



Politechnika Wroclawska

Wydział Elektryczny,
Katedra Maszyn, Napędów i Pomiarów Elektrycznych
Laboratorium Przetwarzania i Analizy Sygnałów Elektrycznych
(bud A5, sala 310)

Instrukcja dla studentów Wydziału Chemicznego

Pomiary w aparaturze procesowej

Ćwiczenie 4

Pomiary pH i konduktometryczne

1 Analiza konduktometryczna roztworów

1.1 Wstęp

Oddziaływanie zewnętrznego pola elektrycznego na jony roztworu wykorzystuje się do wyznaczania stężenia roztworów przez pomiar przewodności elektrolitu. Jest to metoda nieselektywna, jednak ze względu na swą prostotę szeroki zakres stosowania i jest wykorzystywana w wielu dziedzinach.

Zastosowania konduktometrii:

1. Badania naukowe

- wyznaczanie stopnia dysocjacji i stałych dysocjacji
- wyznaczanie współczynników dyfuzji
- badanie równowagi w roztworach i kinetyki reakcji chemicznych

2. Ochrona środowiska

- określenie zasolenia wód gruntowych, rzecznych i morskich
- kontrola ścieków
- Określenie zasolenia gleby

3. Przemysł

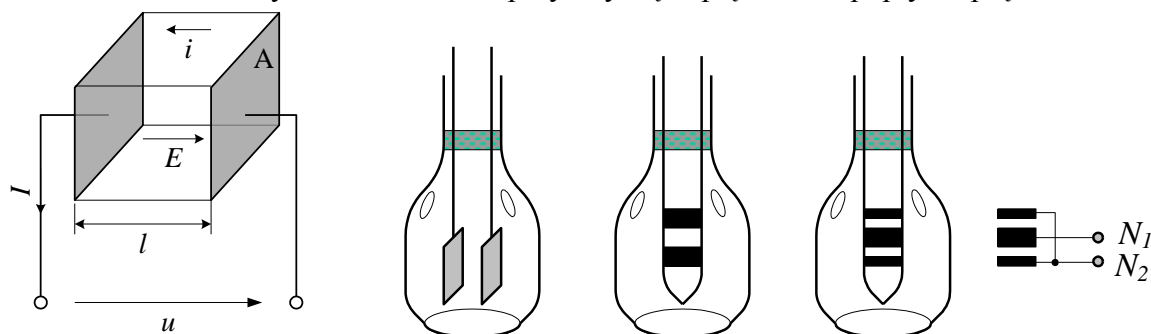
- kontrola czystości wody destylowanej i dejonizowanej
- kontrola płukania
- określanie stężenia roztworów
- ocena jakości produktów spożywczych

4. Biomedycyna

- analiza substancji biologicznych i płynów fizjologicznych

1.2 Podstawy pomiaru konduktancji

Kwasy, zasady i sole w roztworach, szczególnie wodnych, ulegają dysocjacji na jony. Jeżeli do elektrod zanurzonych w elektrolicie przyłożą się napięcie U to popłynie prąd I .



Rys 1.1 . Zasada pomiaru konduktancji elektrolitów oraz widok przykładowych sond konduktometrycznych

Oporność elektrolitu wynosi:

$$R = \frac{U}{I} = \rho \frac{l}{A} = \rho K$$

gdzie:

ρ - rezystywność elektrolitu [Ωm],

l – długość [m], A – pole powierzchni [m^2],

K - stała naczynia pomiarowego [m^{-1}], [cm^{-1}].

Konduktancja elektrolitu wynosi

$$G = \frac{1}{R} = \chi \frac{A}{l} = \frac{\chi}{K}$$

gdzie:

χ – konduktywność (przewodność właściwa [S/m])

i - gęstość prądu [Am^{-2}],

E - natężenie pola elektrycznego [V/m]

$$\chi = \frac{i}{E}$$

Ze względu na zjawisko polaryzacji elektrod oraz w celu niedopuszczenia do wydzielania się substancji na elektrodach celki pomiarowe zasilane są prądem zmiennym.

1.3 Zależność konduktancji od stężenia Chlorku Sodku (NaCl)

Istnieje ścisła zależność pomiędzy stężeniem chlorku sodowego a przewodnością roztworu

$$Cp = f\chi$$

gdzie:

Cp – stężenie NaCl

χ – przewodność właściwa w 20°C wyrażona uS/cm

f – współczynnik przeliczeniowy;

$f=0,52$ dla stężeń do 100mg/l,

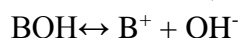
$f=0,55$ dla stężeń powyżej 100mg/l

2 Chemiczna aktywność kwasów i zasad. Definicja skali pH.

Pomiary pH znajdują szerokie zastosowanie w przemyśle spożywczym, w rolnictwie, w przemyśle chemicznym, energetycznym, metalurgicznym, oraz w medycynie i ochronie środowiska.

