

Elektrody pro měření hodnot pH a Redoxu

Všeobecně

Pro přesné měření, sběr dat a regulaci vodných i bezvodných roztoků představuje měření hodnot pH a Redox, při dnešním stavu průmyslové měřicí techniky, zcela standardní postup v oblasti potenciometrie, tedy měření elektromotorického napětí a sledování potenciálů na elektrodách.

Hodnota pH

Hodnota pH je měrová jednotka kyselosti, resp. obsahu alkálií v roztoku. Běžný rozsah hodnoty pH se pohybuje v rozmezí 0...14. Čistá voda má hodnotu pH 7 a je definována jako neutrální. Tato hodnota pH se v roztoku může přidáním louhu zvýšit nebo přidáním kyseliny snížit. Pro měření hodnoty pH jsou zapotřebí vždy dvě elektrody: jedna měřicí a druhá referenční. Pokud se tyto elektrody ponoří do roztoku, vznikne elektrický potenciál, který je úměrný hodnotě pH a který lze měřit pomocí příslušných zesilovačů. Pokud jsou obě elektrody umístěny na jednom držáku, pak se jedná o tzv. sdružený měřicí článek. Takto kombinované elektrody se vyznačují podstatně jednodušší obsluhou, než je tomu u oddělených elektrod a proto se v dnešní době používají přednostně. V případě sdruženého měřicího článku je referenční elektrolyt soustředěn kolem skleněné elektrody.

Pro optimální měření pH se nejdříve musí zvolit správná elektroda, přičemž je třeba brát do úvahy následující kritéria:

- chemické složení měřeného roztoku
- homogenita
- teplota
- rozsah pH

Správná volba elektrody je zvláště důležitá u nevodných a jen nepatrně vodivých roztoků a u viskózních vzorků, bohatých na proteiny. Pokud se má u těchto roztoků měřit hodnota pH, pak **nejsou vhodné** standardní měřicí soupravy. V tomto případě je třeba používat speciální sdružené měřicí články nebo jednotlivé elektrody.

Elektrody pro měření hodnoty pH jsou definovány svým nulovým bodem a strmostí křivky svojí charakteristiky. Reakce elektrody se určuje pomocí tzv. Nernstovy rovnice a změna o hodnotu pH (strmost křivky) se udává pomocí tzv. Nernstova napětí. Ideální strmost křivky měřicí soupravy činí 59,16 mV/pH při teplotě 25°C.

Měření strmosti ukáže na stav systému elektrod. Pokud tato strmost poklesne pod 50 mV (85%), nebo pokud odchylka u nulového bodu překročí ± 30 mV, pak je měřicí systém již opotřebovaný a je třeba jej vyměnit. Pokud by se tato měřicí souprava používala k měření i nadále, pak je třeba v krátkých intervalech provádět její kalibraci, aby tak bylo možné zajistit přesnost měření hodnoty pH.

Měření hodnoty pH ve vodě

Při měření hodnoty pH ve vodě se mohou vyskytnout dvě extrémní situace. Jedna se vztahuje na čistou vodu (např. kotelní voda), ta druhá se týká odpadní vody. V prvním případě vykazuje médium velice málo iontů, což vede k nepatrné vodivosti. V druhém případě je médium silně znečištěné, což vede k zanesení diafragmového článku. V každém případě je třeba pro měření používat speciální měřicí elektrody. U „běžné“ vody se používají standardní elektrody.

Měření hodnoty Redox

Pokud se do vodného roztoku ponoří kovová elektroda, pak vzniká elektrický potenciál a to vždy podle druhu roztoku. Tento potenciál je funkcí poměru redukčních a oxidačních složek daného roztoku a měří se oproti referenční elektrodě. Vhodným měřicím zesilovačem lze hodnotu Redox indikovat prostřednictvím mV.

