwory spotykają się w złączu. Produktem tej reakcji może być osad powodujący blokowanie złącza, np. jeśli elektrolit KCl nasycony AgCl jest używany z próbkami zawierającymi siarczki, jony srebra reagują z jonami siarczkowymi, tworząc osad Ag_2S , który blokuje ceramiczne złącze.

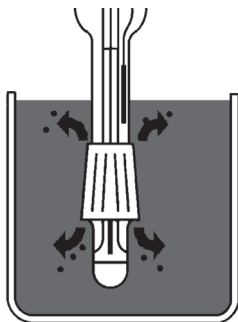
b) Złącza tulejowe

Złącze ceramiczne ma również swoje ograniczenia i nie jest odpowiednie dla trudniejszych próbek. Aby ułatwić wykonywanie badań tych próbek, opracowano kilka innych złączy. Problemy ze złączem ceramicznym występujące podczas badania próbek lepkich lub zawiesin można rozwiązać, powiększając złącze. Takie złącze nie ulega tak łatwo blokowaniu i można je z łatwością czyścić.

Jednym z takich złączy jest złącze tulejowe. W skład tego złącza wchodzi trzon elektrody z uziemionym elementem szklanym, na którym porusza się uziemiona tuleja szklana lub wykonana z tworzywa sztucznego. Elektrolit wypływa z elektrody przez otwór, który pokrywa uziemiona tuleja. Złącze to można przesuwając po uziemionym elemencie szklanym trzonu i regulować w ten sposób wypływ elektrolitu z elementu referencyjnego. Na rysunku 15 przedstawiono uziemione szklane złącze. Przykładem elektrody ze złączem tulejowym jest elektroda **InLab® Science** METTLER TOLEDO.

Zaletą tego złącza jest szybszy wypływ elektrolitu w porównaniu ze złączem ceramicznym, co jest korzystne w przypadku niektórych próbek,

np. ubogich w jony. Czyszczenie tego złącza jest również bardzo łatwe, ponieważ tuleję można całkowicie unieść, po czym usunąć ze złącza wszystkie zgromadzone w nim zanieczyszczenia przy pomocy wody dejonizowanej lub oczyścić je bibułą (należy unikać dotykania membrany pH!). Intensywniejszy wypływ elektrolitu oczyszcza w pewnym stopniu samo złącze.



Rysunek 15. Elektroda ze złączem tulejowym.

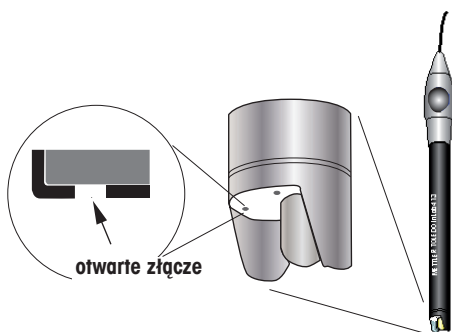
Złącze to znajduje zastosowanie w obszarach, gdzie warunkiem uzyskania dokładnych wyników pomiarów pH jest szybki wypływ elektrolitu i dysponowanie złączem odpornym na zatykanie.

Szybki przepływ jonów jest szczególnie użyteczny w mediach o niskim stężeniu jonów na poziomie kilku milimoli lub niższym. Media te są ubogie w jony i stąd mają niskie przewodnictwo. Konsekwencją tego jest zwiększony opór na złączu powodujący problemy z kontaktem pomiędzy elektrolitem referencyjnym i badanym roztworem, dając bardzo niestabilny sygnał. Badanie tego typu próbek sprawia wiele trudności, ale ten przykład omówiony zostanie w dalszej części tego rozdziału.

Możliwość łatwego czyszczenia złącza i jego większa odporność na zatykanie się stanowi dużą zaletę szczególnie w przypadku próbek lepkich takich jak olej, zawiesiny i emulsje, np. mleko. Elektroda może działać dłużej bez konieczności jej czyszczenia. Jej czyszczenie jest jednocześnie łatwiejsze. Większa powierzchnia kontaktu złącza jest bardziej korzystna dla próbek olejowych, ponieważ eliminuje problem niskiego stężenia jonów, który jest powszechny w przypadku tego rodzaju próbek.

c) Otwarte złącza

Trzecim rodzajem złącza jest złącze otwarte. Elektroda referencyjna jest otwarta całkowicie i zapewnia pełny kontakt pomiędzy elektrolitem referencyjnym i roztworem próbki. Jest to możliwe tylko w przypadku stałego polimerowego elektrolitu referencyjnego. Schematyczny rysunek tego złącza przedstawiono poniżej.



Rysunek 16. Przykładowa elektroda z otwartym złączem.

Dużą zaletą tego złącza jest to, że jest ono całkowicie otwarte i bardzo rzadko ulega zatkanie. Otwarte złącza doskonale radzą sobie z próbkami brudnymi, zapewniając zawsze dokładne wyniki pomiarów. Wadą stałego polimerowego elektrolitu referencyjnego zastosowanego w tym złączu są dłuższe czasy reakcji i powolny przepływ elektrolitu. Oznacza to, że badana próbka musi posiadać wystarczająco wysokie stężenie jonów, aby możliwe było wykonanie stabilnego pomiaru. Nie mniej jednak, elektrody te są odpowiednie dla większości próbek i charakteryzują się wysoką odpornością.

2.2. Systemy referencyjne i elektrolity

Ze wszystkich możliwych systemów referencyjnych opracowanych dla elementów referencyjnych, jedynie kilka ma praktyczne znaczenie. Należą do nich systemy srebro/chlorek srebra, jod/jodek i rtęć/kalomel oraz ich niektóre adaptacje. Z uwagi jednak na aspekty związane z ochroną środowiska referencyjna elektroda kalomelowa nie jest już powszechnie używana. Omówimy tu jedynie najważniejszy system referencyjny, system srebro/chlorek srebra.

Potencjał systemu elektrody referencyjnej definiuje elektrolit referencyjny i element referencyjny (srebro/chlorek srebra). Ten system referencyjny tra-

dycyjnie tworzy srebrny drucik pokryty AgCl. Dla tej wersji systemu referencyjnego Ag/AgCl ważne jest utrzymanie wysokiego stężenia AgCl (stan nasycenia) w elektrolicie referencyjnym w celu uniknięcia utraty warstwy AgCl. Gdyby tak się stało, element referencyjny przestałby działać. Element referencyjny ARGENTHAL™ jest najnowszym rozwiązaniem konstrukcyjnym dla tego rodzaju elementu referencyjnego. System referencyjny ARGENTHAL™ składa się z małej wkładki wypełnionej cząstkami AgCl, które dostarczają jonów srebra dla reakcji chemicznej na druciku. Ilość AgCl we wkładce starczy na cały okres eksploatacji elektrody.



Rysunek 17. Schematyczne przedstawienie systemu referencyjnego ARGENTHAL™.

Rodzaj elektrolitu referencyjnego w znacznej mierze zależy od systemu referencyjnego i rodzaju badanej próbki. Systemem referencyjnym może być system tradycyjny lub system ARGENTHAL™, próbka natomiast może zawierać matrycę wodną lub niewodną. W obu przypadkach ważne jest, aby elektrolit referencyjny zawierał dużo jonów, ponieważ tylko wtedy system referencyjny będzie działał prawidłowo. Stosowane sole dostarczające te jony w elektrolicie referencyjnym powinny się charakteryzować dobrą rozpuszczalnością w rozpuszczalniku, mieć obojętne pH (aby nie wpływały na pomiary podczas wypływu z elektrody) i nie powinny wytrącać się w wyniku reakcji z innymi jonami obecnymi w próbce lub buforze. KCl spełnia te wymagania dla roztworów wodnych, natomiast LiCl doskonale sprawdza się w przypadku roztworów niewodnych. Tradycyjny system referencyjny Ag/AgCl wymaga obecności elektrolitu nasyconego AgCl, aby nie doszło do usunięcia AgCl z drucika. Najlepszym elektrolitem referencyjnym jest zatem 3 mol/L KCl nasycony AgCl. Wadą tego elektrolitu jest to, że jony srebra mogą wchodzić w reakcję z próbką, tworząc nierozpuszczalny osad blokujący złącze.

System referencyjny ARGENTHAL™ posiada wkładkę z granulami AgCl, dzięki czemu AgCl jest zawsze obecny. Ilość AgCl znajdującego się we wkładce wystarcza na cały okres eksploatacji elektrody. System ARGENTHAL™ jest wyposażony zazwyczaj w barierę jonów srebra, której zadaniem jest zapobieganie przedostawaniu się jonów srebra do elektrolitu. Zaletą systemu referencyjnego ARGENTHAL™ jest to, że zamiast roztworu 3 mol/L KCl nasyconego AgCl można stosować roztwór 3 mol/L KCl. W elektrolicie zatem brak jest wolnych jonów Ag^+ , które mogłyby tworzyć osad w wyniku reakcji z próbką.

Rozdzielenie faz w strefie kontaktu pomiędzy elektrolitem i roztworem próbki w złączu może powodować niestabilny sygnał, stąd w przypadku próbek wodnych rozpuszczalnikiem dla elektrolitu referencyjnego jest woda dejonizowana, natomiast w przypadku próbek niewodnych rolę rozpuszczalnika pełni etanol lub kwas octowy.

W poniższej tabeli podano możliwe kombinacje dla systemu referencyjnego/elektrolitu:

Elektrolit dla próbek wodnych		Elektrolit dla próbek niewodnych
ARGENTHAL™	Tradycyjny	ARGENTHAL™
3 mol/L KCl + H_2O	3 mol/L KCl + AgCl + H_2O	LiCl + etanol/ LiCl + kwas octowy

Rysunek 18. Przegląd stosowanych elektrolitów referencyjnych.

Oprócz ciekłych elektrolitów wymienionych powyżej są również elektrolity żelowe i stałe elektrolity polimerowe. W przypadku tych elektrod nie ma uzupełniania elektrolitu.

Czas odpowiedzi elektrody zależy w znacznym stopniu od rodzaju użytego elektrolitu. Elektrody z ciekłym elektrolitem posiadają bardzo krótki czas odpowiedzi i dostarczają bardzo dokładne wyniki pomiarów. Elektrody z elektrolitem żelowym lub stałym elektrolitem polimerowym mają dłuższy czas odpowiedzi, ale nie wymagają praktycznie żadnych zabiegów konserwacyjnych.

2.3. Rodzaje szkła membrany i kształty membran

Szklane membrany elektrody pH mogą mieć różne kształty i właściwości, w zależności od aplikacji, w której elektroda jest używana. Kryteria wyboru są następujące: konsystencja próbki, objętość i temperatura, wymagany zakres pomiarowy oraz stężenie jonów obecnych w próbce.

Podstawową właściwością jest kształt membrany. Na rysunku 19 przedstawiono kształty membran wraz z ich właściwościami i proponowanym zastosowaniem.

Sferyczna



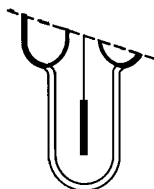
Dla próbek o niskiej temperaturze: odporna na kurczenie się

Półsferyczna



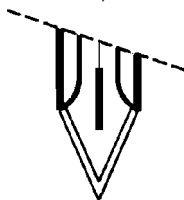
Dla próbek o małej objętości: membrana pH tylko na dole

Cylindryczna



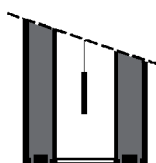
Bardzo czuła membrana: duże pole powierzchni, niski opór

Harpun



Dla próbek półstałych i stałych: przebija łatwo próbkę

Płaska



Dla próbek powierzchniowych i mających wielkość kropli: bardzo mała powierzchnia kontaktu membrany pH

Mikro



Próbki w probówkach: bardzo wąski trzon elektrody

Rysunek 19. Membrany pH o różnych kształtach.