2.1 Dysocjacja kwasów i zasad

Kwasy i zasady w roztworach, szczególnie wodnych, ulegają dysocjacji. Proces ten opisują wzory:



gdzie A i B oznaczają resztę kwasową i zasadową, natomiast H^+ charakterystyczny dla kwasów wodoru, a OH^- grupę wodorotlenową.

Dysocjacji nie ulega jednak całkowita masa rozpuszczonych składników. Stopień dysocjacji α określa stosunek liczby cząstek zdysocjowanych do całkowitej liczby cząstek rozpuszczonego składnika. Stopień ten zależy od temperatury, stężenia roztworu oraz od rodzaju kwasu czy zasady. Dla silnych kwasów (np. HCL) w silnie rozcieńczonym roztworze $\alpha \rightarrow 1$ i odwrotnie, dla słabego kwasu (np, kwas octowy) w stężonym roztworze $\alpha \rightarrow 0$, Podobnie zachowują się silne i słabe zasady.

Stopień dysocjacji kwasu czy zasady jest miarą jego aktywności. Stężenie jonów wodorowych roztworu jest funkcją stopnia dysocjacji, stąd wielkie znaczenie ma pomiar pH. Roztwór zdysocjowany znajduje się w stanie równowagi dynamicznej; cząsteczki ulegają wciąż dysocjacji i asocjacji, przy czym w stanie równowagi szybkość obu procesów jest jednakowa: $v_1 = v_2$. Szybkość dysocjacji, tj. liczba cząsteczek dysocjujących w jednostce czasu wynosi $v_1 = K_1 [\text{AB}]$, a szybkość asocjacji $v_2 = K_2 [\text{A}^+][\text{B}]$, gdzie K_1 i K_2 są to stałe,

$[AB]$, $[A^+]$, $[B^-]$ - stężenia molowe składnika niezdysojowanego oraz zdysojowanych kationów i anionów

Dla stanu równowagi zgodnie z prawem oddziaływania mas:

$$K_1[AB] = K_2[A^+] \cdot [B^-]$$

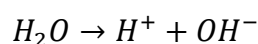
Stąd określamy stałą dysocjacji

$$K = \frac{K_1}{K_2} = \frac{[A^+] \cdot [B^-]}{[AB]}$$

Wielkość K jest stałą dla danego związku przy określonym stężeniu i temperaturze. Podane zależności odnoszą się z dostateczną dokładnością do rozcieńczonych roztworów.

2.2 Iloczyn jonowy wody

Czysta woda ulega również dysocjacji według uproszczonego schematu:



W rzeczywistości proces dysocjacji wody jest znacznie bardziej skomplikowany. Stałą dysocjacji wody określić można analogicznie do wzoru (2), przy czym ze względu na znikomy stopień dysocjacji stężenie molowe wody niezdysojowanej można przyjąć za niezmiennie. Możemy zatem napisać:

$$K_{wT} = [H^+] \cdot [OH^-]$$

gdzie K_{wT} oznacza stałą dysocjacji wody czystej (nazywaną *iloczynem jonowym wody*), wyrażoną w molach na litr roztworu przy określonej temperaturze T .

Wartość K_{wT} określono bardzo dokładnie, posługując się głównie pomiarem przewodności elektrycznej.

Wartość stałej dysocjacji wody K_{wT} jest funkcją temperatury i rośnie z temperaturą.

T [°C]	0	18	25	50	100
K_w	10^{-15}	$0,6 \cdot 10^{-14}$	10^{-14}	$10^{-13,2}$	$59 \cdot 10^{-14}$

Dla temperatury $t = 25^\circ\text{C}$ $K_w = 10^{-14}$. wynika stąd, że w czystej wodzie, która jest chemicznie nieaktywna, stężenie zdysojowanych jonów wynosi

