

Potenciometrické merania

Richard Balogh

V chemickom a potravinárskom priemysle sa často stretávame s požiadavkou merania pH, ale aj ostatných potenciometricky zistiteľných veličín – oxidačno-redukčného potenciálu (ORP), či koncentrácie rozpusteného kyslíka. Tie majú využitie najmä v čistiarnach odpadových vôd. Všetky uvedené veličiny meriame pomocou elektród rôznych konštrukcií v závislosti od požadovanej meranej veličiny.

Elektródy

Základným prvkom všetkých sond pre potenciometrické merania je elektróda. Predstavuje sústavu aspoň dvoch fáz, z ktorých jedna je vodičom prvého typu a druhá vodičom druhého typu [1], (obr. 1).

Atómy kovu sú tvorené jadrami, ktoré obaľuje relatívne voľný elektrónový plyn. Ten okrem iného umožňuje kovom viesť elektrický prúd. Pri ponorení kovu do vodného roztoku začnú buď záporne nabité elektróny, alebo kladné nabité jadrá, pomaly prenikať do roztoku. Po takejto výmene sa

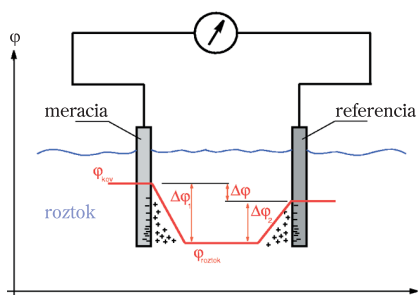
zmení elektrická rovnováha a prebytok náboja na jednej strane spôsobí vznik elektrického poľa, ktoré ďalšiu výmenu zastaví. Dosiahne sa istá rovnováha, ktorej zodpovedá rozdiel elektrických potenciálov kovu a roztoku. Veľkosť rozdielu je daná tzv. Nernstovou rovnicou [1], [3], [4]. Z nej vyplýva, že veľkosť potenciálu závisí od aktivity iónov v jednotlivých častiach elektródy a od teploty. Pretože nie sme schopní zmerať absolútnu hodnotu vytvoreného potenciálu, používame ešte jednu, tzv. referenčnú elektródu. Tak vznikne pri meraní galvanický článok, ktorého napätie je úmerné meranej veličine.

Podľa konštrukcie sondy rozoznávame elektródy:

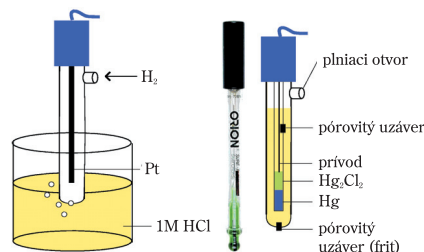
- **Prvého typu** – tvorí ju kov a ióny kovu v roztoku. Patrí sem:
 - vodíková (štandardná referenčná elektróda).
- **Druhého typu** – tvorí ju kov a ťažko rozpustná soľ kovu v roztoku s aniónmi tejto soli. Patrí sem:
 - kalomelová elektróda,
 - chloridostrieborná (argentochloridová).

- **Oxidačno-redukčné elektródy** – tvorí ich inertný kov v roztoku látky s obidvoimi oxidačnými stupňami. Patrí sem:
 - chinhydrónová elektróda – zmes chinónu a hydrochinónu, závislá od pH.
- **Iónovo-selektívne elektródy** – s membránou oddeľujúcou vnútornú elektródu s roztokom od skúmaného prostredia. Patrí sem:
 - sklená elektróda.

Vodíková elektróda (obr. 2) bola medzinárodnou dohodou stanovená za štandard, ktorého potenciál je nulový ($E = 0,0 \text{ V}$). Pretože je vhodná len na laboratórne merania, v praxi sa ako referenčná používa



Obr.1 Elektróda a vznik elektródového potenciálu

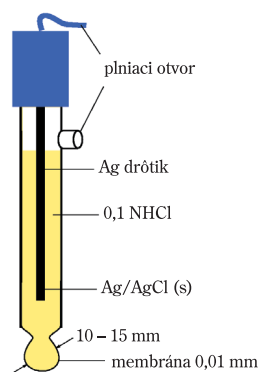


Obr.2 Konštrukcie vodíkovej a kalomelovej elektródy

kalomelová elektróda (obr. 2). Jej potenciál závisí od teploty a koncentrácie vnútorného roztoku, pričom nasýtená má $E = 244,4 \text{ mV}$ pri 25°C . Jej nevýhodou je toxicita a citlivosť na zmeny teploty.