Duży wpływ na właściwości pomiarowe elektrody ma również szkło membrany. W poniższej tabeli przedstawiono różne rodzaje szkła stosowanego do produkcji membran METTLER TOLEDO.

Rodzaj szkła membrany	Właściwości/próbki
HA – szkło wysokoalkaliczne	Do próbek o wysokiej temperaturze i mających wysokie pH: bardzo niski błąd alkaliczny
LoT – szkło niskotemperaturowe	Do próbek o niskiej temperaturze i niskim stężeniu jonów: szkło o niskim oporze
A41	Do próbek o wysokiej temperaturze; odporne na chemikalia
U – szkło uniwersalne	Do standardowych aplikacji
HF – szkło odporne na działanie kwasu fluorowodorowego	Do próbek zawierających kwas fluorowodorowy (do 1 g/L)
Na – szkło czułe na jony sodu	Stosowane wyłącznie w elektrodach przeznaczonych do detekcji jonów sodu: szkło specyficzne dla jonów sodu

Elektroda ze szklaną membraną HF wykazuje większą odporność w roztworach zawierających kwas fluorowodorowy niż inne elektrody pH. Kwas fluorowodorowy powyżej pewnego poziomu stężeń ($> 1 \text{ g/L}$) oraz poniżej pH 5 atakuje szkło, zapobiegając rozwinięciu się warstwy żelu na standardowej membranie szklanej pH. Konsekwencją tego są niestabilne wartości pomiarowe. Skróceniu ulega również okres eksploatacji elektrody. W przypadku wyższych stężeń kwasu fluorowodorowego należy zastosować elektrodę antymonową taką jak Sb850-SC¹ ze specjalnym systemem referencyjnym (np. DX202-SC²).

2.4. Elektrody pH do specyficznych zastosowań

Poznaliśmy już różne rodzaje złączy, elektrolitów i membran występujących w elektrodach pH. Teraz przyjrzymy się, co to oznacza dla pomiaru pH w różnych systemach.

Łatwe próbki

Prosta elektroda pH jest odpowiednia do wykonania rutynowych pomiarów w laboratorium chemicznym, gdzie bada się dużą ilość roztworów wodnych. Zaletą prostej elektrody pH jest to, że jest bardzo łatwa w obsłudze i jednocześnie bardzo odporna. Ogólnie rzecz biorąc, elektrody te są wykonane ze szkła i posiadają ceramiczne złącza. Ich konstrukcja wymaga uzupełniania elektrolitu referencyjnego, który jednocześnie czyści elektrodę i pozwala wydłużyć okres jej eksploatacji.

¹ Elektroda Sb850-SC antymonowym półogniwem METTLER TOLEDO, 59904435

² Elektroda DX202-SC jest elektrodą METTLER TOLEDO z tworzywa sztucznego, 51109295

Do wykonywania prostych pomiarów pH w warunkach laboratoryjnych doskonale nadaje się elektroda **InLab® Routine** w wersji z czujnikiem temperatury lub bez czujnika temperatury. Elektroda **InLab® Routine Pro** posiada zintegrowany czujnik temperatury umożliwiający wykonywanie pomiarów pH z automatyczną kompensacją temperatury.

Próbki złożone lub próbki o nieznanym składzie

Oznaczanie pH w próbkach złożonych może sprawiać pewne kłopoty, ponieważ brud obecny w próbce może utrudniać wykonanie pomiaru. Wśród przykładów takich aplikacji można wymienić oznaczanie kwasowości gleby, kontrolę jakości produktów spożywczych takich jak zupy lub pomiary w próbkach koloidalnych. Ryzyko zablokowania elektrody w przypadku takich próbek byłoby bardzo wysokie, gdyby do badań użyto elektrody pH ze złączem ceramicznym. Lepiej jest tu jednak użyć elektrody pH z otwartym złączem taką jak elektroda **InLab® Expert**, która posiada stały, polimerowy elektrolit referencyjny. Elektroda ta posiada otwór w trzonie zapewniający bezpośredni kontakt pomiędzy elektrolitem i próbką. Aby wykonać pomiar z kompensacją temperatury, można użyć elektrody z wbudowanym czujnikiem temperatury taką jak elektroda **InLab® Expert Pro**.

Emulsje

Innym rodzajem próbek, które wymagają specjalnej troski podczas wykonywania pomiarów pH, są emulsje, np. farby, wodne dyspersje oleju, mleko oraz inne produkty mleczne. Próbki takie mogą również blokować złącze elektrody pH, gdy zdyspergowana faza emulsji (część 'wmieszana') blokuje złącze. Cząstki emulsji mogące powodować zablokowanie złącza, są bardzo małe, stąd konieczne jest wykonywanie pomiarów z otwartym złączem. Ponieważ elektrody ze stałymi elektrolitami polimerowymi mają stosunkowo długie czasy reakcji w porównaniu z elektrodami zawierającymi ciekły elektrolit, badanie próbek emulsji należy prowadzić przy pomocy elektrod wyposażonych w złącze tulejowe. Zablokowanie złącza tulejowego nie jest takie łatwe. Złącze to posiada dużą powierzchnię kontaktu z próbką. Gdyby złącze uległo zablokowaniu, można je łatwo oczyścić po uniesieniu tulei. Przykładem tego rodzaju elektrody jest elektroda **InLab® Science** lub **InLab® Science Pro**, która posiada wbudowany czujnik temperatury. Elektrody ze złączem tulejowym posiadają dużą powierzchnię kontaktu pomiędzy elektrolitem referencyjnym i roztworem próbki i stąd są odpowiednie do próbek, które powodują niestabilny sygnał.

Próbki półstałe i stałe

Standardowe elektrody pH zasadniczo nie wytrzymują nacisku występującego podczas ich wciskania do stałej próbki. Potrzebna jest zatem elektroda specjalna, którą można wprowadzić do próbki w celu wykonania pomiaru pH. Kształt membrany jest również ważny, ponieważ musi on zapewnić dużą powierzchnię kontaktu z próbką, nawet wtedy, gdy wprowadzenie elektrody do próbki wiąże się ze zwiększonym wysiłkiem. Najbardziej odpowiednimi elektrodami METTLER TOLEDO dla tego rodzaju aplikacji będzie elektroda **InLab® Solids** lub **InLab® Solids Pro**. Końcówka elektrody w kształcie harpuna umożliwia wktucie elektrody w próbkę. Kształt membrany zapewnia wiarygodne wyniki pomiarów. Elektroda **InLab® Solids** posiada także otwarte złącze, które nie zatyka się w warunkach kontaktu z próbką półstałą lub stałą. Elektroda ta jest zazwyczaj stosowana w kontroli przebiegu procesów produkcji sera lub mięsa.

Płaskie próbki i próbki bardzo małe

Czasami zachodzi konieczność zmierzenia pH próbki o tak małej objętości, że nie pokrywa ona końcówki elektrody pH. W przypadku tego rodzaju pomiarów jest tylko jedno rozwiązanie – płaska elektroda pH. Elektroda ta pozwala badać pH na powierzchni. Elektrody tego rodzaju są stosowane do określania pH skóry podczas rutynowych badań stanu zdrowia pacjenta i podczas oznaczania pH papieru archiwalnego przeznaczonego do sporządzania ważnych dokumentów.

Jest wiele innych aplikacji, gdzie do badań pH dostępne są jedynie niewielkie objętości próbek. Można tu wymienić oznaczanie pH w kropli krwi, gdzie płaska elektroda pH jest umieszczana bezpośrednio na kropli krwi, powodując rozplynięcie się próbki na powierzchni płaskiej membrany. Inne aplikacje dotyczą cennych próbek biochemicznych, które są dostępne w bardzo niewielkich ilościach.

W tego rodzaju aplikacjach doskonale sprawdza się elektroda **InLab® Surface** METTLER TOLEDO

Próbki małe i trudne pojemniki na próbki

Niektóre aplikacje pH wymagają użycia elektrody, dla której wystarczy niewielka objętość próbki lub która może wykonać badanie próbki znajdującej się w trudnym pojemniku, takim jak na przykład probówce, probówce Eppendorfa lub wąskiej probówce NMR.

Pojemniki takie zawierające niewielką objętość próbek wymagają małej i wąskiej elektrody, która pozwoli sięgnąć do próbki i oznaczyć jej pH. Dobrym przykładem elektrody posiadającej takie cechy jest elektroda **InLab® Micro (Pro)**.

W przypadku próbek o objętości do 15 µL potrzebna jest elektroda specjalistyczna taka jak elektroda **InLab® Ultra-Micro**. Bardzo mała membrana i złącze ceramiczne znajdujące się w odpowiednim miejscu umożliwiają wykonywanie badań w dołkach płytek, fiolkach wirówkowych oraz innych bardzo małych pojemnikach, które są często używane w naukach biologicznych.

Badanie wielu próbek lub próbek bardzo lepkie

W przypadku aplikacji szczególnie trudnych korzystne jest użycie elektrody z systemem referencyjnym SteadyForce®. Elektrolit referencyjny w elektrodach **InLab® Power** i **InLab® Power (Pro)** znajduje się pod ciśnieniem, zapobiegając dostawianiu się próbki do wnętrza elektrody, bez względu na charakterystykę próbki lub aplikacji. Oznacza to, że pomiary są wiarygodne i szybkie, ponieważ wypływ elektrolitu jest zawsze wystarczający dla zapewnienia stabilności pomiarów.

W przypadku próbek bardzo lepkich najlepszym rozwiązaniem jest elektroda **InLab® Viscous**: posiada system referencyjny SteadyForce oraz końcówkę o specjalnej konstrukcji, pozwalając wykonać szybki pomiar nawet w trudnych warunkach związanych z badaniem.

2.5. Konserwacja elektrody

Regularna konserwacja elektrody pH ma bardzo duże znaczenie, ponieważ pozwala to wydłużyć jej okres eksploatacji. Elektrody z ciekłym elektrolitem wymagają jego uzupełnienia, gdy istnieje zagrożenie, że poziom elektrolitu może spaść poniżej poziomu próbki, co mogłoby spowodować dostanie się próbki do wnętrza elektrody. Cały elektrolit referencyjny powinien również być regularnie wymieniany, np co miesiąc. Istnieje wtedy pewność, że elektrolit jest świeży i nie dojdzie do jego krystalizacji pomimo parowania z otworu do uzupełniania elektrolitu, który pozostaje otwarty podczas pomiaru.

Należy zachować ostrożność, aby do wnętrza elektrody nie dostały się pęcherzyki powietrza, szczególnie w pobliżu złącza. Jeśli do tego dojdzie, pomiary będą niestabilne.

Aby pozbyć się pęcherzyków powietrza, należy lekko wstrząsnąć elektrodą w podobny sposób jak termometrem do mierzenia gorączki.

2.6. Przechowywanie elektrody

Elektrody należy zawsze przechowywać w roztworach wodnych bogatych w jony. Czuła na pH warstwa żelu powstająca na szklanej membranie pH pozostaje w takich warunkach hydratowana i jest nasyczona jonami. Membrana utrzymywana w takich warunkach działa niezawodnie, umożliwiając wykonanie wiarygodnych pomiarów w próbce.