$$[H^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ mol/l}$$

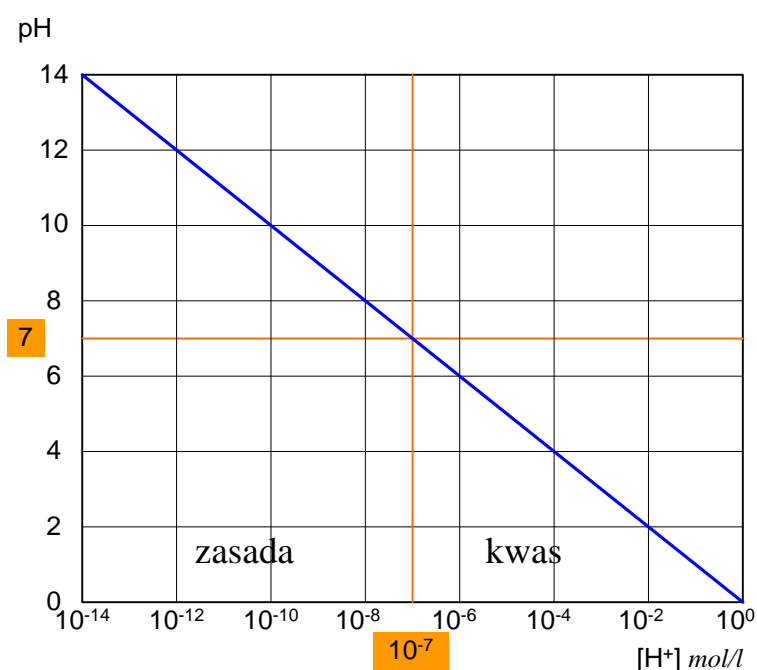
Dodanie kwasu do wody zaburza równowagę. Pojawiają się jony $[H^+]$ powstałe w skutek dysocjacji kwasu, stężenie jonów wodorowych wzrasta, roztwór przestaje być chemicznie neutralny, staje się kwaśny. Ponieważ określony wzorem (4) iloczyn jest wartością stałą, stężenie jonów $[OH^-]$ odpowiednio maleje. Podobnie lecz w odwrotnym kierunku, działa zasada: roztwór zawierający zasadę ma większe stężenie jonów $[OH^-]$, kosztem jonów $[H^+]$. Stałość wartości iloczynu $[A^+][B^-]$ nazywamy **prawem działania masy**.

Stężenie jonów wodorowych określa zatem aktywność roztworu pod względem wartości (intensywności działania) oraz jakości, tj. kwasowości lub zasadowości. Stężenie $[H^+]$ może w praktyce mieć wartości od około 10^1 mola na litr dla najbardziej kwaśnych roztworów do 10^{-15} dla najbardziej zasadowych. Stężenie jonów $[OH^+]$ przybiera odpowiednie wartości od 10^{-15} do 10^1 . Roztwór o stężeniu $[H^+] > 10^{-7}$ jest kwaśny, a gdy $[H^+] < 10^{-7}$ roztwór jest zasadowy. Jako praktyczną skalę do określania stężenia jonów wodorowych przyjęto zaproponowany przez Sorensena wskaźnik pH

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

Zakres zmienności $[H^+]$ w granicach od 10^0 do 10^{-14} , odpowiada skali obejmującej wartości od 0 do 14. Stężenie jonów wodorowych przyjęte przez Sorensena zastąpiono aktywnością jonów wodorowych aH^+

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



Rys.2.1. Wykres objaśniający skalę pH.

3 Zależność SEM Ogniwa od stężenia jonów H+

Elektrochemiczny potencjał elektrody metalowej zanurzonej w elektrolicie, z którym zachodzi wymiana jonów metalu, można według klasycznych metod Arrheniusa i Nernsta obliczyć z bilansu energetycznego. Dla jednego gramojonu, który przejdzie z elektrody do roztworu, praca A odpowiadająca przyrostowi ciśnienia osmotycznego dp wynosi

$$dA = Vdp$$

Praca ta jest równa pracy wyjścia z elektrody ładunku Q , który odpowiada jednemu gramojonowi rozpuszczonego metalu

$$dA = QdE,$$

gdzie $Q = nF$, przy czym n oznacza wartościowość metalu, F - stałą Faradaya, dE - przyrost potencjału elektrody w stosunku do elektrolitu warunkujący stan równowagi. Z dwóch poprzednich wzorów oraz uwzględniając, że $V = RT/p$ otrzymujemy:

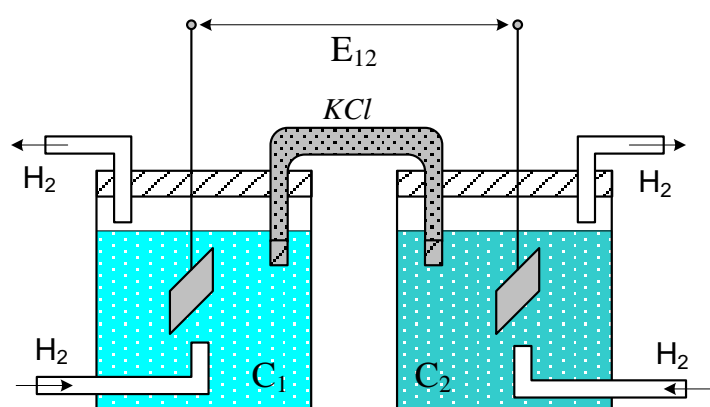
$$dE = RT \frac{dp}{nFp}$$

Dla małych stężeń roztworu można do określenia ciśnienia osmotycznego przyjąć, że stężenie danego składnika jest proporcjonalne do jego cząsteczkowego ciśnienia, tj. że $dp \sim dc$. Po uwzględnieniu powyższego i scałkowaniu w granicach od stężenia pierwotnego jonów w elektrolicie C_1 do stężenia końcowego C_2 otrzymujemy:

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{C_1}{C_2} \right) + E_0$$

gdzie: E_0 oznacza stałą całkowania. Fizycznie E_0 odpowiada potencjałowi elektrody zamykającej obwód elektryczny.

