

Meracia technika pre pH a Redox

Báza potenciometrického merania hodnôt pH a Redox.

Všeobecne

Spoľahlivé meranie a regulácia hodnôt pH a Redox je tou najdôležitejšou veličinou v technológii výrobných postupov pri úprave vody.

Definícia hodnoty pH je definovaná normou DIN 19260 nasledovne:

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

pričom $a\text{H}^+$ je aktivita iónov vodíka meraného roztoku. Hodnota pH je definovaná ako záporný logaritmus aktivity iónov vodíka. Ak sa koncentrácia iónov H^+ zmení o mocninu desiatich, zmení sa hodnota pH o jednu jednotku.

Praktická stupnica hodnôt pH sa vzťahuje na štandardizované tlmiace roztoky, ktorých zloženie je presne dané a ktorým sú priradené určité hodnoty pH.

V praxi sa hodnota pH meria potenciometrickým spôsobom pomocou sklenenej elektródy. Takto nameraná hodnota vyplýva zo vzťahu:

$$\text{pH} = \text{pH}_S - \frac{U - U_S}{U_N}$$

pričom pH_S je hodnota pH štandardného tlmiaceho roztoku, U_S je potenciál, keď sa meracia elektróda ponorí do štandardného tlmiaceho roztoku a U je potenciál, keď sa meracia elektróda ponorí do skúmaného roztoku. U_N je teoretická strmota krivky charakteristiky elektródy, ktorá sa tiež nazýva Nernstovo napätie.

V tomto prípade platí:

$$U_N = \frac{R \cdot T}{F} \ln 10$$

pričom:

T = absolútna teplota ($T = 273,15 \text{ K}$)
 R = plynová konštanta ($8,31349 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)
 F = Faradayova konštanta ($9,648456 \cdot 10^4 \text{ Mol}^{-1}$)

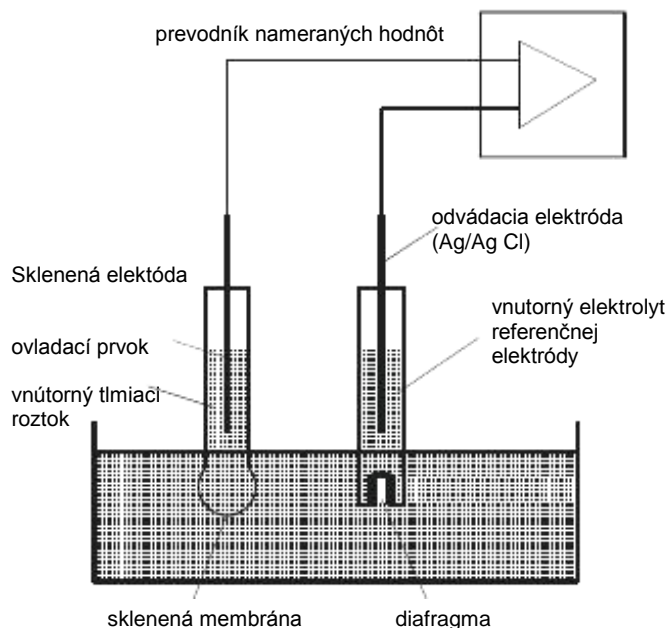
V nasledujúcej tabuľke je znázornená tepelná závislosť strmosti krivky elektródy.

Tepelná závislosť na Nernstovom napätí.

teplota °C	U_N mV	teplota °V	U_N mV	teplota °V	U_N mV
0	54,20	35	61,14	70	68,08
5	55,19	40	62,13	75	69,08
10	56,18	45	63,12	80	70,07
15	57,17	50	64,12	85	71,06
20	58,16	55	65,11	90	72,05
25	59,16	60	66,10	95	73,04
30	60,15	65	67,09	100	74,04

Zariadenie na meranie hodnôt pH

Toto meracie zariadenie na určovanie hodnoty pH potenciometrickým spôsobom pozostáva zo sklenenej elektródy, referenčnej elektródy a prevodníka nameraných hodnôt.