Przechowywanie krótkoterminowe

W okresie pomiędzy pomiarami elektrodę należy przechowywać w jej wewnętrznym elektrolicie (np. 3 mol/L KCl) lub w buforze pH 4 lub pH 7. Zawsze należy upewnić się, że poziom roztworu w zlewce znajduje się poniżej poziomu roztworu w elektrodzie.

Przechowywanie długoterminowe

W długim okresie czasu elektrodę należy przechowywać z nasadką nawilżającą napełnioną roztworem wewnętrznego elektrolitu, buforem pH 4 lub 0.1 mol/L HCl. Upewnić się, że otwór do napełniania elektrolitu jest zamknięty, aby nie dopuścić do utraty elektrolitu przez parowanie, co mogłoby spowodować powstawanie kryształów w elektrodzie i złączu. Nigdy nie przechowywać elektrody w stanie suchym lub w wodzie destylowanej, ponieważ ma to niekorzystny wpływ na szklaną membranę czującą na pH i może drastycznie skrócić żywotność elektrody. Chociaż regeneracja może odświeżyć elektrodę, która była przechowywana w nieprawidłowy sposób, przestrzeganie tych zaleceń daje pewność, że elektroda jest zawsze gotowa do użycia.

Czujniki temperatury

Czujniki temperatury należy płukać po użyciu i przechowywać w opakowaniu w stanie suchym, aby nie dopuścić do ich uszkodzenia.

2.7. Czyszczenie elektrody

Aby oczyścić elektrodę, należy ją opłukać wodą dejonizowaną po każdym pomiarze, ale nigdy nie należy jej wycierać papierową chusteczką. Szorstka powierzchnia papieru porysuje i uszkodzi szklaną membranę czującą na pH, usuwając z niej warstwę żelową i pozostawiając ładunek elektrostatyczny na elektrodzie. Ładunek elektrostatyczny sprawia, że sygnał pomiarowy staje się niestabilny. Po zanieczyszczeniu elektrody przez pewne próbki może zająć konieczność użycia specjalnych procedur czyszczenia. Poniżej zostały one szczegółowo opisane.

Zanieczyszczenie elektrody przez siarczek srebra (Ag_2S)

Jeśli elektrolit referencyjny zawiera jony srebra, natomiast w badanej próbce znajdują się siarczki, złącze ulegnie zanieczyszczeniu przez osad siarczku srebra. Aby usunąć to zanieczyszczenie ze złącza, złącze należy przepłukać w roztworze 8% tiomocznika w 0.1 mol/L HCl solution³.

Zanieczyszczenie elektrody przez chlorek srebra (AgCl)

Jony srebra znajdujące się w roztworze referencyjnym mogą również wchodzić w reakcje z próbkami zawierającymi jony chlorkowe, czego efektem jest osad AgCl . Osad ten można usunąć, mocząc elektrodę w stężonym roztworze amoniaku.

Zanieczyszczenie przez białka

Złącza zanieczyszczone przez białka można łatwo czyścić, zanurzając elektrodę na kilka godzin w roztworze pepsyna/HCl (5 % pepsyny w 0.1 mol/L HCl)⁴.

Inne zanieczyszczenia złącza

Jeśli złącze jest blokowane przez inne zanieczyszczenia, należy spróbować oczyścić elektrodę w ultradźwiękowej łaźni napełnionej wodą lub roztworem 0.1 mol/L HCl.

2.8. Regeneracja i żywotność elektrody

Nawet w przypadku elektrod prawidłowo konserwowanych i przechowywanych początkowe charakterystyki operacyjne mogą po pewnym czasie ulec pogorszeniu. W takiej sytuacji można szklaną membranę elektrody poddać regeneracji w celu przywrócenia jej początkowej sprawności, korzystając z roztworu regeneracyjnego bifluorku amonu⁵. Roztwór ten bazuje na mocno rozcieńczonym kwasie fluorowodorowym, który wytrawia bardzo cienką warstwę szklanej membrany, odsłaniając świeżą powierzchnię.

Podczas korzystania z mieszaniny regeneracyjnej nie można pozostawiać w niej elektrody na dłużej niż 1–2 minuty. W przeciwnym razie cała membrana ulegnie korozji. Elektroda taka nie będzie już nadawać się do użycia. Spodziewana żywotność prawidłowo użytkowanej i konserwowanej elektrody pH wynosi od około jednego roku do trzech lat. Wśród czynników wpływających na skrócenie żywotności elektrody

³ Roztwór tiomocznika można zamówić w METTLER TOLEDO (51340070)

⁴ Roztwór pepsyny można zamówić w METTLER TOLEDO (51340068)

⁵ Roztwór regeneracyjny można zamówić w METTLER TOLEDO (51340073)

wymienić można wysokie temperatury oraz wykonywanie pomiarów w zakresie skrajnych wartości pH.

2.9 Inteligentne zarządzanie czujnikami

Korzystanie z technologii inteligentnego zarządzania czujnikiem (ISM®) pozwala unikać błędów i oszczędzać czas. Rewolucyjna technologia ISM® wspomaga użytkownika podczas codziennie wykonywanych badań, niezależnie od tego, czy wykonuje on badania pH, przewodnictwa, czy też tlenu rozpuszczonego.

Mierniki SevenExcellence, SevenCompact and SevenGo Duo™ obsługują technologię inteligentnego zarządzania czujnikiem (ISM®). System ten posiada wiele zalet takich jak:

- **Bezpieczeństwo i wydajność** – po podłączeniu czujnika ISM® dane czujnika dotyczące kalibracji oraz jego identyfikator ID są natychmiast przesyłane do miernika. Nie ma potrzeby wykonywania ponownej kalibracji.
- **Zawsze aktualny** – po kalibracji czujnika ISM® nowe dane kalibracyjne są natychmiast przesyłane z miernika do mikroprocesora znajdującego się w czujniku, czyli tam, gdzie jest ich miejsce!
- **Gwarantowany certyfikat** – pierwotne, fabryczne dane kalibracyjne czujnika ISM® można przeglądać i przenosić do komputera lub na drukarkę. Możesz wydrukować certyfikat w dowolnym momencie.
- **Miarodajna historia dotycząca kalibracji** – ostatnich pięć kalibracji jest przechowywanych w czujniku ISM®, w tym bieżąca kalibracja. Można je przeglądać i przenosić do komputera lub na drukarkę.
- **Łatwe monitorowanie zużycia** – maksymalna temperatura, której działaniu poddany został czujnik ISM® podczas pomiaru, jest mo-



nitrowana automatycznie i można ją przeglądać w celu dokonania oceny zużycia elektrody.

Inteligentne elektrody pH dla każdej aplikacji z automatyczną kompensacją temperatury

METTLER TOLEDO dostarcza elektrody pH do wszystkich możliwych aplikacji. Najważniejsze modele elektrod są dostępne z technologią

ISM®. Są one dostarczane z zintegrowanym czujnikiem temperatury umożliwiającym automatyczną kompensację temperatury (ATC):

- **Elektroda InLab® Expert Pro-ISM (wodoszczelna zgodnie z IP67)**

Łatwa w użyciu elektroda pH do zastosowań ogólnych z elektrolitem polimerowym XEROLYT® oraz dwoma złączami referencyjnymi.

- **Elektroda InLab® Routine Pro-ISM**

Klasyczna, szklana elektroda pH z uzupełnianiem elektrolitu przeznaczona do rutynowych badań próbek wodnych.

- **Elektroda InLab® Science Pro-ISM**

Elektroda do zastosowań ogólnych z ruchomym, łatwym w czyszczeniu złączem szklanym, doskonała do złożonych matryc próbek, emulsji, itp.

- **Elektroda InLab® Solids Pro-ISM**

Odporna, igłowa elektroda pH z końcówką w kształcie harpuna wykonaną z utwardzonego szkła, doskonała do próbek stałych i półstałych takich jak ser, mięso, owoce, itp.

- **Elektroda InLab® Power Pro-ISM**

Doskonała elektroda pH z ciśnieniowym systemem referencyjnym SteadyForce®, odpowiednia do wszystkich rodzajów próbek, w tym złożonych matryc próbek, emulsji, itp.

- **Elektroda InLab® Pure Pro-ISM**

Precyzyjna, specjalistyczna elektroda pH do badania próbek wody oczyszczonej, wody ultraczystej, wody pitnej, itp.

- **Elektroda InLab® Micro Pro-ISM**

Trzon o średnicy 5mm pozwala wykonywać badania próbek szczególnie cennych znajdujących się w małych pojemnikach.

2.10. Dodatkowe informacje

Bardziej szczegółowe informacje i najnowszą ofertę produktów znaleźć można na następujących stronach METTLER TOLEDO:

Elektrody i ich specyfikacje:

www.mt.com/electrodes

www.mt.com/electrode-guide

Pehametry:

www.mt.com/pH

Symulator 3D miernika SevenGo Duo™ i inteligentnych czujników:

www.MoreAbout7.com

3. Rozwiązywanie problemów związanych z pomiarami pH

Problemy pojawiające się podczas pomiarów pH mają różne źródła; poczynając od miernika, kabla i elektrody, kończąc natomiast na roztworach buforowych, temperaturze badania oraz próbce (aplikacji). Należy zwrócić szczególną uwagę na oznaki problemu, ponieważ na ich podstawie można zlokalizować przyczynę problemu. W poniższej tabeli dokonano przeglądu oznak i przyczyn:

Odczyty zbyt niskie/zbyt wysokie lub odczyty poza skalą "----"	Sprawdzić miernik, kabel, elektrodę, procedurę kalibracji i temperaturę próbki
Wartość nie ulega zmianie	Sprawdzić miernik, kabel i elektrodę
Długi czas odpowiedzi	Sprawdzić elektrodę i próbkę/aplikację
Wysokie przesunięcie po kalibracji	Sprawdzić elektrodę, roztwory buforowe i procedurę kalibracji
Niskie nachylenie po kalibracji	Sprawdzić elektrodę, roztwory buforowe i procedurę kalibracji
Błąd kalibracji	Sprawdzić miernik, kabel, elektrodę, roztwory buforowe i procedurę kalibracji
Dryfujące wartości pomiarowe	Sprawdzić elektrodę i próbkę/aplikację

3.1. Sprawdzanie miernika i kabla

Odczyty poza skalą, odczyty, które nie ulegają zmianie, i całkowity brak odczytu to oznaki wskazujące na problem z miernikiem lub kablem. Aby upewnić się, że źródłem problemu jest miernik lub kabel, należy postępować zgodnie z poniższą instrukcją:

Krok 1: sprawdzić, czy pehametr można włączyć. Jeśli nie można, należy wymienić baterię lub sprawdzić zasilanie.

Krok 2: przełączyć instrument do trybu mV. Sprawdzić potencjał przy pomocy zacisku zwarciovego: odczyt powinien wynosić 0 mV ($\pm$ dokładność miernika). Jeśli tak nie jest, upewnić się, że miernik jest w prawidłowy sposób uziemiony lub podłączony do gniazdka sieciowego.

Krok 3: użyć symulatora pH i sprawdzić odczyty mV dla pH 4.01, 7.00 i 10.00. Odczyty powinny wynosić odpowiednio 0 mV i ± 180 mV. Jeśli nie uzyskano tych wartości, może zajść konieczność naprawy.

Krok 4: sprawdzić wszystkie połączenia. Jeśli elektroda posiada odłączany kabel, sprawdzić go, wymieniając go na identyczny. Jeśli elektroda posiada kabel podłączony na stałe, sprawdzić, czy zginanie kabla

3.2. Sprawdzanie temperatury próbki i aplikacji

powoduje zmianę sygnału. Jeśli wynik powyższych sprawdzeń potwierdza, że przyczyną problemu tkwią w mierniku lub kablu, należy zwrócić się o pomoc do lokalnego przedstawiciela handlowego.