Określony powyższym wzorem potencjał E odnosi się również do ogniwa galwanicznego, o którego potencjale decyduje stężenie jonów wodorowych, warunkiem jest, aby zachodził odwracalny proces wymiany jonów wodorowych między elektrodą a elektrolitem. Elektrodą taką jest między innymi elektroda wodorowa, tj. platynowa blaszka pokryta czernią platynową, omywana w sposób ciągły gazowym wodorem. Powierzchnia platyny absorbuje wodór w postaci atomowej $H_2 \leftrightarrow 2H$, z elektrolitem zachodzi wymiana wodoru i ustala się stan równowagi: $H \leftrightarrow H^+ + e^-$, przy czym, proton H^+ istnieje tylko wyjątkowo, a normalnie powstaje jon OH_3^-



Rys. 3.1. Ogniwo galwaniczne stężeniowe z elektrodami wodorowymi.

Ogniwo galwaniczne stężeniowe z elektrodami wodorowymi przedstawia powyższy rysunek. Jest to ogniwo stężeniowe, tj. takie, o którego sile elektromotorycznej decyduje różnica stężeń aktywnego składnika, w tym przypadku jonów wodorowych, obwód elektryczny dwu półogniw platynowo-wodorowych, zanurzonych w oddzielnych naczyniach z elektrolitami o stężeniach CH_1 i CH_2 zamyka klucz elektrolityczny. Jest to napełniona elektrolitem rurka (kapilara) zamknięta porowatymi korkami. Elektrolitem jest zazwyczaj stężony KCl . Różnicę potencjału klucza w stosunku do obu elektrolitów, tzw. potencjał dyfuzyjny, można

ograniczyć dla małych wartości. Opisane ogniwo przedstawia następujący łańcuch elektrolityczny:



Średnik oznacza tu granicę między metalem a elektrolitem, a pionowa kreska - między dwiema cieczami (elektrolitami). Korzystając z wzoru (10) SEM obwodu można określić następująco:

$$E = \frac{RT}{nF} * \left(\ln \frac{C_{H1}}{C_{H0}} - \ln \frac{C_{H2}}{C_{H0}} \right)$$

Współczynnik RT/nF , nazywany jest współczynnikiem Nersta, zależy od temperatury. Jeśli dla jednowartościowego jonu H^+ oznaczymy $\ln 10 RT/F = E_n$, to możemy napisać

$$E = E_n * \lg \frac{C_{H1}}{C_{H0}}$$

a stąd wyznaczyć wartość pH roztworu drugiego

$$\text{pH}_2 = -\lg C_{H2} = \frac{E}{E_n} - \lg C_{H1}$$

Dla jednoznacznego określenia związku między stężeniem jonów wodorowych a różnicą potencjału elektrod zanurzonych w dwu roztworach, konieczne jest przyjęcie roztworu wzorcowego (standardowego), którego potencjał w stosunku do elektrody platynowej byłby normalnym potencjałem odniesienia. Jeśli przyjmimy $C_{H1}=1$ mol/l, to $\lg 1=0$, a wzór poprzedni upraszcza się do postaci $\text{pH}_2=E/E_n$. Współczynnik E_n ma wartość zależną od temperatury. Wynosi on dla $t=20^\circ\text{C}$: $E_n=58\text{mV}$, a dla 25°C : $E_n=59,1\text{mV}$.

Dotychczasowe rozważania odnoszą się do elektrolitów o niskim stężeniu i prostym składzie, a więc przede wszystkim jednoskładnikowych. W praktyce spotyka się roztwory wieloskładnikowe i nieraz bardzo stężone. Powoduje to, że istnieją duże różnice między rzeczywistym stężeniem aktywnych jonów wodorowych, a wynikiem pomiaru.

Aby osiągnąć możliwie powtarzalne wyniki praktyczny pomiar stężenia jonów wodorowych powinien opierać się na porównaniu potencjału odpowiedniego ogniwa pomiarowego umieszczonego kolejno w roztworze wzorcowym i badanym. Można to zapisać w następujący sposób:

$$\text{pH} = \text{pH}_w + \frac{E - E_w}{E_n T}$$

gdzie:

pH_w oznacza stężenie jonów wodorowych wzorca,

E oraz E_w - SEM ogniwa w roztworze badanym i wzorcowym.