Sklenená elektróda

Sklenená elektróda pre meranie hodnoty pH podporuje vznik koloidného povlaku na vnútornej strane svojej sklenenej membrány. Táto vrstva je v kontakte s určitým vnútorným tlmiacim roztokom. Keďže sklenená elektróda vykazuje vnútorný tlmiace roztok s konštantnou hodnotou pH, je v priebehu merania tiež konštantný potenciál na vnútornej strane. Ak sa sklenená elektróda ponorí do vodného roztoku, vytvorí sa koloidná vrstva tiež na vonkajšej strane citlivej membrány. Podľa charakteru meranej kvapaliny difundujú ióny H^+ buď z tejto vrstvy von alebo do nej. Pokiaľ sa jedná o alkalický roztok, potom difundujú ióny H^+ von a na vonkajšej strane vrstvy vzniká záporné napätie. Celkový potenciál membrány tiež vyplýva z rozdielu vnútorného a vonkajšieho náboja.

Meracia technika pre pH a Redox

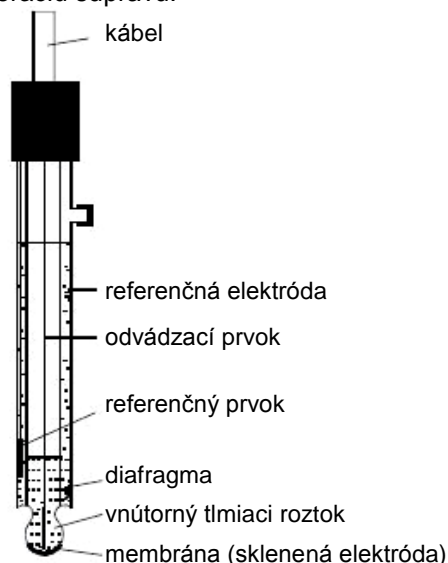
Referenčná elektróda

Referenčná elektróda má za úlohu vytvárať konštantný porovnávací a odvádzací potenciál voči meracej elektróde. Referenčná elektróda pozostáva z referenčného prvku, ktorý je tiež ponorený do definovaného elektrolytu. Tento elektrolyt musí byť v kontakte s meranou kvapalinou. Tento kontakt sa vytvára väčšinou prostredníctvom poréznej keramickej diafragmy. Ako referenčný systém sa väčšinou využíva striebro a chlorid strieborný.

Potenciál referenčného systému sa určuje prostredníctvom referenčného elektrolytu a referenčného prvku. Je dôležité, aby referenčný elektrolyt vykazoval vysokú a konštantnú koncentráciu iónov, aby sa tak zaistil minimálny elektrický odpor a konštantný potenciál.

Združená meracia súprava

Sklenená elektróda a referenčná elektróda môžu byť vo svojich samostatných telesách alebo sú združené v spoločnom telese. Pokiaľ sú obe elektródy v jednom telese, jedná sa o tzv. združenú meraciu súpravu.



Systém merania pH

Spôhlivé hodnoty pH pri meraní možno dosiahnuť jedine v prípade, ak okrem voľby správnych elektród je k dispozícii príslušné reakčné činidlo na kalibráciu a preskúšanie.

Elektróda pre meranie hodnoty pH sa označuje svojím nulovým bodom a strmostou krivky. Reakcia elektródy pH je určovaná pomocou tzv. Nernstovej rovnice. Ak sa merajú ióny vodíka, potom faktor strmosti má hodnotu 59,16 mV pri

