

Čapkova 22  
678 01 Blansko  
tel.: +420 516 416942, 419995  
fax: +420 516 416963

## MĚŘENÍ pH – teorie pro „nechemiky“

Hodnota pH kapaliny označuje míru kyselosti nebo zásaditosti roztoku. Označuje se také jako „vodíkový exponent, anglicky „potential of hydrogen“ – tedy „pH“. Měří se v rozsahu 0 (kyseina) až 14 (zásada). Roztok s pH 7 je neutrální - např. čistá voda.

Měření pH není tak jednoduché, jako např. měření teploty. Používá se nejčastěji tzv. „potenciometrická metoda“, kdy se srovnává napětí mezi dvěma speciálními elektrodami, měřicí a referenční. Jedná se vlastně o dvojici galvanických článků, kdy jeden je v roztoku, který dává konstantní napětí (v tzv. Pufru), a druhý je ovlivňován měřeným roztokem. Velmi zjednodušeně si to můžete představit třeba jako dva akumulátory. Jeden normální, s kyselinou sírovou, a do druhého budete lít místo kyseliny zkoumaný roztok. Rozdíl mezi napětím „normálního“ a měřicího akumulátoru bude úměrný pH zkoumaného roztoku.

Z praktických důvodů bývají obě elektrody, měřicí i referenční, umístěny v jedné skleněné baňce ze speciálního tenkostěnného skla, které je částečně propustné pro ionty a umožňuje reakci měřicí elektrody na okolní roztok. Pak stačí měřit elektrický potenciál mezi měrnou a referenční elektrodou. Musíme ale použít voltmetr s velmi vysokým vstupním odporem, minimálně 100 TΩ. Elektrody totiž generují velice „měkké“ napětí, protože veškerý proud teče přes skleněný povrch elektrody a není možné ji více zatížit. Dodávané přístroje, převodníky pH, přepočítávají měřené napětí pH sondy přímo na hodnotu pH.

Bohužel, pH sonda je docela choulostivá a dlouho nevydrží. Propustnost skleněné baňky se zhoršuje, napětí elektrod klesá. Životnost pH sondy nelze jednoznačně stanovit. Závisí to také na teplotě a chemické agresivitě roztoku. Např. při +20°C vydrží sonda až jeden rok, při +80°C třeba jen 6 týdnů. Někdy ale může mít sonda slušné parametry i po 2 letech. Výrobci však většinou poskytují záruky v rozsahu 6 až 18 měsíců, někdy s různými výhradami a omezeními. Proto je nutné pH sondu pravidelně kontrolovat a měřicí přístroj kalibrovat, tj. nastavit přepočet na pH podle vlastností konkrétní sondy.

Většinou se kalibruje ve dvou bodech. Elektrodu vložíme do roztoku se známou hodnotou pH, nejčastěji 4 a 7 nebo 10. Tyto kalibrační roztoky se nazývají PUFRY a je možné je objednat. Tak určujeme dva hlavní faktory sondy, které nám mj. slouží i k jejímu ohodnocení. Závislost napětí mezi elektrodami na pH roztoku je téměř lineární, takže stačí zjistit dva parametry:

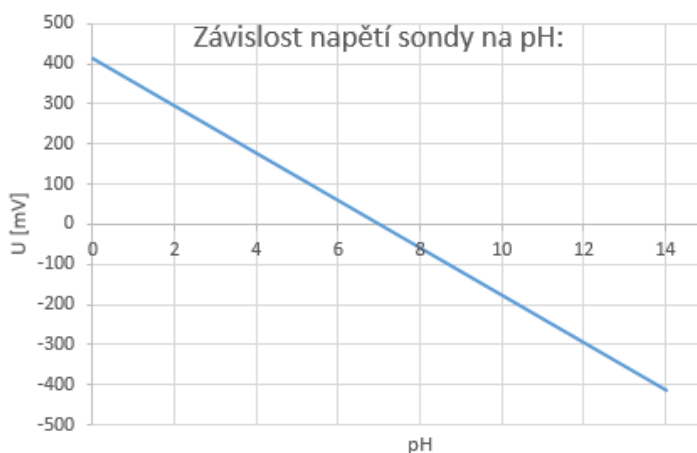
- Tzv. asymetrický potenciál (ASY), tj. o kolik je přímka posunutá oproti ideální, která při pH 7 prochází nulou.
- Strmost elektrody (SLOPE), tj. jak se má změnit sklon přímky, aby procházela přesnou hodnotou při pH 4, 7, případně jiné.