Powyższy wzór jest podstawą wzorowania elektrod. Bardzo ważne jest to, aby zachować warunki wzorowania bardzo zbliżone do warunków panujących w rzeczywistości. Oznacza to, że należy wybrać $\text{pH}_w \approx \text{pH}$ oraz zadbać, aby temperatury wzorca i roztworu badanego były identyczne.

4 ELEKTRODY I OGNIWA DO POMIARU pH

Zasada potencjometrycznego pomiaru PH

Zasada pomiaru polega na pomiarze siły elektromotorycznej SEM ogniwa złożonego z dwu elektrod (półogniw) zanurzonych w badanym roztworze. Zmierzona SEM jest proporcjonalna do stężenia jonów wodorowych. Zmiana SEM uwarunkowana jest zmianą jednej z elektrod, zwanej wskaźnikową względem elektrody wzorcowej (odniesienia).

Najczęściej wykorzystywanym półogniwem odniesienia jest elektroda kalomelowa.

Elektroda wodorowa.

Elektroda wodorowa służy do pomiaru pH jonów wodorowych. Jej potencjał określa równanie:

$$E = E_0 + 0,059 \log[H^+] \quad (\text{w } 25^\circ\text{C})$$

Ponieważ potencjał E_0 elektrody wodorowej przyjęty jest równy zeru, wówczas:

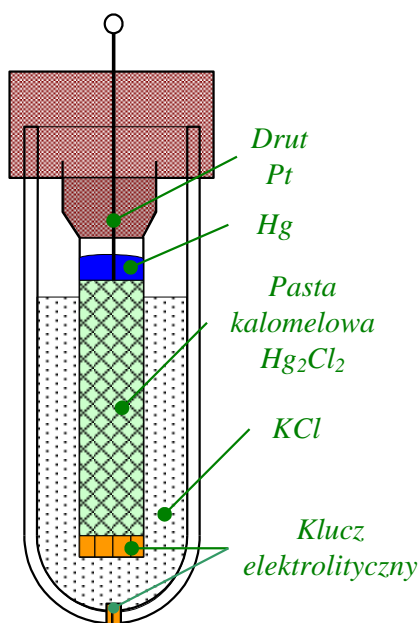
$$E = -0,059 \text{ pH}$$

czyli

$$\text{pH} = -\frac{E}{0,059}$$

Potencjał elektrody wodorowej jest zależny od ciśnienia gazowego wodoru i od stężenia jonów wodorowych w roztworze. Dla ciśnienia wodoru równego 1 atm, i stężenia jonów wodorowych na poziomie 1 gramajon/litr, przyjmuje się potencjał takiej elektrody równy 0. Potencjał innych elektrod wyznacza się względem elektrody wodorowej.

Elektroda wodorowa odznacza się dobrą odtwarzalnością i może być stosowana w całym zakresie pH. Jej wadą i przyczyną ograniczenia zastosowania jest wrażliwość na obecność wielu substancji, głównie związków utleniających i redukujących. Elektrody wodorowej nie stosuje się do pomiarów ponieważ jest niewygodna w użyciu.