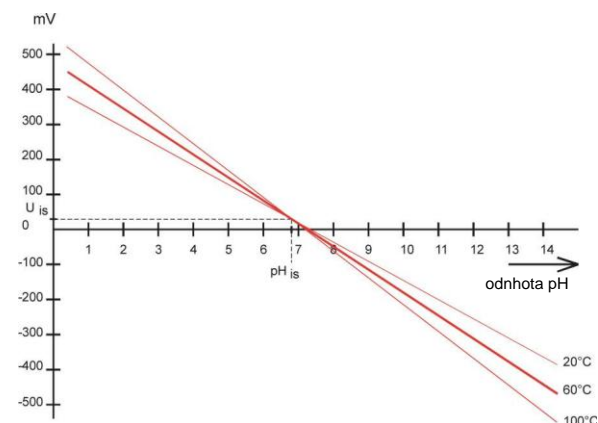
teplote 25°C. Táto hodnota je tzv. ideálnou hodnotou strmosti. Z toho vyplýva, že pri zmene o jednotku pH sa zmení napätie na sklenenej elektróde o 59,16 mV. Ak strmosť elektródy pH klesne pod 50 mV na jednotku pH alebo výchylka nulového bodu prekročí hodnotu ± 30 mV, znamená to, že na zabezpečenie presného merania hodnoty pH je potrebné vykonať riadne vyčistenie alebo výmenu elektródy pH.

Spoločný priesečník teplotne závislých priamok strmosti sa označuje ako izotermický priesečník. Jeho príslušné súradnice na osi pH resp. mV sú pH_{IS} resp. U_{IS}.

Potenciál meracej sústavy s elektródami pre ľubovoľnú hodnotu PHX činí:

$$dU / U = (pH_{IS} - pH_X) + U_{IS} dpH$$

U symetrických meracích súprav je nulový bod súpravy v podstate identický.



U meracej techniky pre meranie hodnoty pH v oblasti priemyslu sa prevažne používajú štandardy združenej súpravy pre meranie pH.

Časté chyby pri priemyselnom meraní hodnoty pH sa spravidla zvädzajú na chyby referenčnej elektródy. Poruchy u diafragmy môžu vzniknúť znečistením, ktoré potom spôsobia čiastočné alebo úplné prerušenie kontaktu elektrolytu a meraného roztoku. Toto znečistenie je možné odstrániť pomocou chemického alebo mechanického očistenia.

Meracia technika pre pH a Redox

Meranie potenciálu Redox

Všetky elektrochemické pochody, ktoré sa zakladajú na chemických reakciách, je možné zredukovať na oxidáciu alebo odkysličením. Oxidačno pôsobiace látky elektródy prijímajú a naopak odkysličovacie látky odovzdávajú a to po dobu, kým nedôjde k rovnováhe.

Oxidácia alebo deoxidácia systému sa potom koná iba v prípade, ak sa súčasne druhý systém, vďaka oxidácii alebo deoxidácii, premieňa na úkor toho prvého.

Pomocou merania hodnôt pH je možné podľa údajov určiť, či systém je kyslý, zásaditý alebo neutrálny. Podobným spôsobom je možné s pomocou potenciálu Redox urobiť záver, či systém sa okysličuje alebo odkysličuje.

Potenciál Redox možno merať pomocou elektródy Redox. Táto elektróda Redox môže samotné elektródy prijímať alebo odmietať. Z tohto dôvodu sú na tento účel vhodné kovy, pokiaľ sa v meracom roztoku chemicky nemenia.

Ak sa elektróda, nepodliehajúca korózii, teraz ponorí do roztoku, ktorý obsahuje súčasne ióny v oxidačnej i deoxidačnej forme, potom táto elektróda preberá potenciál, závisiaci na pomere vzájomnej aktivity iónov. Prakticky bezprúdové určenie napätia zmení chemické zloženie meraného roztoku len bezvýznamne a zabráni nežiaducemu výskytu polarizácie na elektróde Redox. V priebehu vytvárania potenciálu Redox dochádza k prietoku elektródami od elektródy Redox do systému Redox a opačne. Následkom delenia nábojov sa na kovovom povrchu vytvára napätie, ktoré pôsobí proti pohybu elektród. V rovnovážnom stave sa navzájom rušia elektrochemická sila (napätie) a chemická sila (oxidácia alebo deoxidácia). Z tohto dôvodu sa meraný roztok s pribúdajúcou silou oxidácie stáva kladným.

