

# KVALITA MĚŘENÍ pH – TEORIE A PRAXE

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

Definice hodnoty pH:

$$\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+} \quad (1)$$

Je dána jako záporně vzatý logaritmus aktivity vodíkových iontů.

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

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

$E$  – měřené napětí,  $E_0$  – normální napětí při aktivitě = 1 mol/l,  $R$  – plynová konstanta,  $T$  – absolutní teplota v Kelvinech,  $F$  – Faradayova konstanta,  $\text{H}^+$  – aktivita v roztoku

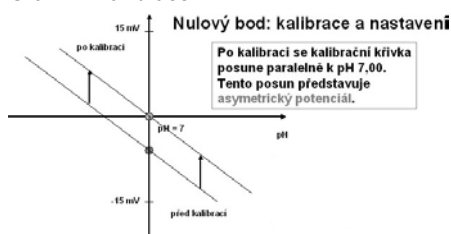
## Kalibrace elektrody

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

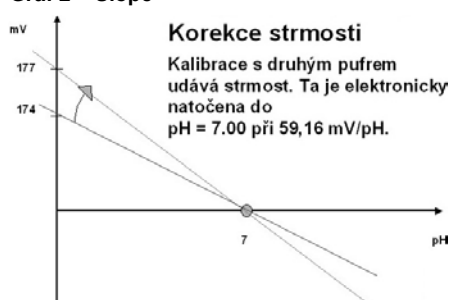
1. ASY asymetrický potenciál, tj. nulový bod (viz. Graf č. 1).

2. Tzv. strmost elektrody (slope) (viz. Graf č. 2).

Graf 1 – Kalibrace



Graf 2 – Slope



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

## Životnost pH sondy

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

## Pufry

Kalibrační vodné roztoky nebo speciální soli, které nejsou zcela disociovány a zaručují definovanou hodnotu pH, zpravidla tabelovanou při různých teplotách. Malý přírůstek  $\text{H}^+$  nebo  $\text{OH}^-$  ionů neohroží pH hodnotu těchto roztoků! (Pozor: vodivostní standardy nejsou pH pufrů!)

Všeobecná přesnost nejčastěji používaných technických pufrů je:  $\pm 0,02$  pH.

## Porovnatelnost pH hodnot pufrů:

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

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

## Stručné závěry pro kalibraci:

- Elektroda generuje napětí v závislosti na hodnotě pH v roztoku.
- Hodnota pH se spočítá v závislosti na napětí.
- Pro výpočet je nutné znát 2 faktory o elektrodě: nulový bod/ asymetrický potenciál ASY a strmost.
- Tyto faktory se určí při kalibraci pomocí pufrův roztoků s definovanou hodnotou pH.
- Používejte pouze čerstvé pufrů a pouze jednou.
- Vlastností každé elektrody je, že mění své technické parametry v čase, pH sonda „stárne“ i když jí nepoužíváme.
- Pro přesné a reprodukovatelné měření je pravidelná kalibrace nezbytností.
- Četnost kalibrace závisí na druhu vzorku a okolnostech měření (dále např. DIN 19268).

• Delší dobu nepoužívané sondy, nebo zcela nové se musí před použitím naka-librovat.

• Snahou by měla být kalibrace za podmínek co nejbližších skutečnému měření.

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

## Vlastnosti pH metru

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

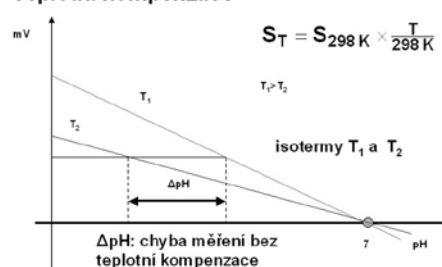
## Teplotní kompenzace

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

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

Graf 3 – Vliv teploty na měření pH

## Teplotní kompenzace



Pozn.: Průsečík nemusí být bezpomínečně při pH 7, isothermy se protínají v "isotermní průsečíkové oblasti". Kvalita elektrody: průsečík blízký pH 7.

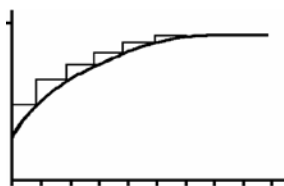
Přímá část charakteristiky strmosti se otočí kolem teoretického bodu průsečíku při 0 mV.

Rotace kolem 0 mV často způsobí chybu, protože skutečný průsečík je vzácně přesně při 0 mV.

## Kontrola driftu

Při spuštění měření hodnoty na displeji kolísají a měřený signál se začíná ustalovat po určité době (doba odezvy). Abychom měli jistotu, že neukončíme měření dříve než je

dosaženo jistého kritéria stability měřeného signálu a tím nezatížíme výsledek neznámou chybou, bývají pH metry vybaveny funkcí AutoRead.