Iónovo-selektívne elektródy

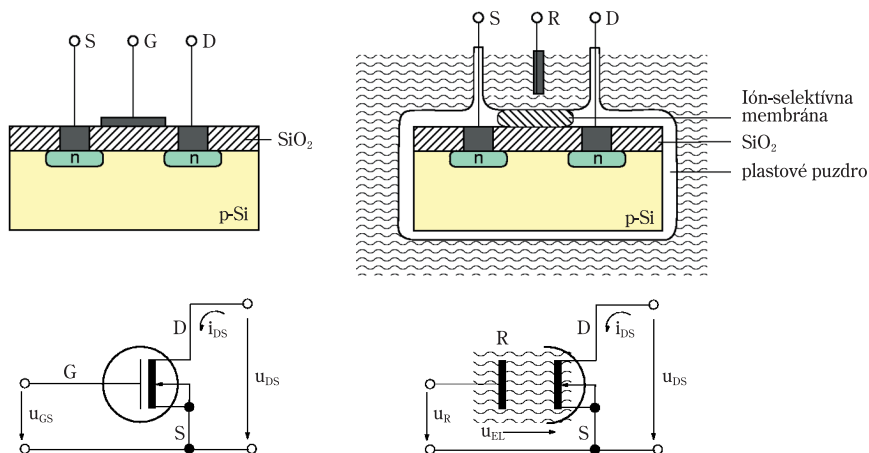
Ich najdôležitejšou časťou je semipermeabilná (polopriepustná) membrána oddeľujúca dva roztoky. Na nej vzniká elektrický potenciál, keďže ióny prechádzajú z roztoku s vyššou koncentráciou do roztoku s nižšou koncentráciou. Pretože membrána je len polopriepustná, zodpovedajúce nosiče opačného náboja nemôžu cez membránu prejsť a vyrovnať rozdiel nábojov. Na membráne po istej dobe zistíme príslušný potenciál.



Obr.3 Konštrukcia sklennej elektródy

Typickým príkladom iónovo-selektívnej sondy je sklená elektróda. Je selektívna na ióny H^+ , takže je použiteľná na meranie pH. Elektróda sa skladá zo strieborného drôtika, ktorý je pokrytý chloridom strieborným (AgCl) a ponorený v roztoku kyseliny chlorovodíkovej (HCl). Od skúmaného roztoku je oddelená membránou zo špeciálneho skla (22 % Na_2O , 6 % CaO , 72 % SiO_2). Sklená elektróda sa používa v širokom rozsahu aplikácií, dosahuje presnosť $\pm 0,01 \text{ pH}$, ale funguje len do pH 11. Je citlivá na zmeny teploty a má životnosť cca 1 rok.

Krehká sklená banka viedla konštruktérov k vytvoreniu polymérovej – gélovej elektródy. Jej telo je z plastu, aj roztok je nahradený polymérovým gélom. Je teda dostatočne robustná, má uzatvorenú konštrukciu a jednoduchú údržbu. Dosahuje však zatiaľ horšie výsledky – presnosť $\pm 0,1 \text{ pH}$ a má určité obmedzenia – nebýva určená pre trvalé ponorenie a má aj kratšiu životnosť (0,5 roka). Preto sa vyvíjajú polovodičové sondy, ktorých základom je tzv. senzor ISFET. Základom je bežný tranzistor MOSFET (obr. 4), ale medzi radiacu elektródu a podložku je vložená iónovo-selektívna membrána, takže aktivita iónov v roztoku ovplyvňuje aj veľkosť riadiaceho napätia. Tým sa mení aj veľkosť prúdu I_{DS} . Výhodou takéhoto snímača je robustná konštrukcia, pretože nie je zo skla. Vyžaduje len minimálnu údržbu. Má však



Obr.4 Polom riadený tranzistor MOSFET a iónovo selektívny tranzistor ISFET

problémy s driftom a teplotou, navyše vyžaduje neštandardné pripojenie k existujúcim pH-metrom.