Dryfowanie wartości pomiarowych. Długi czas odpowiedzi elektrody i nietypowa ilość awarii elektrody to zazwyczaj oznaki problemów tkwiących w aplikacji. Wykonanie poniższych sprawdzeń pozwoli upewnić się, czy źródłem problemu jest próbka.

Krok 1: zmierzyć sygnał mV dla świeżego buforu pH 4.01 lub pH 7.00 w stałej temperaturze i sprawdzić czas odpowiedzi elektrody. Następnie zanurzyć elektrodę w innym roztworze buforowym i odczekać 30 sekund. Zanotować potencjał elektrody i obserwować go przez następne 30 sekund. Potencjał nie powinien się zmieniać o więcej niż ± 2 mV, ani nie powinien dryfować w jednym kierunku.

Krok 2: upewnić się, że temperatura próbki pozostaje stała podczas pomiaru. Ponieważ pH próbki zależy od temperatury (patrz także rozdział 4.6), wartości będą dryfować do momentu ustabilizowania się temperatury próbki.

Krok 3: upewnić się, że używana elektroda została optymalnie dobrana stosownie do wymagań aplikacji (patrz rozdział 2.4 lub skorzystaj z wyszukiwarki elektrod dostępnej na stronie internetowej www.electrodes.net). Poniżej podano przykład typowego problemu związanego z aplikacją, który można łatwo rozwiązać, korzystając z innej elektrody:

- Elektrody reagują wolniej w roztworach ubogich w jony takich jak woda destylowana. Jest również prawdopodobne, że wartości pomiarowe będą dryfować. Uzyskanie stabilnego odczytu w tych roztworach może zająć nawet od trzech do czterech minut.
- ⇒ Użyć elektrodę zapewniającą większy wypływ elektrolitu taką jak elektroda **InLab® Science**.

3.3. Sprawdzanie buforów i procedury kalibracji

Konsekwencją problemów związanych z buforem są często niedokładne wartości pomiarowe (wyniki wyższe lub niższe od oczekiwanych) lub brak jest możliwości wykonania kalibracji 2-punktowej. Postępowanie zgodnie z opisaną poniżej procedurą pozwoli upewnić się, czy źródłem problemu są roztwory buforowe:

Krok 1: użyć świeżych buforów. Otworzyć nową butelkę z roztworem buforowym, aby wykluczyć możliwość wystąpienia problemu wynikającego z użycia zanieczyszczonego buforu.

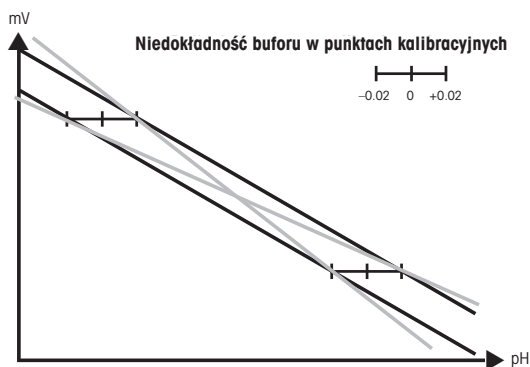
Krok 2: sprawdzić datę upływu ważności dla roztworu buforowego.

Krok 3: upewnić się, że stosowany jest właściwy zestaw buforów.

W pehametrach METTLER TOLEDO dostępnych jest kilka grup buforów do wyboru (patrz także rozdział 5.1).

Krok 4: upewnić się, że bufony są podczas kalibracji stosowane we właściwej kolejności. Wszystkie mierniki METTLER TOLEDO zostały wyposażone w funkcjonalność automatycznego rozpoznawania buforu, dzięki czemu kalibrację można prowadzić w dowolnej kolejności. Inne mierniki mogą wymagać, aby kalibracja była prowadzona w ściśle określonej kolejności.

Krok 5: upewnić się, że wartość pH dla próbki mieści się w zakresie wartości dopuszczalnych. Każdy bufor pH posiada określoną tolerancję (np. ± 0.02 pH). Wynik spoza zakresu tolerancji powoduje, że tolerancja dla pomiaru jest wyższa od zapewnianej przez roztwory buforowe. Na rysunku poniżej sytuację tą przedstawiono w formie graficznej.



Rysunek 20. Niepewność pomiaru wewnątrz i na zewnątrz zakresu kalibracji. Na wykresie widać, że niedokładność potencjału poza granicami kalibracji staje się większa w miarę oddalania się wyniku pomiaru od zakresu kalibracji (jasnoszare linie). Wewnątrz zakresu kalibracji niedokładność pozostaje w granicach niepewności zdefiniowanej dla buforu i wynoszącej 0.02 jednostki pH (ciemnoszare linie).

Kilka porad dotyczących używania buforów

- Butelki z roztworem buforowym należy przechowywać zawsze szczelnie zamknięte; bufor użyć natychmiast po jego nalanu z butelki i tylko jeden raz.
- Zapewnić, że do butelki z roztworem buforowym nie dostaną się żadne zanieczyszczenia.
- Przechowywać roztwór buforowy w temperaturze pokojowej.
- Nie przechowywać butelek z roztworem buforowym w miejscu bezpośrednio nasłonecznionym.
- Nigdy nie używać roztworów buforowych, których okres ważności już upłynął, lub istnieje podejrzenie, że roztwory buforowe są zanieczyszczone.

3.4. Sprawdzanie elektrody

Jest wiele oznak wskazujących na awarię elektrody: niedokładna lub wolna odpowiedź, odczyty z szumem lub niestabilne, odczyt poza skalą, brak zmiany sygnału lub brak możliwości wykonania kalibracji wielopunktowej.

Krok 1: sprawdzić sygnały mV. Podczas wykonywania tego sprawdzenia zawsze używać świeże roztwory buforowe.

- Sprawdzić potencjał zera, przechodząc do trybu mV i zanurzając elektrodę pH w buforze pH 7.00. Odczyt powinien wynosić $0 \text{ mV} \pm 30 \text{ mV}$ z systemem referencyjnym Ag/AgCl (ARGENTHAL™).
- Zanurzyć elektrodę w roztworze buforowym pH 4.01 lub pH 10.00, odczyt powinien wynieść przynajmniej o $\pm 150 \text{ mV}$ w stosunku do potencjału zera.

Krok 2: sprawdzić elektrolit.

- Upewnić się, że w elektrodzie znajduje się wystarczająca ilość elektrolitu (nie dotyczy elektrod wypełnionych elektrolitem żelowym). Poziom elektrolitu musi znajdować się powyżej elementów wewnętrznych oraz powyżej próbki lub roztworu, w którym przechowywana jest elektroda.
- Upewnić się, że otwór do uzupełniania elektrolitu (otwór boczny) w przypadku elektrody z uzupełnianiem elektrolitu jest otwarty podczas pomiaru. Jest to konieczne do zapewnienia kontaktu pomiędzy próbką i systemem referencyjnym.
- Dokonać oględzin wnętrza elektrody. Jeśli obecne są osady, wymienić elektrolit. Kryształy elektrolitu po wewnętrznej stronie elektrody i osady soli po jej stronie zewnętrznej można usunąć przy pomocy wody destylowanej.

- Upewnić się, że elektroda została napełniona właściwym roztworem elektrolitu referencyjnego. Wymieniać elektrolit w regularnych odstępach czasu: opróżnić komorę referencyjną, przepłukać wodą dejonizowaną i ponownie napełnić świeżym roztworem elektrolitu.

Krok 3: Sprawdzić złącze.

- Szukać oznak zablokowania lub zmiany barwy złącza. Jeśli złącze zostało zablokowane i elektroda posiada wymienialne łącze ceramiczne, należy je wymienić, postępując zgodnie z instrukcją zawartą w instrukcji obsługi.
- Jeśli zablokowaniu uległo stałe złącze tulejowe, elektrodę należy moczyć w gorącym (50 °C - 60 °C) elektrolicie referencyjnym przez kilka minut lub do momentu, aż roztwór elektrolitu zacznie swobodnie płynąć.
- W przypadku złącza z ruchomą tuleją należy upewnić się, że złącze jest czyste. Należy je wymoczyć po ostrożnym podniesieniu tulei (przy zamkniętym otworze do uzupełniania elektrolitu), oczyścić i wymoczyć obszary pod tuleją, po czym opuścić tuleję na miejsce.
- Upewnić się, że za złączem nie ma żadnych pęcherzyków powietrza.
- Moczyć złącze elektrody przez noc w buforze pH 4.
- Czasami materiał zatykający złącze wymaga bardziej specyficznych działań. W tym przypadku duże znaczenie ma wszechstronna wiedza o źródle blokady, ponieważ pozwoli dobrać odpowiedni rozpuszczalnik lub odczynnik w celu skutecznego usunięcia materiału blokującego złącze
 - Blokada przez AgCl: użyć stężony roztwór amoniaku
 - Blokada przez Ag₂S: użyć roztwór 8% tiomocznika w 0.1 mol/L HCl
 - Blokada przez białka: użyć roztwór 5% pepsyny w 0.1 mol/L HCl
 - W przypadku innych zanieczyszczeń umieścić elektrodę ze złączem w łaźni ultradźwiękowej napełnionej roztworem 0.1 mol/L HCl

Po dowolnym z wyżej wymienionych etapów czyszczenia należy przeprowadzić ponowną kalibrację elektrody.

Krok 4: Sprawdzić membranę pH:

- Sprawdzić, czy membrana jest uszkodzona, zanieczyszczona lub odwodniona. Odłuszczyć membranę pH, opłukując ją w etanolu, acetonie lub roztworze mydła, po czym ponownie uwodnić elektrodę, mocząc ją w roztworze kwasu (np. 0.1 mol/L HCl).

- Jeśli pomiary wykonywano w próbkach zawierających białko, usunąć osady białka, mocząc bańkę elektrody w roztworze 5% pepsyny w 0.1 mol/L HCl⁵.
- Jeśli wszystkie z wyżej wymienionych kroków zawiodą, należy podjąć próbę regeneracji membrany pH, zanurzając ją w roztworze aktywnym zawierającym NH_4HF_2 na 1-2 minuty⁶. Działanie to należy traktować jako czynność ostatejnej szansy i należy je prowadzić tylko przez bardzo krótki czas, ponieważ roztwór ten powoli wytrawia membranę pH.

Krok 5: Sprawdzić okres użytkowania elektrody.

- Jeśli używana jest elektroda METTLER TOLEDO, jej wiek można odczytać z numeru seryjnego znajdującego się na elektrodzie. Pierwsza cyfra oznacza rok, natomiast kolejne dwie cyfry oznaczają numer tygodnia, w którym elektroda została wyprodukowana. Elektrode zbyt starą lub zużytą należy wymienić.

Przyczyną większości problemów występujących podczas wykonywania pomiarów jest elektroda lub próbka. Aby wyeliminować te przyczyny, wszystkie sprawdzenia należy zawsze przeprowadzać, korzystając ze świeżych roztworów buforowych o temperaturze pokojowej.

Po stwierdzeniu, że elektroda nie działa prawidłowo, należy nadal pamiętać, że to próbka może być pierwotną przyczyną problemu, ponieważ mogła doprowadzić do uszkodzenia czujnika. Konieczne może być użycie innego rodzaju elektrody, której okres użytkowania będzie dłuższy (patrz rozdział 2). Niemniej jednak, każda elektroda posiada określoną żywotność w zależności od aplikacji, temperatury próbki oraz postępowania z elektrodą. Okres użytkowania elektrody może wynosić od kilku godzin do kilku lat.