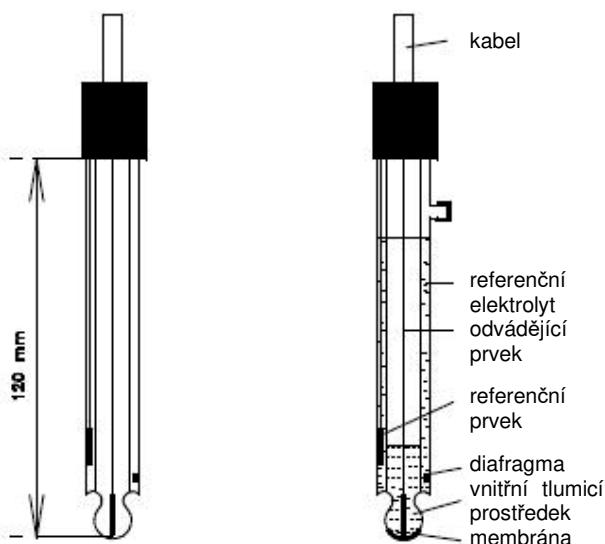
Pokud jsou obě elektrody umístěny na jednom držáku, pak se jedná o tzv. sdružený měřicí článek.

Sdružený měřicí článek

Principiální uspořádání sdruženého měřicího článku vychází z obr. 1. Tento článek sestává z držáku, na jehož spodním konci je snímací část (skleněná membrána, resp. kov elektrody a diafragma). V horní části držáku je hlava elektrod, která zároveň tvoří přechod na připojovací kabel. Propojení je zajištěno buď přímo (pevný kabel) nebo prostřednictvím konektoru. Na držáku elektrod může být navíc zvláštní broušená plocha nebo závit pro přišroubování do vhodné nádoby anebo armatury. Za montážní polohu sdruženého měřicího článku se považuje vzdálenost mezi spodním koncem a začátkem hlavy elektrod.

Rozměrový náčrtek sdruženého měřicího článku

Průměr držáku 12 mm



Pokyny pro elektrody

Předpokladem dokonalé funkce skleněné elektrody (měřicí elektroda) je existence tzv. koloidní vrstvy na skleněné membráně. Pokud by elektroda zůstala po delší dobu suchá (např. při skladování), pak se před měřením musí nejdříve kondicionovat. Za tímto účelem je třeba sdružený měřicí článek ponořit do vodného roztoku s obsahem soli na dobu asi 24 hodin.

Při suchém uchování měřicí elektrody vykristalizuje na vnějším povrchu diafragmového článku chlorid draselný. Usazené nečistoty na skleněné membráně lze odstraňovat pomocí různých chemických čisticích metod a to podle druhu znečištění, např. jemný prostředek

na čištění skla, alkohol nebo nepříliš silné kyselé roztoky, jako je například kyselina chlorovodíková 0,1 mol.

Sdružený měřicí článek je třeba před použitím dobře opláchnout vodou. Při zanesení sdruženého měřicího článku, které se projeví změnami naměřených hodnot, je třeba tento článek ponořit na určitou dobu do roztoku KCl 3 mol. V případě určité zatvrdlosti usazenin se doporučuje ohřev elektrody (ponořením do horké vody – cca 40 °C).

Konektorová spojení se musí udržovat absolutně čistá a suchá, aby se tak zabránilo projevům bludných proudů.

Kalibrace

Při dvoubodové kalibraci se měřicí zesilovač kalibruje na nulový bod a strmost křivky systému elektrod. Na základě ne zcela optimálního chování různých zdrojů potenciálu systému elektrod se mohou objevit určité odchylky. Aby se mohly tyto odchylky od ideálních hodnot kompenzovat, musí se provést kalibrace nulového bodu a strmosti křivky.