Meranie pH

Fyzikálna veličina pH (potentia hydroge-nii) je mierou aktivity vodíkových iónov, t. j. kyslosti, resp. zásaditosti prostredia. Je definovaná ako záporný logaritmus aktivity vodíkových iónov:

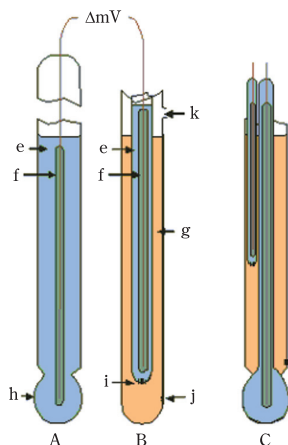
$$\text{pH} = -\log c_{\text{H}^+}$$

Meranie pH sa bežne robí indikačnými papierikmi alebo kolorimetricky (farba roztokov).

Okrem toho sa pH dá merať aj potencio-metricky, pomocou iónovo-selektívnej

	pH	H ⁺	ORP
0	1	10 ⁰	0,0000000000000001 10 ¹¹
kyseliná sírová	1	0,1	10 ¹ 0,000000000000001 10 ¹¹
2	0,01	10 ²	0,000000000000001 10 ¹¹
citronová šťava	3	0,001	0,000000000000001 10 ¹¹
pomarančová šťava	4	0,0001	0,000000000000001 10 ¹¹
5	0,00001	10 ⁵	0,000000000000001 10 ¹¹
6	0,000001	10 ⁶	0,000000000000001 10 ¹¹
destilovaná voda	7	0,0000001	10 ⁷ 0,00000001 10 ¹¹
morská voda	8	0,00000001	10 ⁸ 0,000001 10 ¹¹
9	0,000000001	10 ⁹	0,00001 10 ¹¹
10	0,0000000001	10 ¹⁰	0,001 10 ¹¹
11	0,00000000001	10 ¹¹	0,0001 10 ¹¹
12	0,000000000001	10 ¹²	0,01 10 ¹¹
výpivo	13	0,00000000000001	10 ¹³ 0,1 10 ¹¹
hydroxid sodný	14	0,000000000000001	10 ¹⁴ 1 10 ¹¹

Obr.5 Veľkosť pH pre niektoré bežné látky



d – tesnenie
e – interný roztok
f – interná referenčná elektróda
g – externý roztok
h – sklená pH-citlivá membrána
i – interný tekutý prechod
j – externý tekutý prechod
k – plniaci otvor

Ilustrácia: Orion

Obr.6 A – pH senzor, B – referenčná elektróda, C – kombinovaná pH elektróda (A + B)

elektródy, ktorá je citlivá na H^+ . Zvyčajne sa používa sklená elektróda s kalomelovou referenčnou elektródou. Hoci táto kombinácia dáva relatívne vysoké napätia, sonda má aj pri dobrej izolácii vysoký vnútorný odpor (cca $10^9 \Omega$), z čoho vyplývajú vysoké nároky na vyhodnocovaciu jednotku. Hlavnou poruchovou veličinou je teplota, pričom závislosť na nej je lineárna. Kompenzácia je obvykle automatická – takéto prístroje majú označenie ATC. Typický pH-meter má stupnicu pre pH (kompenzovanú na teplotu) a pre meranie ORP (v mV).

Nevýhody spojené s používaním dvoch elektród viedli k ich zlúčeniu do jednej, tzv. kombinovanej elektródy. Konštrukcia jednotlivých sond i výslednej kombinovanej je na obr. 6.

Meranie ORP

Oxidačno-redukčný potenciál (ORP) roztoku poskytuje informáciu o jeho oxidačnej alebo redukčnej sile. Merania ORP robíme obvykle pH-metrom na mV stupnici. Používajú sa elektródy z ušľachtilých kovov (Au, Pt) alebo uhlíkové. Referenčná elektróda sa používa rovnaká ako pre pH, avšak nerobí sa teplotná kompenzácia. Elektródy nie sú iónovo-selektívne, merajú všetky ióny v roztoku. Ak je redukovaná a oxidovaná forma v rovnováhe, meraný potenciál je nulový. Ak je kladný, oxidovaná forma je silnejšie oxidačné činidlo a naopak.

Meranie koncentrácie rozpusteného O_2

Je to meranie koncentrácie rozpusteného kyslíka v jednotkovom objeme vody. Vyjadruje sa obvykle v mg/l alebo v ppm. Konštantných 20,9 % kyslíka zo vzduchu sa rozpustí vo vode v závislosti od teploty, tlaku a koncentrácie rozpustených solí. Toto množstvo je konštantné, ak sa v nej nerozpúšťajú aj iné látky, alebo ak sa v roztoku kyslík nespotrebuje (napr. mikroorganizmy, oxidácia).