Dodatkową pomoc podczas rozwiązywania problemów związanych z użytkowaniem elektrod pH można znaleźć na stronie internetowej www.electrodes.net

⁵ Roztwór znajdujący się w ofercie METTLER TOLEDO, numer części 51340068

⁶ Roztwór znajdujący się w ofercie METTLER TOLEDO, numer części 51340073

4. Ogólna teoria pH

W poprzednich rozdziałach omówiliśmy praktyczne aspekty pomiarów pH. Ten rozdział jest zasadniczo poświęcony teoretycznym podstawom pomiarów pH i jest przeznaczony dla czytelników, którzy chcą gruntownie zrozumieć teorię pH. W pierwszej kolejności omówiona zostanie podstawowa teoria pH, następnie przyjrzymy się teorii czujnika, na końcu natomiast poruszymy kilka tematów specjalnych.

4.1. Definicja wartości pH

Według Sørensona, pH definiuje się jako ujemny logarytm ze stężenia jonów H_3O^+ :

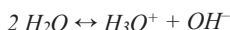
$$pH = -\log [H_3O^+]$$

Z równania wynika, że jeśli stężenie jonów H_3O^+ zmieni się dziesięciokrotnie, wartość pH zmieni się o jedną jednostkę. Przykład ten doskonale ilustruje to jak ważna jest zdolność zmierzenia nawet małych zmian wartości pH w próbce.

Teoria pH jest często omawiana z jonami H^+ w powiązaniu z wartościami pH, chociaż jony te prawidłowo powinny być nazywane jonami hydroniowymi (zgodnie z nazewnictwem IUPAC: jony oksoniowe) (H_3O^+):



Nie tylko kwasy i zasady dysocjują na jony hydroniowe i hydroksylowe. Czysta woda również ulega dysocjacji, dając jony hydroniowe i hydroksylowe:



Stała dysocjacji dla tej reakcji jest oznaczana K_w . Reakcja ta jest również nazywana autojonizacją lub autodysocjacją wody:

$$K_w = \frac{[H_3O^+][OH^-]}{[H_2O]} = [H_3O^+][OH^-] = 10^{-14} \text{ mol/L (25 } ^\circ\text{C)}$$

Z równania K_w wynika, że gdy obecne są równe ilości jonów H_3O^+ i OH^- , roztwór jest obojętny. Sytuacja taka ma miejsce, gdy stężenie jonów $[H_3O^+]$ i $[OH^-]$ wynosi 10^{-7} mol/L, stąd pH 7. Gdy jony H_3O^+ są obecne w większym stężeniu, wartość pH przechodzi do obszaru kwaśnego skali pH, np. stężenie jonów H_3O^+ wynoszące 10^{-3} mol/L (a zatem $[OH^-] = 10^{-11}$ mol/L) daje wartość pH równą 3.

Aby móc zmierzyć tę wartość w roztworze próbki, należy wiedzieć w jaki sposób czujniki pH reagują na stężenie kwasu w roztworze. Kwestia ta zostanie poruszona w dalszej części tego rozdziału.

4.2. Zależność pomiędzy stężeniem i aktywnością

Do tej pory omawialiśmy jedynie stężenie kwasów i zasad jako decydujący czynnik dla pomiaru wartości pH. W rzeczywistości czujnik pH mierzy aktywność jonów hydroniowych w roztworze. Stężenie jest wykorzystywane zamiast aktywności roztworu, jak to ma miejsce w wielu innych procesach chemicznych, jedynie dla uproszczenia.

W wielu przypadkach użycie stężenia zamiast aktywności jest dobrym przybliżeniem.

Aktywność jonów wodorowych (a_{H^+}) definiuje się jako iloczyn stężenia jonów wodorowych i współczynnika aktywności (γ_{H^+}). Stężenie w tym przypadku jest podawane jako molalność ($b = \text{mol/kg}$ rozpuszczalnika), a nie molarność ($c = \text{mol/L}$ roztworu), ponieważ molalność jest definicją bardziej jednoznaczna. Aktywność wyraża poniższy wzór:

$$a_{H^+} = \gamma_{H^+} \cdot b_{H^+}$$

W rozcieńczonych roztworach można dokonać aproksymacji $a_{H^+} = b_{H^+}$. Stała aktywności nie jest stałą uniwersalną; wartość tej liczby również zależy od różnych czynników takich jak temperatura (T), całkowita moc jonowa (I), ładunek jonu (z), wielkość jonów (w Angstrmach), a także od gęstości (d) medium.

Występują dwa główne wpływy, które można obserwować podczas badania różnicy pomiędzy aktywnością jonów i stężeniem jonów. Jest to tzw. efekt solny i efekt medium.

Wpływ soli obecnych w roztworze, w którym wykonywany jest pomiar pH, jest nazywany efektem solnym. Efekt solny jest oznaczany symbolem $\gamma_{H^+}^x$

i jest definiowany jako:

$$\log \gamma_{H^+}^x = \frac{-0.5 \cdot /^{1/2}}{1 + 3 \cdot /^{1/2}}$$

W tym równaniu I jest symbolem całkowitej siły jonowej $1/2 \sum c_i z_i^2$

Jeśli przyjmiemy w przypadku pomiaru pH, że anion i jon wodorowy są jednowartościowe, to z_i będzie równe 1, i stąd o całkowitej sile jonowej

decyduje molalność. Wpływ efektu solnego na współczynnik aktywności wybranych stężeń jonów przedstawiono w poniższej tabeli.

Molalność	0.001	0.005	0.01	0.05	0.1
Współczynnik aktywności	0.967294	0.935044	0.915247	0.857205	0.829586

Rysunek 21. Tabela ilustrująca wpływ soli na zależność aktywności od molalności.

Gdy porównany teraz pomiar pH w roztworze 0.01 mol/L HCl z obecnością i bez obecności soli, otrzymamy poniższe zestawienie:

Roztwór 0.01 mol/L HCl:	Roztwór 0.01 mol/L HCl z 0.09 mol/L KCl:
$ \begin{aligned} pH &= -\log(b_{H^+} \cdot \gamma_{H^+}^x) \\ &= -\log(0.01 \times 0.915) \\ &= -\log(9.15 \times 10^{-3}) \\ &= 2.04 \end{aligned} $	$ \begin{aligned} pH &= -\log(b_{H^+} \cdot \gamma_{H^+}^x) \\ &= -\log(0.01 \times 0.829) \\ &= -\log(0.829 \times 10^{-2}) \\ &= 2.08 \end{aligned} $

Przykład ten pokazuje, że wartość pH wzrasta o 0.04 jednostki pH (aktywność H^+ maleje) w roztworach o większej mocy jonowej. Wyjaśnia to dlaczego pH roztworów zawierających taką samą ilość kwasów może być różne, jeśli w tych roztworach obecne są jony innych soli. Drugim wpływem, który wiąże aktywność ze stężeniem, jest tzw. efekt medium. Efekt medium jest oznaczany jako:

$$\gamma_{H^+}^m$$

Efekt ten pokazuje jaki wpływ będzie miało medium (rozpuszczalnik, itp.) na aktywność jonów H^+ . W efekcie tym ważną rolę odgrywają oddziaływania chemiczne i elektrostatyczne. Na przykład, aktywność jonów H^+ jest 200 razy większa w etanolu niż w wodzie.

Gdy pod uwagę brany jest efekt solny i efekt medium, zależność pomiędzy stężeniem i aktywnością przybiera następującą postać:

$$a_{H^+} = \gamma_{H^+}^x \cdot \gamma_{H^+}^m \cdot b_{H^+}$$

Przykłady te potwierdzają w sposób jednoznaczny jak duże znaczenie ma szczegółowa wiedza o badanej próbce, ponieważ im dokładniejsze jest zdefiniowanie warunków pomiarowych, tym bardziej odzwierciedlą będą uzyskane wartości pH.

4.3. Roztwory buforowe

Roztwory buforowe są bardzo ważnym elementem, ponieważ od nich zależy uzyskanie dokładnych wyników pomiarów pH. Bufory standardowe są używane do kalibracji czujników pH i sprawdzania ich sprawności. Najważniejszą właściwością buforu pH jest jego tzw. pojemność buforowa. Właściwość ta sprawia, że bufor pH utrzymuje swoją stałą wartość pH nawet wtedy, gdy do roztworu buforowego wprowadzane są substancje zewnętrzne.

Pojemność roztworu buforowego wynika z tego, że słabe kwasy ulegają tylko częściowej dysocjacji, stąd ustala się pewien stan równowagi, który opisuje poniższe równanie:



W stanie równowagi anion A^- może pełnić funkcję zasady, ponieważ może pobierać protony z systemu. Niezdysocjowany kwas HA może natomiast dostarczać protony do systemu.

Roztwór buforowy w stanie równowagi posiada wystarczającą ilość anionów (A^-), by przyjąć protony dodawane do systemu, ale posiada również wystarczającą ilość niezdisocjowanego kwasu, aby dostarczyć protony pobrane z systemu. Ponieważ niezdisocjowany kwas HA działa jak donator jonów H^+ , natomiast zdysocjowany kwas A^- działa jak odbiorca jonów H^+ , roztwór buforowy będzie miał największą pojemność wtedy, gdy obie formy HA i A^- będą w nim obecne w równych stężeniach.

Jeśli przyjrzymy się bliżej teorii roztworów buforowych, możemy dowiedzieć się na ile dany roztwór jest odpowiedni jako bufor. Zależy to od kilku cech roztworu buforowego takich jak pojemność buforowa, wpływ temperatury oraz zmiany wartości pH spowodowane rozcieńczaniem roztworu buforowego. Cechy te są dokumentowane dla wielu standardowych roztworów buforowych i można je znaleźć w literaturze.

Biorąc pod uwagę powyższe równanie, możemy zapisać stałą równowagi dla zdysocjowanego kwasu w następujący sposób:

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

Wzór ten można przekształcić w następujący sposób

$$\frac{1}{[H^+]} = \frac{1}{K_a} \frac{[A^-]}{[HA]} \quad \text{a następnie obie strony równania zlogarytmować:}$$

$$\log \left[\frac{1}{[H^+]} \right] = \log \left[\frac{1}{K_a} \right] + \log \left[\frac{[A^-]}{[HA]} \right]$$

Ponieważ $\log(1/[H^+]) = -\log[H^+] = pH$ i $\log(1/K_a) = -\log K_a = pK_a$, stąd otrzymujemy:

$$pH = pK_a + \log \left(\frac{[A^-]}{[HA]} \right) \quad (\text{Henderson-Hasselbalch})$$

Równanie to jest znane jako równanie HENDERSONA-HASSELBALCHA. Z ostatniego równania widzimy, że jeśli roztwór buforowy ma największą pojemność, a zatem $[A^-] = [HA]$, to wartość pH jest równa ujemnemu logarytmowi stałej dysocjacji,

$$pH = pK_a$$

Równanie to jest bardzo pomocne podczas sporządzania roztworu buforowego słabego kwasu o znanej wartości pK_a .