Přesnost kalibrace ovlivňují následující faktory:

- správnost tlumicího roztoku
- totožnost teplot mezi měřicí soupravou a tlumicím roztokem
- stav diafragmového článku, resp. referenčního systému (znečištění)
- rozlišení resp. reprodukovatelnost zesilovače pH
- pracovní technika (lidský faktor)

Tlumicí roztoky

Tlumicí roztoky jsou směsi látek se stabilní aktivitou protonů. Ty udržují rovnovážné systémy, které v případě ztráty dodatečně poskytnou příslušný druh iontů. V uzavřených originálních lahvích lze tlumicí roztok uchovávat i několik měsíců. Po jejich otevření začne působit kysličník uhličitý ze vzduchu (znečištění) a poté lze tlumicí roztok uchovávat již jen krátce.

Tlumicí roztoky Redox se dodávají k okamžitému použití při kalibrování měřicích souprav Redox. Nulový bod a strmost charakteristiky kovových elektrod se může měnit, což však může upozorňovat jak na nutnost přezkoušení měřicí soupravy, tak i na vady a znečištění, resp. na posunutí nulového bodu referenční elektrody.

Teplotní kompenzace

Při měření hodnoty pH nebo vodivosti se mění signál elektrody s teplotou. Tyto teplotní změny působí na přesnost indikace měření. Pokud se liší teplota sondy při měření hodnoty pH více než o 10°C od kalibrační teploty, může se v tomto případě projevit chyba v měření asi 0,15 jednotek pH. (v rozsahu hodnot pH od 3 do 11).

Teplotní chyba při měření hodnoty pH závisí na různých faktorech. Aby se teplotní chyba minimalizovala, existuje u měřicích zesilovačů možnost použití teplotní kompenzace. Za tímto účelem je třeba změřit teplotu měřeného média a přivést k danému přístroji pro měření pH. Pro automatickou teplotní kompenzaci se používá odporový teploměr, typ Pt 100.

Technické údaje

Odporový teploměr, typ Pt 100

provedení	materiál držáku: sklo montážní délka: 120 mm průměr: 12 mm	materiál držáku: kov montážní délka: 50 mm průměr: 6 mm
přípojka	konektorové spojení	kabel 2,5 m (dvoužilový)
obj. číslo	41100021	41100022

Sdružený měřicí článek na měření hodnoty pH, typ PE 110

rozsah měření pH	2...12			
provozní teplota (°C)	80	80	40	40
max. tlak (bar)	0,4	5,0	0,4	0,4
měřicí membrána	koule	koule	vypouklý oblouk	vypouklý oblouk
elektrolyt	GEL	GEL	KCl	GEL
materiál držáku	sklo	sklo	umělá hmota	umělá hmota
max. montážní délka (mm)	120	120	120	120
připojovací kabel (speciální kabel 1,50 m)			x	x
konektorový spoj	x			
závit šroubení s konektorovým spojem		x		
obj. číslo	41100001	41100002	41100006	41100007

Sdružený měřicí článek na měření hodnoty Redox, typ RE 110

rozsah měření Redox	0-1000 mV			
provozní teplota (°C)	80	80	40	40
max.tlak (bar)	0,4	5,0	0,4	0,4
kov elektrody	platina	platina	platina	platina
elektrolyt	GEL	GEL	KCl	GEL
materiál držáku	sklo	sklo	umělá hmota	umělá hmota
max. montážní délka (mm)	120	120	120	120
přípojovací kabel (speciální kabel 1,50 m)			x	x
konektorový spoj	x			
závit šroubení s konektorovým spojem		x		
obj. číslo	41100011	41100012	41100014	41100015

Příslušenství

tlumicí roztok hodnota pH	pH 3,06 pH 4,65 pH 6,80 pH 9,27	250 ml	obj. číslo: 78061 obj. číslo: 78062 obj. číslo: 78063 obj. číslo: 78064
	hodnota Redox		468 mV
čisticí prostředek		250 ml	obj. číslo: 78071
přípojovací kabel 1,50 m s kabelovým pouzdem a zástrčkou BNC			obj. číslo: 78075