U každého potenciometrického merania je potrebná tzv. referenčná elektróda. Referenčné elektródy u meracej súpravy Redox sa nelíšia od referenčnej elektródy súpravy pre meranie hodnoty pH. U potenciometrického merania možno merať len napätie v meracej súprave medzi referenčnou elektródou a elektródou Redox. Aby bolo možné urobiť relevantný záver, je vhodné použiť normovanú referenčnú elektródu, na ktorú sa potom vzťahujú všetky merania.

Nernstova rovnica pre napätie Redox je založená na termodynamických zákonoch. Sila oxidácie a deoxidácie určitého roztoku je v priamej súvislosti s napätím Redox.

Príklady

- Rýchlosť odtónovania kolibakterií v kúpaliskách a bazénoch sa určuje podľa veľkosti napätia Redox.
- Ovládanie a regulácia dezinfekcie kyanidových odpadových vôd s obsahom chrómatov alebo dusitanov.

Meracie súpravy na meranie potenciálu Redox

Pri aplikáciách v priemyselných odvetviach sa ako materiál elektród používa zlato alebo platina. U silne oxidačných roztokov sa prednostne používa zlato, u oxidačných roztokov s obsahom chlóru a u deoxidačných roztokov sa používa platina. Ako referenčný systém sa používa referenčná elektróda v kombinácii striebro / chloritan strieborný.

U platinových elektród dochádza na povrchu elektródy v silne oxidačných roztokoch k väzbe kyslíka a v bežne oxidačných roztokoch k väzbe vodíka. To má za následok spomalenie času, potrebného na nastavenie meracej súpravy. Vzniku tejto pasivačnej vrstvy možno zabrániť elektrochemickým čistením elektród alebo použitím elektród, ktoré sa čistia samovoľne mechanicky.

Keďže pri vytváraní potenciálu Redox tiež zároveň zanikajú ióny H^+ , potom z toho nutne vyplýva, že nameraný potenciál Redox je závislý na hodnote pH daného roztoku. Z tohto dôvodu sa na meranie hodnoty Redox musí udržiavať hodnota pH konštantná.

Meracia technika pre pH a Redox

Prevodník nameraných hodnôt

Prevodník nameraných hodnôt musí byť schopný zmerať hodnotu pH od meracej sústavy v závislosti od potenciálu elektród aj pokiaľ možno bez výkonu, tj. mať veľmi vysokú vstupnú impedanciu. Táto impedancia je určená podľa normy DIN 19265 vo výške minimálne 5×10^{11} Ohm. Okrem toho majú prevodníky nameraných hodnôt pH tiež možnosť nastavenia pre prispôbenie prevodníka na individuálne vlastnosti danej meracej súpravy, čo znamená prispôbenie strmosti a nulového bodu.

Najnovšie prevodníky nameraných hodnôt majú možnosť kompenzácie teplotne závislého napätia meracej súpravy. Buď existuje možnosť nastavenia teploty meraného média na prevodníku alebo existuje možnosť automatickej kompenzácie, pričom pomocou platinového odporového teplomeru sa zisťuje teplota meraného média a potom sa nameraná hodnota privedie na merací zosilňovač.

Ako prevodníky nameraných hodnôt pre meranie potenciálu Redox sa používajú prevodníky pH s príslušne prispôbeným rozsahom merania. To znamená, že potenciál Redox sa meria ako potenciál elektródy pH v bezprúdovom stave.

Vysoké požiadavky je potrebné klásť na izoláciu prepojovacieho vedenia medzi združenou meracou súpravou a prevodníkom nameraných hodnôt. Na základe vysokej hodnoty odporu meracieho obvodu sa musí prijať osobitné opatrenie proti rušivým elektrickým signálom. To znamená, že vedenie musí byť riadne odtienené a navyše vysoko ohmická izolácia vedenia musí byť uzemnená.