#### Některé další znaky pH metru

- **Indikace kvality/ hodnocení pH sondy** (jako výsledek po kalibraci). Užitečná vlastnost, která nám říká, v jakém stadiu životnosti se nachází pH sonda v aktuálním stavu. Způsob hodnocení např. na 4 kategorie, může vypadat následovně. Přičemž vždy platí, že při mezních hodnotách nejhoršího stavu, by pH metr neměl měření vůbec umožnit (Chybové hlášení).
- **Sledování data kalibrace**, event. upozornění na nutnost kalibrace po vypršení časového limitu.
- **Paměť dat**, přenositelnost naměřených hodnot a jejich správa a zpracování.

#### Jak přesně jsme schopni stanovit pH

Je třeba mít na paměti, že výsledná přesnost měření je totálním diferencíálem chyb v celém měřicím řetězci a nelze se proto omezit jen na jeho jeden článek. Navíc je potřeba přistupovat uvážlivě k datům a prohlášením některých výrobců nebo prodejců, jestliže avizují nereálné parametry přístrojů nebo sond, nebo v rámci svých sloganů avizují tak jednoduchou obsluhu bez nutnosti kalibrace, že vlastně obsluha musí jen několik sekund počkat se založenými rukama na superpřesný výsledek na hranici pusté teorie. **Přesnost stanovení pH je závislá především na obsluze** (viz DIN 19268).

*Praktická hranice orientačních hranic dosažitelné přesnosti je asi tato:*

#### Standardní odchylka pH hodnoty:

(max. dosažitelná) < 0,01 při:

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

#### Maximální dosažitelná přesnost:

- +/- 0,02 pro měření v laboratoři
- +/- 0,1 pro online měření

#### Čeho se vyvarovat

- Plnicí otvor elektrody během měření zavřený.
- Přechovávání sondy na suchu nebo v destilované vodě.
- Používání sondy jako míchadlo.
- Mechanické čištění a drhnutí skleněné membrány.
- Usazeniny na membráně nebo diafragmě.
- Vytekly referenční systém.
- Opakované použití pufru.

#### Co dělat v případě problémů

##### Základní kontrola

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

kalibraci ponořena membrána i diafragma pH sondy,

7. používat vždy jen jednou a čerstvé pufrů.

##### Důkladná kontrola

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

*I poté stále nevyhovující výsledek (drift, přesnost)*

$E_0$ ± 30 mV	Slope 160 – 180 mV (pH 4/7)	Drift ± 1,5 mV	Příčina	Akce
OK	OK	OK	Sonda i pH metr OK, problém je ve vzorku	<b>X</b>
55–65	< 10	OK	Skleněná membrána rozbitá	<b>R</b>
> ± 30	OK	OK	Špatný nebo kontaminovaný elektrolyt	<b>E</b>
> ± 30	OK	> ± 1,5	Otrávená referenční elektroda	<b>R</b>
OK	< 10	OK	Kabel, elektr. poškození, zkrat	<b>R</b>
OK	50–150	OK	Stará membrána nebo sonda	<b>R</b>
> ± 30	50–150	> ± 1,5	Membrána či diafragma zašpiněná	<b>C</b>
> ± 30	> 10	> ± 1,5	El. Poškození, kabel, přerušené spojení	<b>R</b>
OK	OK	> ± 1,5	Zablokovaná diafragma	<b>R</b>
R – výměna elektrody, C – vyčistit, E – výměna elektrolytu				

Obr. 1 – Kritéria kvality pro pH sondy (při 25 °C)

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

#### Výborná elektroda:

0-bod (asymetrie) = +/-15 mV

a  
strmost: -58,0 .... -60,0 mV/p  
(indikace : tři segmenty)

#### Dobrá elektroda:

0-bod (asymetrie) = +/-20 mV

a  
strmost: -56,0 .... -57,0 mV/p  
(indikace : jeden segment)

#### Velmi dobrá elektroda:

0-bod (asymetrie) = +/-15 mV

a  
strmost: -57,0 .... -58,0 mV/p  
(indikace : dva segmenty)

#### Uspokojivá elektroda:

0-bod (asymetrie) = +/-30 mV

nebo  
strmost: -50,0 .... -56,0 mV/p  
(indikace : bez segmentu)

Horší než „uspokojivá“ znamená : chyba kalibrace : Error !!!

- Výběr vhodnější elektrody.

• Extrémní koncentrace solí nebo malá iontová síla vzorku (čistá, dešťová voda)  
⇒ požadavek na kvalitnější elektrodu s platinovou nebo rukávovou diafragmou.

- To samé platí i pro vzorky s vyšší koncentrací kovových iontů (Cu, Ag, Pb, Hg).

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

Ing. Zdeněk ŽÁK, WTW s.r.o.

info@wtwcz.com