

# **Nejistoty kalibrací a měření pH metru**

**Ing. Alena Vospělová  
Český metrologický institut  
Okružní 31  
638 00 Brno**

# DEFINICE pH

pH patří mezi nejčastěji měřené veličiny v chemických laboratořích. Svým charakterem se od ostatních chemických veličin v některých aspektech dosti liší. Připomeňme si, že původně bylo pH (*pondus hydrogenii*) Sorensenem definováno jako záporný dekadický logaritmus *koncentrace* vodíkových iontů.

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] \quad (1908) \quad (1)$$

Brzy Sorensen definici pozměnil v tom smyslu, že jako pH byl označen záporný dekadický logaritmus **aktivita** vodíkových iontů, což mnohem lépe vyhovovalo využití této veličiny v termodynamice.

$$\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+} \quad (2)$$

Aktivitu jednotlivého iontu však nelze měřit. pH je tedy veličinou, kterou z principiálních důvodů nelze měřit podle její definice.

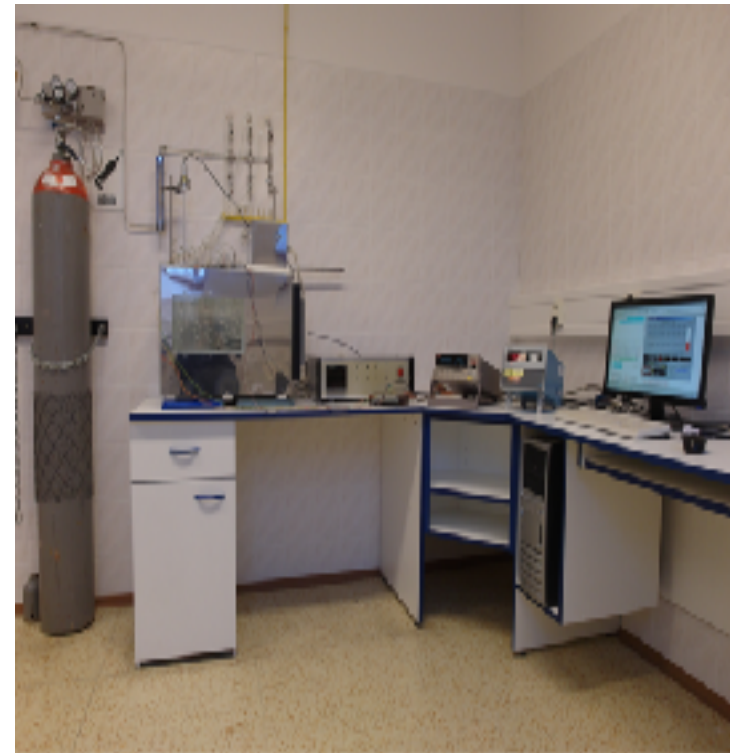
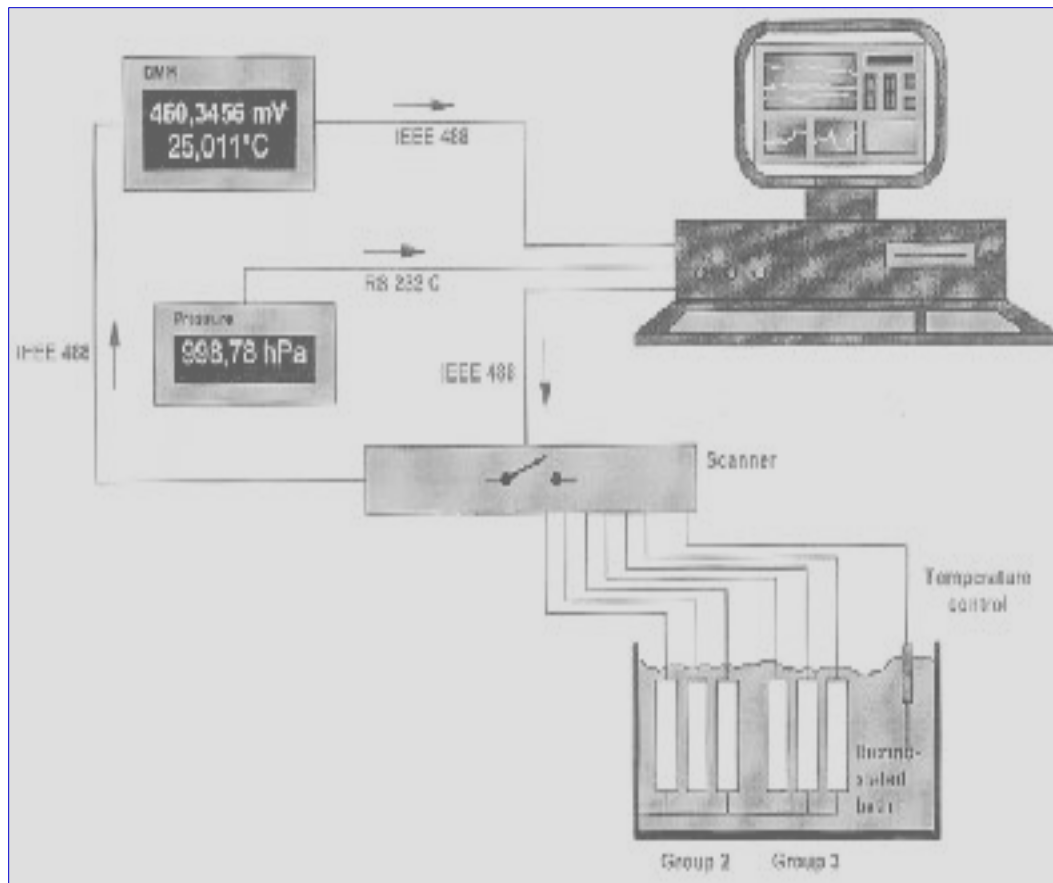
# Konvenční stupnice pH