Při kalibraci se pomocí těchto parametrů se přímka posune tak, aby procházela nulou při pH 7 a měla správný sklon. Ideální závislost je -59,16mV / 1 pH, při pH 0 je napětí 0 mV.

Přímková závislost je tedy popsána rovnicí  $U [mV] = -59,2 * (pH - 7)$

Orientační hodnoty pro převodníky pH / 0..10V a pH / 4..20mA (pro teplotu +25°C 59,2mV/pH) jsou v tabulce:

pH	Napětí [mV]	pH/0..10V [V]	pH/4..20mA [mA]
0	414,4	0,000	4,000
1	355,2	0,714	5,143
2	296,0	1,429	6,286
3	236,8	2,143	7,429
4	177,6	2,857	8,571
5	118,4	3,571	9,714
6	59,2	4,286	10,857
7	0,0	5,000	12,000
8	-59,2	5,714	13,143
9	-118,4	6,429	14,286
10	-177,6	7,143	15,429
11	-236,8	7,857	16,571
12	-296,0	8,571	17,714
13	-355,2	9,286	18,857
14	-414,4	10,000	20,000



Posouzení kvality pH sondy podle posunu nuly a strmosti:

Sonda pH	Výborná	Velmi dobrá	Dobrá	Uspokojivá	Vyřadit
Posun nuly „ASY“ [mV]	+/- 15	+/- 15	+/- 20	+/- 30	Více než +/- 30
Strmost „SLOPE“ [mV/pH]	-58 .. -60	-57 .. -58	-56 .. -57	-50 .. -56	Méně než 50

Dalším problémem je teplotní závislost napětí mezi elektrodami, mění se tedy strmost elektrody:

0 °C	.. 54,2 mV/pH
25 °C	.. 59,2 mV/pH
50 °C	.. 64,1 mV/pH
75 °C	.. 69,1 mV/pH

Pro jednodušší měření, kdy se teplota roztoku příliš nemění, je možné tuto závislost zanedbat, 10°C způsobí chybu cca 0,15pH. Pokud teplotní závislost zanedbat nelze, je možné objednat sondu s vestavěným teplotním snímačem, např. Pt100 nebo Pt1000. Po připojení čidla k převodníku tento provede korekci výstupní hodnoty pH dle teploty. Jinak převodník počítá s teplotou +25°C.

**K převodníku je možné připojit jakoukoliv externí sondu Pt100, kterou nemusíte měnit při každé výměně sondy pH a stačí pak kupovat levnější sondy bez teplotního snímače.**

Vlastností každé elektrody je, že mění své technické parametry v čase. Nová pH sonda „stárne“ i když jí nepoužíváme. Delší dobu nepoužívané sondy, nebo zcela nové se musí před použitím kalibrovat.

Dosažitelná přesnost online měření v průmyslu je cca +/-0,1 pH.

### **Pufry:**

Jsou kalibrační vodné roztoky s definovanou hodnotu pH. Nabízíme sady balení 0,1; 0,5 a 1 l. Nejčastěji používaná sada je 4,01 (oranžový) 7,00 (zelený) 10,01 (modrý). Pufry uchovávejte v lednici, před použitím je nechte ohřát na pokojovou teplotu. Hodnoty pH platí při 25 °C, pro jiné teploty je na obalu korekční tabulka. Všeobecná přesnost technických pufrů je +/- 0,02 pH. Používejte pouze čerstvé pufry a pouze jednu.



Nepřechovávejte sondy na suchu nebo v destilované vodě! Může zhoršit vlastnosti sondy! Nabízíme uchovací roztok „KCL“ 100ml, k uchování je také možné použít pufr pH7.