Rys.4.1: Budowa elektrody (półogniwa) kalomelowej

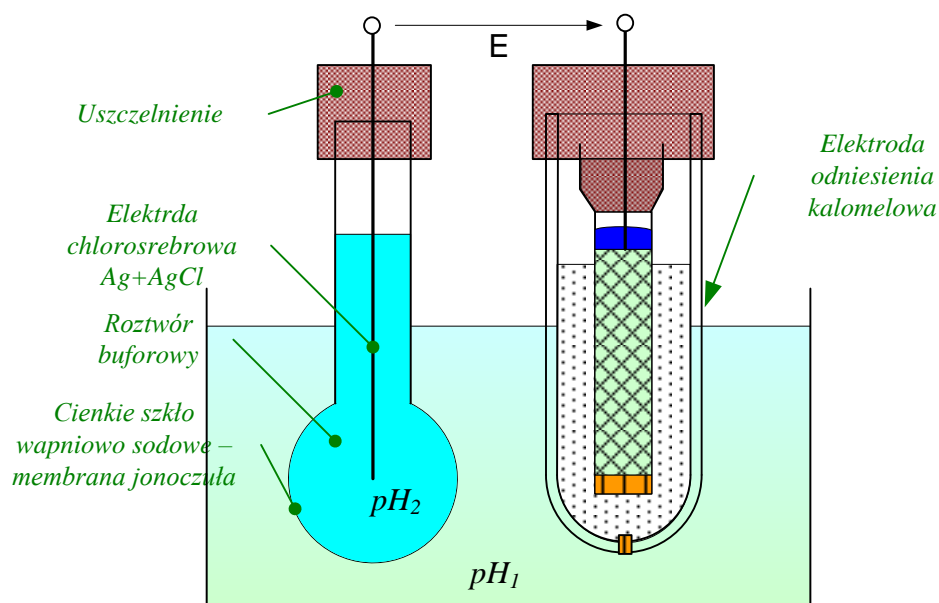
Elektroda Kalomelowa

Elektroda kalomelowa względem elektrody wodorowej ma potencjał niezależny od stężenia jonów H^+ . badanego roztworu do którego jest podłączona za pomocą klucza elektrolitycznego. Składa się ona z rurki szklanej zawierającej rtęć i warstwę pasty – mieszanina rtęci i kalomelu. Zazwyczaj roztworem buforowym jest nasycony roztwór KCl (w rurce umieszcza się kilka kryształów KCl w celu utrzymania nasycenia). Elektroda połączona jest z układem pomiarowym za pomocą drutu zanurzonego w rtęci.

Elektroda szklana i elektroda kombinowana

Elektroda szklana składa się z rurki szklanej o dużej oporności elektrycznej, zakończonej od dołu cienkościenną bańką wykonaną ze specjalnego szkła. Elektroda szklana jest od góry szczelnie zamknięta.

Elektroda szklana zanurzona w roztworze wraz z elektrodą porównawczą tworzą ogniwo. Elektrody szklane są najczęściej stosowanymi elektrodami do pomiarów pH.



Rys. 4.2: Elektroda szklana (po stronie lewej) i elektroda odniesienia

Na cienkiej błonie szklanej, która rozdziela dwa roztwory charakteryzujące się różnymi stężeniami jonów wodorowych, pH_2 – roztwór buforowy i pH_1 – roztwór badany, powstaje różnica potencjałów E , która w szerokim zakresie zmian stężenia jonów spełnia zależność:

$$E = E_0 - \frac{RT}{F} \ln aH^+$$

więc jest zależna od aktywności jonów wodorowych, a więc od pH.

Powodem istnienia różnicy potencjałów są potencjały powstające po obu stronach błony szklanej w cienkich warstwach nawilgoconego szkła. W warstwach tych zachodzi wymiana jonów sodu z jonami H_3O^+ roztworu. W nawilgoconej warstwie szkła powstaje potencjał, uważany za *potencjał dyfuzji*.

Przyczyną ogólnego zastosowania elektrody szklanej jest:

- Dokładność elektrody szklanej nie zależy od składu chemicznego roztworu (zawartości substancji utleniających i redukujących),
- Może być stosowana w szerokim zakresie pomiarowym
- odporność elektrod szklanych na zewnętrzne czynniki chemiczne,
- w dużym stopniu odporność na czynniki mechaniczne,
- brak zanieczyszczania badanego roztworu,

Elektrody szklane dają niestety pewne błędne pomiary w przypadku znacznych stężeń jonów sodowych i przy $pH > 10$ (tzw. błąd sodowy) oraz w środowisku bogatym we fluorki (przy $pH < 6$). Istnienie błędu sodowego jest możliwe do wyeliminowania poprzez stosowanie szkła litowego.

Elektroda kombinowana zawiera w jednej obudowie elektrodę szklaną i elektrodę porównawczą. Elektroda kombinowana po zanurzeniu do badanego roztworu jest ogniwem pomiarowym. Budowę przykładową diodę kombinowanej – dostępnej na stanowisku

pomiarowym- przedstawiono w „dodatku 1” . Znajdują się tam ponadto informacje o postępowanie przed pomiarami i sposobie przechowywania.

5 Program ćwiczenia

Przed przystąpieniem do pomiarów zapoznać się z obsługą mierników dostępnych na stanowisku pomiarowym:

- CPC – 551 firmy Elmetron (pomiar pH i konduktancji);
- Jumo ecoTransLf03 – przetwornik do konduktywności rezystancji oraz temperatury.
- MAT 1202 firmy Mediat – pHmetr.

W czasie zajęć posługiwać się miernikami i sondami wskazanymi przez prowadzącego.

5.1 Pomiar pH

a) Wykonać kalibrację pHmetru. Użyć metody dwupunktowej z roztworami buforowymi pH=4 i pH=9. Przed włożeniem sondy do roztworu buforowego przepłukać sondę w wodzie i osuszyć ręcznikiem papierowym. Nie przelewaj z pojemnika roztworu do szklanki. Sondę proszę wkładać bezpośrednio do pojemnika z roztworem buforowym.

b) Oblicz stałą czasową układu pomiarowego przyjmując pojemności obwodu wejściowego pHmetru i przewodów $C \approx 100\text{pF}$. Rezystancja wyjściowa sondy wynosi $500\text{M}\Omega$. Jaki czas należy odczekać od momentu włożenia sondy do roztworu do chwili ustabilizowania się wskazania?

c) Zmierz pH próbek dostępnych na stanowisku (woda demineralizowana, woda mineralna, „kranówka”, woda z Odry, Cola).