- Doporučení IUPAC „ pH Scale for Aqueous solutions “ :
  - 0,05 mol/kg roztok tetrašřavelanu draselného
  - nasycený roztok hydrogenvinanu draselného při 25°C
  - 0,05 mol/kg roztok dihydrogen citronanu draselného
  - 0,05 mol/kg roztok hydrogenftalanu draselného
  - roztok 0,025 mol/kg dihydrogenfosforečnanu draselného a 0,025 mol/kg hydrogenfosforečnanu disodného
  - 0,008695 mol/kg dihydrogenfosforečnanu draselného a 0,03043 mol/kg hydrogenfosforečnanu disodného
  - 0,01 mol/kg roztok dekahydratu tetraboritanu disodného
  - roztok 0,025 mol/kg hydrgenuhličitanu sodného a 0,025 mol/kg uhličitanu sodného
  - roztok hydroxidu vápenatého nasycený při 25°C

# Návaznost měření pH

- Primární etalon pH – systém 6 článků bez převodu s vodíkovými elektrodami (primární tlumivý roztok)
- Sekundární etalon pH– elektrochemický článek pro diferenciálně-potenciometrická měření (sekundární tlumivý roztok)
- Pracovní etalon pH ( pracovní tlumivé roztoky)
- Pracovní pH metry (měření neznámých roztoků)

# Primární etalon pH



# Detail článku bez převodu

- zvlhčovač vodíku
- vodíková elektroda
- referenční Ag/AgCl elektroda



# Měření pH

- Potenciometrická metoda
  - měrné elektrody
    - vodíková elektroda
    - skleněná elektroda
  - referentní elektrody
    - chloridostříbrná elektroda
    - kalomelová elektroda
    - Rossova elektroda
  - potenciometry
- Kolorimetrická metoda

# Uspořádání pH metru pro běžné měření pH

Pro měření pH je doporučen tento elektrochemický článek:

*skleněná elektroda | měřený roztok || solný roztok | ref. elektroda,*

kde | je rozhraní kapalina elektroda a || je kapalinový spoj solného můstku mezi měřenou kapalinou a kapalinou solného můstku.

pH metr je voltmetr s vysokou vstupní impedancí.