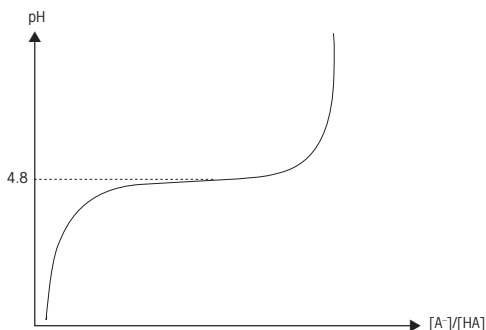
Pojemność buforowa (B)

Pojemność buforowa jest definiowana jako zdolność roztworu buforowego do utrzymania swojej wartości pH nawet po dodaniu mocnego kwasu lub mocnej zasady.

Jak mogliśmy się dowiedzieć w poprzednim rozdziale, największa pojemność buforowa jest wtedy, gdy $pH = pK_a$, ale ogólna pojemność buforowa słabego kwasu lub słabej zasady jest ograniczona do $pH = pK_a \pm 1$.

Przyjrzyjmy się przykładowej pojemności buforowej słabego kwasu.

Spójrzmy na krzywą miareczkowania kwasu octowego (CH_3COOH) miareczkowanego jonami OH^- (rysunek 22). Kwas octowy posiada wartość pK_a równą 4.8, a zatem zaczynamy od niskiej wartości pH. Wartość pH wzrasta w miarę dodawania do roztworu coraz większej ilości jonów wodorotlenowych. Na początku zmiana jest dość znaczna po każdej dodanej kropli roztworu wodorotlenku, ale gdy stężenie niezdisocjowanego i zdysocjowanego kwasu staje się równe, krzywa spłaszcza się. Ponieważ $[A^-] = [HA]$, gdy $pH = pK_a$, należy oczekiwać, że krzywa stanie się płaska w pobliżu pH 4.8, ponieważ jest to wartość pH, gdzie pojemność buforowa powinna zaznaczyć się najmocniej.



Rysunek 22. Pojemność buforowa kwasu octowego.

Podczas sporządzania roztworów buforowych i korzystania z nich należy mieć również świadomość wpływu czynników zewnętrznych na równowagę kwas/zasada. Przykładem może być tu chłonięcie CO_2 z powietrza.

Wartość rozcieńczenia (ΔpH)

Wartość rozcieńczenia dla roztworu buforowego wskazuje jak bardzo zmieni się wartość pH, gdy roztwór buforowy zostanie rozcieńczony równą ilością wody destylowanej.

Dodatnia wartość rozcieńczenia po rozcieńczeniu oznacza, że pH wzrośnie, natomiast wartość ujemna oznacza, że pH zmaleje.

Wpływ temperatury ($\Delta\text{pH}/\Delta T$)

Jak mogliśmy się już dowiedzieć, wartość pH jest funkcją aktywności jonów H^+ w roztworze. Ponieważ aktywność jonów zależy od temperatury, temperatura ma również wpływ na wartość pH. Współczynnik temperaturowy wyraża zmiany wartości pH na $^{\circ}\text{C}$.

4.4. Łańcuch pomiarowy pH

W rozdziale 1.3 dowiedzieliśmy się że pomiar pH jest tak naprawdę pomiarem potencjału. Zmieniający się potencjał elektrody czułej na pH jest mierzony w stosunku do stabilnego potencjału elektrody referencyjnej. Stanowisko do pomiarów pH przedstawiono na rysunku 7.

Zasadą jest tu to, że metalowe przewodniki w dwóch elektrodach są ze sobą połączone poprzez jeden lub więcej elektrolitów, tworząc łańcuch galwaniczny. Do tego łańcucha galwanicznego (elektrody pH i elektrody referencyjnej) podłączony jest miernik o wysokim oporze wejściowym. Łączy on wewnętrznie te dwie elektrody i mierzy potencjał E łańcucha.

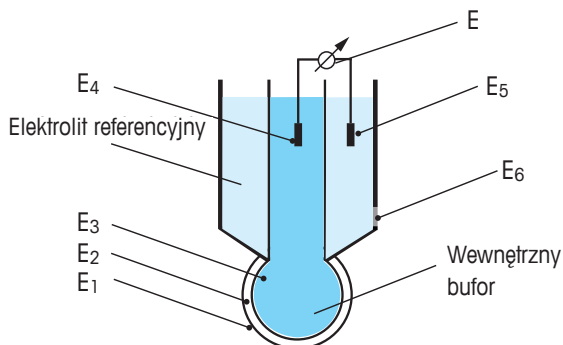
$$E = E_0 + 2.3 \frac{RT}{nF} \cdot \log a_{H^+}$$

Aby móc porównywać potencjały galwaniczne różnych elektrod z różnymi systemami referencyjnymi, jako uniwersalną elektrodę referencyjną wprowadzono standardową elektrodę wodorową lub normalną elektrodę wodorową. Potencjał tej elektrody z definicji wynosi 0 w każdej temperaturze. Standardowa elektroda wodorowa składa się z blaszki platynowej pokrytej czernią platynową, która jest zanurzona w roztworze o $a_{H^+} = 1.0$ i omywana gazowym wodorem pod ciśnieniem 1 bar.

W równaniu Nernsta E_0 jest potencjałem standardowym dla $a_{H^+} = 1$. Współczynnik $2.3 RT/nF$ (E_N) jest nachyleniem elektrody pH wyrażającym zmianę mierzonego potencjału dla każdej dziesięciokrotnej zmiany aktywności jonów H^+ lub zmiany o jedną jednostkę pH. Wartość E_N zależy od temperatury T w stopniach Kelvina i jest często nazywana współczynnikiem nachylenia. Kilka przykładowych wartości nachylenia w wybranych temperaturach zamieszczono poniżej na rysunku 23.

Temperatura	Wartość E_N (mV)
0 °C	$E_N = 54.2$ mV
25 °C	$E_N = 59.2$ mV
50 °C	$E_N = 64.1$ mV

Jeśli przyjrzymy się bardziej szczegółowo potencjałowi E łańcucha pomiarowego w równaniu Nernsta, stwierdzimy, że potencjał ten składa się z kilku potencjałów pośrednich, które przedstawiono na rysunku 24.



45

Elektroda pH

Potencjał łańcucha zaczyna się w strefie kontaktu pomiędzy roztworem próbki i szklaną membraną elektrody pH, gdzie mierzony jest potencjał E1 w powiązaniu z wartością pH roztworu próbki. Aby zmierzyć potencjał E1 i powiązać go z określoną wartością pH, wszystkie inne potencjały w łańcuchu E2 – E6 muszą być stałe, zmiany sygnału mają swoje źródło w różnicy potencjału pomiędzy wewnętrznym elektrolitem i roztworem próbki przy membranie pH. Ostatnim potencjałem w łańcuchu jest potencjał E6, tzn. potencjał pomiędzy elektrolitem elektrody referencyjnej i ponownie roztworem próbki, który ma stały potencjał, ponieważ wartość pH próbki nie wpływa na elektrodę referencyjną.

Pozostałe potencjały E2, E3, E4 i E5 są kolejnymi ogniwami w łańcuchu od próbki, poprzez elektrodę pH, do miernika i ponownie z powrotem od miernika, poprzez elektrodę referencyjną do roztworu próbki. Wszystkie te oddzielne ogniwa przedstawiono na rysunku 24.

Potencjał E1 jest przenoszony do wnętrza szkła membrany pH poprzez warstwę żelu na szklanej membranie i szklanej membranie pH (co pokazano na rysunku 8), gdzie obecna jest inna warstwa żelu jako interfejs pomiędzy wnętrzem elektrody pH i wewnętrznym roztworem buforowym. Różnica potencjału pomiędzy zewnętrzną i wewnętrzną stroną szklanej membrany pH jest potencjałem E2 na rysunku 24.

Następuje fizyczne przeniesienie potencjału przez równowagę jonów wodorowych, która ustala się w warstwie styku pomiędzy badanym roztworem i zewnętrzną warstwą żelu membrany pH. Jeśli aktywność jonów wodorowych jest inna w tych dwóch fazach, nastąpi transport jonów wodorowych. Prowadzi to do powstania ładunku w warstwie fazowej, który zapobiega dalszemu transportowi jonów H^+ . Powstały potencjał wynika z różnicy aktywności jonów wodorowych w roztworze próbki

i w warstwie żelu. Ilość jonów wodorowych obecnych w warstwie żelu wynika ze struktury kwasu krzemowego w szklanej membranie i można ją uznać za wartość stałą, a zatem niezależną od badanego roztworu. Potencjał zewnętrznej warstwy żelu membrany czułej na pH jest następnie przenoszony przez jony Li^+ obecne w szklanej membranie do wnętrza szklanej membrany, gdzie tworzy się inny graniczny potencjał fazowy (E3 na rysunku 24).

Potencjał E3 jest następnie przenoszony do drucika wyprowadzającego w elektrodzie pH (E4) przez wewnętrzny roztwór buforowy elektrody pH, a z niego do miernika.

Elektroda referencyjna

Gdy sygnał łańcucha potencjałów ($E_1 - E_4$) elektrody dociera do miernika, w mierniku dostępny musi być sygnał referencyjny, w odniesieniu do którego mierzony będzie sygnał pH. Osiąga się to dzięki elementowi referencyjnemu w elektrodzie, gdzie inny łańcuch potencjałów ($E_5 - E_6$) zapewnia stabilny potencjał, który jest niezależny od roztworu próbki. Miernik ma połączenie z elementem referencyjnym elektrody referencyjnej, a przez niego z interfejsem pomiędzy elementem referencyjnym i roztworem elektrolitu referencyjnego (potencjał E_5).

Spośród wszystkich dostępnych elementów referencyjnych najważniejszy jest element srebro/chlorek srebra. W porównaniu do elektrody kalomelowej, elektroda referencyjna srebro/chlorek srebra posiada pewne ważne zalety, ale to względy środowiskowe zdecydowały, że kalomelowa elektroda referencyjna praktycznie nie jest już stosowana.

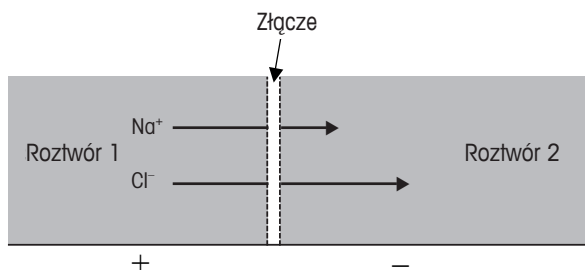
Kolejnym potencjałem jest potencjał E_6 , który łączy elektrolit referencyjny po wewnętrznej stronie elektrody referencyjnej z roztworem próbki znajdującej się na zewnętrznej elektrody. I tu znowu ważne jest, aby potencjał w tym miejscu był stabilny, ponieważ jest wykorzystywany jako sygnał referencyjny. Złącze jest z oczywistych względów bardzo ważne dla tego szczególnego kontaktu, ponieważ umożliwia dyfuzję jonów przez złącze. Kluczową właściwością złącza jest dyfuzja przez nie jonów, która wytwarza potencjał dyfuzyjny (E_6/E_{diff}). Potencjał dyfuzyjny zależy nie tylko od rodzaju złącza i jego właściwości, lecz również od dyfundujących jonów.

Ponieważ potencjał E_{diff} jest składową potencjału w każdym łańcuchu pomiarowym, wartości pH różnych badanych roztworów można, mówiąc ściśle, porównywać tylko wtedy, gdy potencjał dyfuzyjny jest identyczny we wszystkich roztworach. W praktyce nie zawsze jest to możliwe, stąd należy utrzymywać potencjał E_{diff} na niskim i stałym poziomie, aby ograniczyć wielkość błędu pomiaru.