5.2 Pomiar konduktancji

a) przed przystąpieniem do pomiarów sprawdź prawidłowe ustawienie stałej konduktometrycznej sondy (celki) pomiarowej w mierniku.

b) Zmierz przewodność próbek dostępnych na stanowisku (woda demineralizowana, woda mineralna, „kranówka”, woda z Odry, Cola).

c) Nasyp na szalki wagi jednakowe masy soli w ilości 1 łyżeczka. Zawartość jednej szalki wsyp do szklanki i mieszaj do rozpuszczenia. Zmierz konduktancję roztworu. Oblicz stężenie i masę soli w szklance. W celu sprawdzenia poprawności obliczeń zważ sól pozostawioną na szalce.

5.3 Czynności do wykonania po przeprowadzeniu pomiarów

a) Wylej zawartość i umyj szklanki.

b) Po zakończeniu pomiarów elektrodę zespoloną należy opłukać, a następnie przechowywać na powietrzu – umieścić w szklance nie zawierającej wody.

c) Sondę konduktometryczną opłucz i umieść w czystej wodzie.

6 Literatura

W instrukcji dokonano skrótów z rozdziałów dotyczących pomiaru składu chemicznego z podręczników:

[1] Romer Edmund – Miernictwo Przemysłowe – PWN, Warszawa 1978

[2] Dojlido Jan, Zerby Jerzy – Instrumentalne metody badania wody i ścieków – Arkady, Warszawa 1997

7 Dodatek 1; Instrukcja użytkowania elektrody zespolonej typu ERH-111

Szczegółowe informacje na temat sond do pomiaru pH znajdują się na stronie producenta sondy www.hydro-met.com.pl.

Zakład Produkcji Elementów Aparatury Fizykochemicznej HYDROMET Andrzej Zieliński
44-100 Gliwice, ul. K. Miarki 12

7.1 Charakterystyka ogólna i zastosowanie

Elektroda zespolona typu ERH-111 jest ogniwnem pomiarowym, przeznaczonym do pomiarów pH w roztworach wodnych.

Elektroda typu ERH-111 posiada zwiększoną odporność na stłuczenie, co czyni ją szczególnie przydatną do stosowania w laboratoriach przemysłowych, w pomiarach prowadzonych w terenie, w dydaktyce itp. Elektroda nie wymaga długotrwałego kondycjonowania przed pomiarami oraz uzupełniania roztworu odniesienia, co upraszcza jej użytkowanie.

Nie zaleca się bezpośredniego stosowania elektrody w roztworach zbyt silnie zabrudzonych, takich jak gęste zawiesiny, emulsje zawierające oleje, smary, itp., a także w silnie zanieczyszczonych ściekach. Zanieczyszczenia te należy wstępnie oddzielić od roztworu badanego. Niewielka ilość roztworu odniesienia ogranicza możliwość stosowania elektrody w pomiarach ciągłych w przepływie, zwłaszcza w wodach o wysokiej czystości oraz występujących pod zwiększonym ciśnieniem.



Rys.D1. Elektroda zespolona typu ERH-111

7.2 Konstrukcja elektrody

Konstrukcję elektrody typu ERH-111 przedstawiono na rysunku D1. Elektroda składa się z półogniwa wskaźnikowego, o potencjale zależnym od pH roztworu badanego oraz z półogniwa odniesienia (porównawczego) o potencjale stałym, zależnym od składu roztworu odniesienia, zawartego w elektrodzie. Różnica potencjałów między obu półogniwami, zanurzonymi w badanym roztworze, jest mierzona za pomocą pH-metru.

Półogniwo wskaźnikowe posiada postać szklanej probówki, zakończonej membraną wykonaną ze szkła jonoczułego. W części zakończonej membraną półogniwo wskaźnikowe zostało napełnione wewnętrznym roztworem elektrodowym, w którym osadzono półogniwo chlorosrebrowe (Ag/AgCl). Przestrzeń pomiędzy korpusem i półogniwem wskaźnikowym pełni rolę półogniwa odniesienia. Składa się ono z zewnętrznego półogniwa Ag/AgCl, zanurzonego w nasyconym roztworze chlorku potasu, wysyconym chlorkiem srebra (roztwór odniesienia). Roztwór ten przenika do roztworu badanego poprzez osadzone w dolnej części łączniki elektrolityczne.