### **Rady a řešení problémů:**

- Sondy udržujte čistou, mezi měřeními ji oplachujte čistou vodou. Nedotýkejte se skla holou rukou (mastnota).
- Sondy opatrně zbavujte usazenin na skleněné membráně i na diafragmě (to je malá tečka na boku sondy, vstup do referenční části).
- V případě odolných usazenin je možné ponořit elektrodu do 40°C horké vody nebo použít ultrazvukovou čističku.
- Dbejte na dostatečné ponoření elektrody, aby byla ponořena nejen membrána, ale i diafragma.
- Pokud jsou v sondě viditelné vzduchové bubliny, lehce je setřepeme, jako když se sklepává teploměr.
- Pokud skleněná membrána vyschne, je třeba ji na několik hodin namočit do pufru pH 7.

Kvalita povrchové vrstvy pH skla časem klesá, ale je možné je regenerovat. Zkušební chemici mohou vyzkoušet roztok bifluoridu amonného (NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub>), který leptá sklo a odstraní tenkou vrstvičku z baňky. Tento postup je ale bez záruky. Nenechávejte sondu v roztoku déle než 2 minuty, mohlo by dojít k rozleptání celé membrány!

### **Postup kalibrace pH sondy s převodníkem PHXC:**

Pro kalibraci potřebujete programovací adaptér AY-USB pro převodníky Rawet. Potřebný kalibrační software pH studio je ke stažení zdarma na [www.rawet.cz](http://www.rawet.cz). Konektor pro připojení převodníku je pod víčkem, západku opatrně uvolníme šroubovákem.



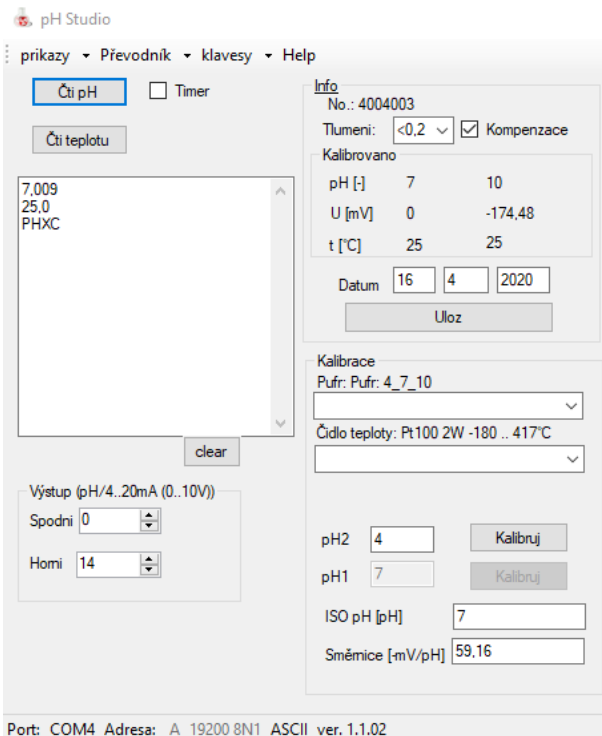
Kalibraci je možné provést dvěma způsoby:

- Postupně ponořením sondy do dvou pufrů a stiskem tlačítka „kalibruj“ (Program si dopočítá posun a sklon křivky a dostaví převodník)
- Přímým zadáním ISO pH a směrnice mV/pH. Můžete tedy např. jen posunout závislost do správné hodnoty v jednom bodě. Pokud např. v pH 4,2 ukazuje pH 4,4, stačí ISO pH přepsat z „7“ na 6,8 a stisknout ENTER.

Diafragma musí být ponořena!

Například při kalibraci pomocí pufrů 4 a 7:

- sondu opláchneme destilovanou vodou
- vložíme do pufru pH 4 (jako nádobku je možné použít přepravní krytku sondy)
- vyčkáme cca 30 sec, sonda musí být ponořena nad diafragmu (viz. obr.)
- klikneme na tlačítko „kalibruj“ vedle hodnoty pufru 4
- sondu i nádobku opláchneme destilovanou vodou
- vložíme do pufru 7, po ustálení klikneme na „Kalibruj“ vedle hodnoty pufru 7
- klikneme na „Čti pH“, zobrazená hodnota by již měla odpovídat hodnotě pufru
- můžeme zkontrolovat opět v pH 4, vždy ale oplach destilovanou vodou!



Programovací konektor

KONEKTOR



Interval kalibrace závisí na použití (teplota, tlak, složení atd.). Většina instalací pH se kalibruje jednou týdně až jednou měsíčně. Je vhodné začít častější kalibrací a později přejít na delší interval.