Szybkość migracji jonów zależy od ich ładunku i wielkości. Wielkość jonu nie jest jedynie jego wielkością 'netto'. Należy tu również uwzględnić warstwę hydratacyjną. Wszystkie jony w roztworach wodnych są otoczone przez polarne cząsteczki wody. Oznacza to, że mały, ale mocno hydratowany jon, na przykład jon litu, migruje wolniej niż znacznie większy, ale lekko hydratowany jon potasu. Ponieważ jony H^+ i OH^- migrują według zupełnie różnych mechanizmów, mają one znacznie większą ruchliwość jonową od innych jonów. Przykładowe wartości szybkości migracji dla różnych jonów przedstawiono poniżej na rysunku 25.

Ruchliwość jonów (w $10^{-4} \text{ cm}^2 / \text{s} \cdot \text{V}$) w 25°C			
H^+	36.25	OH^-	20.64
Li^+	4.01	F^-	5.74
Na^+	5.19	Cl^-	7.91
K^+	7.62	NO_3^-	7.41
NH_4^+	7.62	CH_3COO^-	4.24

Rysunek 25. Mobilność i dyfuzja jonów przez złącze.



Biorąc dla przykładu jony sodu i jony chlorkowe z tabeli i rysunku powyżej, widzimy, że jony te dyfundują przez złącze z roztworu 1 do roztworu 2 z różną szybkością. Ponieważ jony Cl^- w roztworze migrują szybciej niż jony Na^+ , następuje rozdzielenie ładunku.

To rozdzielenie ładunku prowadzi do powstania potencjału dyfuzyjnego, który przeciwdziała początkowej migracji. Prowadzi to do wytworzenia się równowagi dynamicznej, której stabilizacja wymaga długiego czasu. Oznacza to, że różne szybkości dyfuzji jonów w elektrolicie referencyjnym przez złącze powodują wydłużenie czasu odpowiedzi elektrody. Ważne jest zatem, aby złącze było mocno porowate, umożliwiając intensywny przepływ elektrolitu, aby czas odpowiedzi elektrody był możliwie jak najkrótszy.

Rozdzielenie ładunku nasila się, pociągając za sobą wzrost potencjału dyfuzyjnego E_{diff} , gdy ruchliwość anionów i kationów różni się znacznie od siebie. Efekt ten jest szczególnie zauważalny w roztworach mocnych kwasów i zasad, w których powszechnie wykonuje się pomiary pH.

Na wielkość potencjału E_{diff} wpływ ma sytuacja, gdy jeden z dwóch roztworów jest mocno rozcieńczony. Typowym przykładem jest tu pomiar pH w próbce ubogiej w jony takiej jak czysta woda. W tym przypadku

również następuje wzrost potencjału dyfuzyjnego, ponieważ próbka uboga w jony znajdującą się po zewnętrznej stronie złącza powiększa różnicę ładunku. Aby utrzymać potencjał dyfuzyjny na jak najniższym poziomie, należy zapewnić, że elektrolit referencyjny jest stężony i zawiera kationy i aniony o takiej samej ruchliwości. Wymagania te spełniają powszechnie stosowane elektrolity referencyjne KCl i KNO_3 , co obrazuje rysunek 25.

Jednak pomimo podejmowania tych działań zapobiegawczych, potencjał dyfuzyjny w zakresie skrajnych wartości pH jest znaczący, nawet w przypadku doskonałych elektrolitów referencyjnych. Obrazuje to poniższy przykład (w 25 °C):

Elektrolit wewnętrzny	Roztwór próbki	Potencjał dyfuzyjny	ΔpH
KCl (nasyc.)	HCl (1 mol/L)	$E_{\text{diff}} = + 14.1 \text{ mV}$	0.238 jednostki pH
KCl (nasyc.)	NaOH (1 mol/L)	$E_{\text{diff}} = - 8.6 \text{ mV}$	0.145 jednostki pH

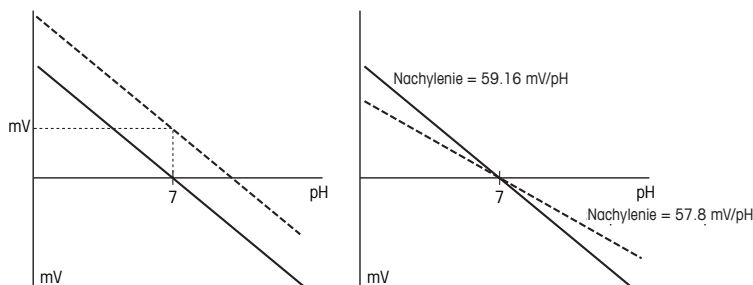
Powyższy opis potencjału jednoznacznie dowodzi, że niektóre pomiary pH będą trudniejsze od innych. Uwagę należy zwrócić szczególnie w przypadku roztworów rozcieńczonych lub roztworów, które są ubogie w jony, takich jak roztwory niewodne. W takich przypadkach potencjał dyfuzyjny gwałtownie wzrasta, czego objawem jest niestabilny sygnał. Zanieczyszczone złącza również mają taki wpływ, ponieważ zablokowanie złącza ogranicza swobodny przepływ elektrolitu.

4.5. Kalibracja/adiustacja układu pomiarowego pH

W mierniku dostępne są dwa ustawienia, które są dostosowane do konkretnej elektrody do niego podłączonej, i ulegają zmianie, gdy następuje adiustacja elektrody i ustawień miernika, a mianowicie przesunięcie punktu zerowego (mV) i nachylenie (mV/pH) elektrody. Ponieważ zachodzi konieczność adiustacji dwóch ustawień, kalibrację należy przeprowadzać w minimum dwóch punktach.

Należy wykonać adiustację punktu zerowego i nachylenia w celu skompensowania odchyleń od wartości teoretycznych. Odchylenia te występują, ponieważ zachowanie elektrody nie jest doskonałe. Roztwór buforowy o wartości pH 7.00 pokrywa się z punktem zerowym większości szklanych elektrod pH i jest szczególnie zalecany dla kalibracji punktu zerowego. W większości przypadków, w zależności od spodziewanego zakresu pomiarowego, zaleca się stosować roztwory buforowe pH 4.01 lub pH 9.21 (lub 10.00) w celu adiustacji nachylenia.

Na poniższym rysunku przedstawiono obie te adiustacje. Rysunek po lewej przedstawia adiustację przesunięcia obrazującą odchylenie mV od teoretycznej wartości 0 mV dla pH 7.00. Adiustacja nachylenia została zilustrowana po prawej. Rynek przedstawia odchylenie od teoretycznego nachylenia 59.16 mV/pH w temperaturze 25 °C.



Rysunek 26. Po lewej: adiustacja przesunięcia dla elektrody pH w pehametrze, po prawej: adiustacja nachylenia dla elektrody pH. Linie ciągłe przedstawiają zachowanie idealne, linie przerywane przedstawiają zachowanie rzeczywiste.

4.6. Wpływ temperatury na pomiary pH

Temperatura ma wpływ na elektrodę i na próbkę.

W poniższych rozdziałach przyjrzymy się bliżej temu wpływowi.

Wpływ temperatury na elektrodę

Temperatura ma wpływ na zachowanie elektrody na kilka różnych sposobów:

Nachylenie

Patrząc na równanie Nernsta, które określa zależność pomiędzy mierzonymi wartościami mV oraz wartością pH próbki dla elektrody pH, widzimy, że nachylenie zawiera temperaturę w stopniach Kelwina:

$$E = E_0 + 2.3 \frac{RT}{nF} \cdot \log a_{H^+}$$

Gdy wprowadzimy wszystkie wartości, oprócz temperatury w stopniach Kelwina (T), otrzymamy:

$$E = E_0 - 0.198 \cdot T \cdot pH$$

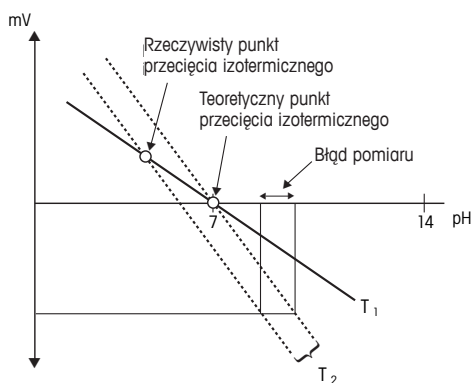
Z równania tego jednoznacznie wynika, że nachylenie elektrody jest liniowo zależne od temperatury. Dzięki tej liniowej zależności zachowanie elektrody można łatwo przewidzieć i może ono zostać skompensowane przez pehametr z zintegrowanym czujnikiem temperatury.

Przecięcie izotermiczne

Przecięcie izotermiczne zależy od zachowania poszczególnych potencjałów od E1 do E6 i jest to cecha charakterystyczna dla każdej elektrody. Dla elektrody doskonałej linie kalibracyjne dla różnych temperatur będą przecinać się w punkcie zerowym dla elektrody (pH 7.00/0 mV), natomiast nachylenie zawsze będzie proporcjonalne do temperatury absolutnej.

Ponieważ potencjał całkowity elektrody pH jest sumą potencjałów E1 – E6, z których każdy ma swoją własną zależność temperaturową, przecięcie izotermiczne nie zawsze może pokrywać się z punktem zerowym elektrody.

Ważne jest, aby elektroda miała przecięcie izotermiczne jak najbliżej punktu zerowego, ponieważ im są one bliżej pH 7, tym mniejszy będzie błąd w kompensacji temperatury. Błąd pomiarowy wzrasta wraz ze wzrostającą różnicą temperatur pomiędzy roztworem kalibracyjnym i roztworem próbki. Błędy te mogą być rzędu 0.1 jednostki pH. Najbardziej dokładną wartość pH otrzymuje się wtedy, gdy temperatura roztworu kalibracyjnego i roztworu próbki są identyczne. Błędy pomiarowe przedstawiono na rysunku 27.



Rysunek 27. Przecięcie izotermiczne, teoria i praktyka.

Jeśli rzeczywiste przecięcie izotermiczne nie pokrywa się z teoretycznym, błąd pomiarowy może być dość duży, w zależności od różnicy temperatur pomiędzy próbkami lub pomiędzy próbką i roztworem kalibracyjnym. Błąd może ponadto znacząco wzrosnąć, jeśli rzeczywiste przecięcie izotermiczne jest mocno oddalone od przecięcia teoretycznego i jednocześnie temperatura pomiaru i kalibracji różni się od siebie.

Inne zjawiska związane z temperaturą

Czas odpowiedzi elektrody może ulegać zmianie, jeśli temperatura zmienia się pomiędzy pomiarami lub w ich trakcie.

Jeśli zmiana temperatury medium jest szybka, tradycyjna elektroda pH będzie dryfować do momentu, aż temperatura elektrody i medium zrównają się ze sobą. Aby elektroda kombinowana reagowała szybko na zmiany temperatury próbki, temperatura wewnętrznej elektrody pH i zewnętrznej elektrody referencyjnej muszą być zawsze identyczne. Jest to możliwe jedynie w przypadku symetrycznego ułożenia elementów referencyjnych i elementów pH.

Zależność temperaturowa badanej próbki

Każdy roztwór próbki ma swoją charakterystyczną temperaturę i zachowanie pH, które można wyrazić przy pomocy tzw. współczynnika temperaturowego. Opisuje on sposób, w jaki wartość pH zmienia się wraz ze zmianą temperatury. Ponieważ zmiana pH jest różna dla każdej próbki, nie ma praktycznie żadnej możliwości jej skompensowania.