Roztwór odniesienia pełni również rolę dodatkowego ekranu. Korpus elektrody posiada w

dolnej części wycięcia, umożliwiające usunięcie pęcherzyków powietrza, które mogły by blokować dostęp roztworu badanego do łączników elektrolitycznych.

7.3 Użytkowanie elektrody

Zasada pomiaru oparta jest na porównaniu siły elektromotorycznej (SEM, mV) jaką wykazuje elektroda po zanurzeniu w roztworze badanym, z SEM elektrody w roztworze buforowym o znanej wartości pH (wzorcowym). Prowadząc pomiary pH za pomocą elektrody zespolonej typu ERH-11 t, należy postępować z uwzględnieniem następujących zasad:

- Membrana szklana elektrody powinna być wstępnie nawilżona. Odwodnienie powierzchni membrany może prowadzić do obniżenia czułości i niestabilności wskazań elektrody.
- Należy unikać trwałego zanieczyszczenia membrany szklanej oraz łączników elektrolitycznych półogniwa odniesienia.
- Przy przenoszeniu elektrody z jednego roztworu do drugiego, należy ją opłukać wodą w celu uniknięcia przeniesienia zanieczyszczeń.
- Podczas pomiarów elektroda nie powinna się stykać z dnem oraz ściankami naczynia
- Prowadzenie dokładnych pomiarów pH wymaga cechowania elektrody za pomocą dwóch roztworów wzorcowych.
- Buforowe roztwory wzorcowe powinny być tak dobrane, aby różnica pomiędzy ich wartościami pH obejmowała przedział wartości mierzonych.
- Elektrody nie należy stosować w roztworach zawierających kwas fluorowodorowy.

Stosowanie elektrody w roztworach o skrajnie wysokich wartościach pH, w stężonych i gorących roztworach soli, w roztworach silnie higroskopijnych, zawierających niektóre proteiny, detergenty oraz oleje i smary, może powodować błędy pomiarowe.

7.4 Przygotowanie elektrody do pomiarów

Przed pomiarami elektrodę nową, magazynowaną na sucho lub przechowywaną w nasyconym roztworze chlorku potasu, należy zanurzyć w wodzie lub w roztworze buforowym na okres ok. 15 minut. Ma to na celu zwilżenie powierzchni membrany szklanej elektrody względnie odplukanie jonów potasowych zaadsorbowanych na powierzchni membrany szklanej.

7.5 Wzorcowanie elektrody i pomiar pH

Metodyka wzorcowanie (cechowania) elektrody oraz pomiaru pH może być różna w zależności od rodzaju posiadanego pH-metru, pożądanej dokładności pomiaru, temperatury pomiaru, stosowanego układu kompensacji wpływu temperatury, rodzaju próbki itp. Z tego względu, przystępując do wzorcowania elektrody i pomiaru pH należy postępować zgodnie z zaleceniami producenta pH-metru.

7.6 Przechowywanie elektrody

Po zakończeniu pomiarów elektrodę zespoloną należy opłukać, a następnie przechowywać na powietrzu. W przypadku dłuższych przerw w pomiarach elektrodę można umieścić w opakowaniu dostarczonej przez producenta.

Przechowywanie elektrody w wodzie lub w roztworze o niskim stężeniu chlorku potasu nie jest wskazane, ze względu na możliwość wytrącenia chlorku srebra wewnątrz łączników elektrolitycznych, Natomiast przechowywanie elektrody w stężonym roztworze KCl jest korzystne dla regeneracji półogniwa odniesienia, chociaż może spowodować przejściowe

obniżenie czułości membrany szklanej, na skutek częściowego zastąpienia jonów wodorowych w warstwie jonowymiennej, jonami potasowymi. Po ponownym zanurzeniu elektrody na okres ok. 15 minut w wodzie tuż w roztworze buforowym, następuje przywrócenie własności membrany.

7.7 Dane techniczne

Zakres pomiarowy	0...14 pH
Zakres temperatury dla stosowania okresowego	0...80°C
Rezystancja membrany (w tem. 20°C)	200...400MΩ
Rezystancja łączników	1..3kΩ
Punkt zerowy (pH _{E=0})	7,0+/-0,5 pH
Półogniwo odniesienia	Ag/AgCl
Roztwór odniesienia	nas. KCL +AgCl
Średnica korpusu	12,0+/- 5mm
Długość korpusu	120+/- 5mm
Minimalna głębokość zanurzenia	20mm
Maksymalna głębokość zanurzenia	120mm
Ciężar bez opakowania	ok. 60g
Materiał korpusu	żywica epoksydowa
Materiał oprawki	polipropylen
Długość przewodu	ok. 1m
Wtyczka	BNC-50