Po pierwsze należy zwrócić uwagę na to, że sama stała dysocjacji wody jest zależna od temperatury. W czystej wodzie, gdy temperatura wzrasta od 0 do 100 °C, punkt zerowy przesunął się w dół o 1.34 jednostki pH, ponieważ produkt jonowy jest zależny od temperatury. Innymi słowy, wartość K_w wody zmniejsza się wraz ze wzrostem temperatury. Podobne zachowanie można zaobserwować w przypadku słabych kwasów i zasad, ponieważ ich stałe dysocjacji są również zależne od temperatury. Współczynnik temperaturowy jest funkcją dwóch parametrów:

- współczynnika aktywności (γ)
- stałej kwasowej

Zależność temperaturowa stałej aktywności γ staje się większa, gdy wartość γ oddala się bardziej od 1, tj. gdy występuje duża rozbieżność pomiędzy stężeniem i aktywnością roztworu. Sytuacja taka ma miejsce szczególnie w przypadku stężonych roztworów i w przypadku obecności jonów posiadających duży ładunek elektryczny.

Stała kwasowa pK_a również zależy od temperatury, ale zależność ta nie jest liniowa, co oznacza, że dysocjacja kwasu zmienia się z temperaturą. Dysocjacja ta sprawia, że wraz ze zmianą temperatury następuje zmiana stężenia jonów H^+ , powodując rzeczywiste zmiany wartości pH.

Ogólnie rzecz biorąc, organiczne systemy kwas/zasada wykazują wyższy współczynnik temperaturowy w porównaniu z systemami nieorganicznymi, przy czym roztwory alkaliczne mają większą zależność temperaturową niż roztwory kwasowe.

Obrazują to poniższe przykłady:

Wartość pH w:	20 °C	30 °C
0.001 mol/L HCl	3.00	3.00
0.001 mol/L NaOH	11.17	10.83
Bufor fosforanowy	7.43	7.40
Bufor Tris	7.84	7.56

Przykłady te dowodzą jednoznacznie, że wysokie współczynniki temperaturowe mogą występować nawet w roztworach prawie obojętnych, a zatem temperaturę należy brać pod uwagę, gdy porównuje się wyniki pomiarów pH otrzymane w różnych temperaturach. Najlepszym rozwiązaniem jest badanie próbek w tej samej temperaturze, aby móc porównywać między sobą otrzymane wyniki pomiarów.

Ogólnie rzecz biorąc, kompensacja temperaturowa rzeczywistych zmian pH nie jest możliwa dla roztworów chemicznych. Tabele z kompensacją temperatury zostały jednak sporządzone dla standardowych roztworów buforowych. Tabele dla standardowych roztworów buforowych METTLER TOLEDO znajdują się w dodatku 5.1. Tabele te są również wprowadzone do wszystkich pehametrów METTLER TOLEDO. Są one automatycznie używane, jeśli do pehametru podłączony jest czujnik temperatury. Rozwiązanie to daje pewność, że stosowana jest właściwa wartość buforu w temperaturze, w której wykonywana jest kalibracja.

4.7. Zjawiska w przypadku badania roztworów specjalnych

Podczas badania próbek nie będących klarownymi, wodnymi roztworami wystąpić mogą różne problemy. Problemy te mogą być natury elektrycznej lub chemicznej. Zostały one krótko omówione w tym rozdziale.

Błąd alkaliczny

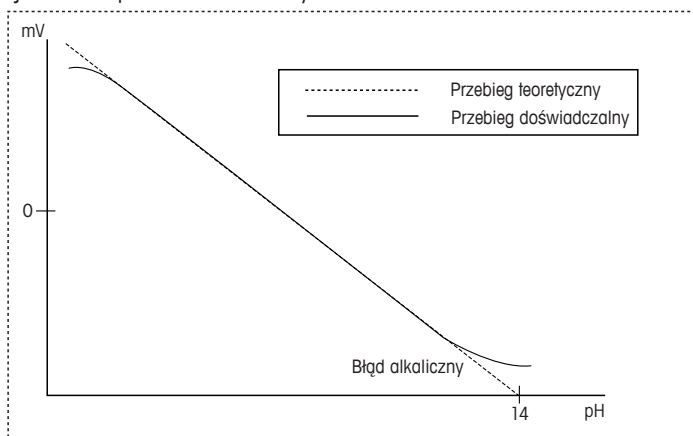
Błąd alkaliczny polega na tym, że jony H^+ w warstwie żelowej membrany czułej na pH są częściowo lub całkowicie zastępowane jonami alkalicznymi. W wyniku tego uzyskiwany wynik pomiaru pH jest niższy w porównaniu z ilością jonów H^+ znajdujących się w próbce. W skrajnych warunkach, gdzie aktywność jonów H^+ jest zaniedbywalna, szklana membrana reaguje wyłączenie na jony sodu.

Chociaż zjawisko to określane jest błędem alkalicznym, to w rzeczywistości przyczyną poważnych zakłóceń są jony sodu lub litu. Zjawisko to przybiera na sile wraz ze wzrostem temperatury i wartości pH ($\text{pH} > 9$). Można je zmniejszyć, stosując specjalną szklaną membranę pH. Przykładowe zachowanie elektrody w tych warunkach przedstawiono na rysunku 28.

Błąd kwasowy

W mediach silnie kwaśnych cząsteczki kwasu są absorbowane przez warstwę żelu, co powoduje spadek aktywności jonów H^+ w warstwie żelu. Konsekwencją tego jest uzyskiwana sztucznie wysoka wartość pH. Błąd kwasowy jest mniej kłopotliwy niż błąd alkaliczny i występuje wyłącznie w zakresie bardzo niskich wartości pH.

Zjawisko to przedstawiono na rysunku 28.



Rysunek 28. Przedstawienie błędu alkalicznego i błędu kwasowego dla elektrody.

Reakcje z elektrolitem referencyjnym

Innym źródłem problemów może być występowanie reakcji chemicznych pomiędzy elektrolitami i badanym roztworem. Powstające osady blokują pory złącza, zwiększając znacząco opór elektryczny. Jeśli jako elektrolit referencyjny stosowany jest KCl, poniższe jony mogą wytrącać się, tworząc związki o niskiej rozpuszczalności:



Chlorek srebra może dalej reagować z jonami bromkowymi, jodkowymi, cyjankowymi, a w szczególności z siarczkami i związkami zawierający-

mi siarczki takimi jak cystyna i cysteina. Zanieczyszczenie przez chlorek srebra powoduje zaczernienie złącza. Jak opisano w rozdziale 2.1, konsekwencją zanieczyszczenia złącza mogą być niezadowalające wyniki pomiarów, ponieważ:

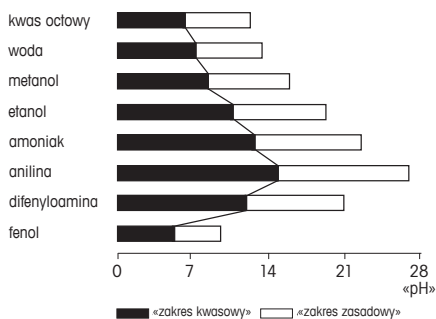
- następuje wydłużenie czasu odpowiedzi elektrody lub
- pojawia się potencjał dyfuzyjny (E_{diff}), co bezpośrednio prowadzi do uzyskania błędnego wyniku pomiaru pH.

Aby zapobiegać takim reakcjom pomiędzy elektrolitem i roztworem próbki, należy użyć elektrolitu, który nie wchodzi w reakcję w wyżej wymienionymi jonami, lub użyć elektrody z podwójnym złączem oraz elektrolitem mostkowym, który nie reaguje z próbką.

Media organiczne

Pomiar pH w mediach organicznych lub roztworach niewodnych (zawierających mniej niż 5% wody) stanowi wyzwanie specjalnego rodzaju, ponieważ klasyczna definicja pH nie ma zastosowania w przypadku takich próbek.

Podczas oznaczania pH w próbkach niewodnych należy pamiętać o tym, że tradycyjna skala pH od pH 0 do pH 14 bazuje na dysocjacji wody, a zatem nie jest właściwa. W tym przypadku właściwa jest równowaga reakcji dysocjacji zastosowanego rozpuszczalnika, a nie wody. Uzyskuje się zupełnie różne zakresy stężeń dla jonów H^+ w danym rozpuszczalniku, a zatem skala pH jest całkowicie inna. Zilustrowano to na rysunku 28, przedstawiając właściwe zakresy pH dla niektórych typowych rozpuszczalników.



Rysunek 29. Skala pH w różnych rozpuszczalnikach

W aplikacjach, w których stosowane są rozpuszczalniki niewodne, mierzy się zazwyczaj względną wartość pH, a nie wartość absolutną. Rozwiązanie to stosuje się np. podczas miareczkowania w olejach.

W tym przypadku ważny jest obserwowany skok potencjału, gdy reakcja dobiega końca, a nie skala pH. Podczas wykonywania pomiaru pH w próbce niewodnej należy pamiętać, że pomiar nie daje absolutnej wartości pH. Elektroda ponadto traci swoją hydratowaną warstwę żelu wokół membrany czułej na pH. Aby pomiary mogły być nadal wykonywane, należy pomiędzy pomiarami regenerować warstwę żelu, zanurzając elektrodę w roztworze wodnym bogatym w jony.

Aby możliwe było wykonywanie w rozpuszczalnikach niewodnych pomiarów ilościowych, należy dla szklanej elektrody pH przygotować krzywą kalibracyjną dla różnych próbek o znanym składzie podobnym do składu próbek badanych. Umożliwia to odróżnienie podczas pomiaru próbek mających różny skład bez konieczności ilościowego określania absolutnej wartości podczas pomiaru.

Należy pamiętać, że rozpuszczalniki niewodne są ubogie w jony, co powoduje występowanie zakłóceń podczas pomiarów.

Mettler-Toledo Sp. z o.o.

ul. Poleczki 21

02-822 Warszawa

Telefon: +48 22 440 67 00

Faks: +48 22 440 67 38

Internet: www.mt.com

Podlega zmianom danych technicznych

© 04/2013 Mettler-Toledo AG

51300047

www.mt.com/pH

Aby uzyskać więcej informacji

5. Dodatki

5.1. Tabele temperatury dla buforów METTLER TOLEDO

Temperatura	Standardowe roztwory buforowe pH METTLER TOLEDO								NIST/DIN 19266		
5.0	1.67	2.02	4.01	7.09	9.45	10.65	10.25	11.72	4.004	6.950	9.392
10.0	1.67	2.01	4.00	7.06	9.38	10.39	10.18	11.54	4.001	6.922	9.331
15.0	1.67	2.00	4.00	7.04	9.32	10.26	10.12	11.36	4.001	6.900	9.277
20.0	1.68	2.00	4.00	7.02	9.26	10.13	10.06	11.18	4.003	6.880	9.228
25.0	1.68	2.00	4.01	7.00	9.21	10.00	10.01	11.00	4.008	6.865	9.183
30.0	1.68	1.99	4.01	6.99	9.16	9.87	9.97	10.82	4.015	6.853	9.144
35.0	1.69	1.99	4.02	6.98	9.11	9.74	9.93	10.64	4.026	6.845	9.110
40.0	1.69	1.98	4.03	6.97	9.06	9.61	9.89	10.46	4.036	6.837	9.076
45.0	1.70	1.98	4.04	6.97	9.03	9.48	9.86	10.28	4.049	6.834	9.046
50.0	1.71	1.98	4.06	6.97	8.99	9.35	9.83	10.10	4.064	6.833	9.018