Před měřením pH se doporučuje provést kalibraci (justaci) elektrody.



# Výpočet hodnoty pH

Hodnoty elektromotorické síly (ems) dvou roztoků pufrů  $S_1$  a  $S_2$  s hodnotami  $\text{pH}_{S_1}$  a  $\text{pH}_{S_2}$  jsou  $E_1$  a  $E_2$ , potom, **hodnota pH** neznámého (měřeného) roztoku se může vypočítat z naměřených hodnot ems  $E$  pomocí následujícího vzorce:

$$\text{pH} = \text{pH}_{S_1} + (E - E_1) \frac{\text{pH}_{S_2} - \text{pH}_{S_1}}{E_2 - E_1} = \text{pH}_{S_1} + \frac{E - E_1}{k'}, \quad (3)$$

kde  $k'$  je směrnice skleněné elektrody.

# Nernstův koeficient

Používaná praktická směrnice  $k'$  se liší od teoretické směrnice dané - Nernstovým koeficientem –

$$\underline{k = 2.3026 RT/F} \quad (4)$$

( $R$  je univerzální plynová konstanta  $8.31451 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ,  $T$  je teplota v Kelvinech,  $F$  je Faradayova konstanta,  $96485.309 \text{ Coulombs}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

Hodnoty pH jsou určovány v závislosti na hodnotách pH roztoků pufrů použitých při kalibraci. Při kalibraci se vyhodnocuje, jak moc se odlišuje praktická směrnice od teoretické (v %).

# Kdy je nezbytná kalibrace sestavy pH metr elektrody

Základní požadavek je kompenzovat systematickou chybu výsledku měření pH kalibrací danou:

- asymetrickým potenciálem skleněné elektrody,
- potenciálem kapalinového můstku článku (1),
- nepropustností diafragmy skleněné elektrody apod.

Tyto problémy mohou být odstraněny kalibrací sestavy pH meter-elektrody.

# Kalibrace článků pro měření pH

Článek :

**Referentní elektroda | KCl nas. roztok || roztok pH(S)  
nebo pH(X) | skleněná elektroda**

**Jednobodová kalibrace:**

Je nedostatečná, protože používá teoretickou směrnici **k** a jeden pufr. Praktická směrnice je nižší o 5 % oproti teoretické.

Pokud je rozdíl  $\Delta\text{pH} = \text{pH}(\text{X}) - \text{pH}(\text{S}) = 5$ , potom nejistota měření je  $U = 0,5$

Pokud je rozdíl  $\Delta\text{pH} = \text{pH}(\text{X}) - \text{pH}(\text{S}) = 3$ , potom nejistota měření pH je  $U = 0,3$ .

## Dvoubodová kalibrace:

$$\text{pH}(X) = \text{pH}(S_1) - [E(X) - E(S_1)]/k' \quad (5)$$

$$k' = [E(S_1) - E(S_2)] / [\text{pH}(S_2) - \text{pH}(S_1)] \quad (6)$$

1. Nejistoty určení směrnice  $k'$ :

Byly použity pufry:  $PS_1$   $\text{pH} = 7,4$ ;  $u(\text{pH}) = 0,003$

$PS_2$   $\text{pH} = 4.01$ ;  $u(\text{pH}) = 0.003$

Jednotky	Odhad $x_i$	Nejistota $u(x_i)$	Citlivostní koeficient $c_i$	Příspěvek k nejistotě $u(y_i)$
$\Delta E$ /V	0,2	0,0005	0,295	0,00015
$T$ /K	298,15	0,1	0,000198	0,0000198
$(E_{j2} - E_{j1})$ /V	0,0006	0,0006	0,295	0,00018
$\Delta \text{pH}$	3,39	0,000424	0,0175	0,000074
			$u(k')$	0,00023

## 2. Nejistota měření pH(X):

Jednotky	Odhad $x_i$	Nejistota $u(x_i)$	Citlivostní koeficient $c_i$	Příspěvek k nejistotě $u(y_i)$
pH( $S_1$ )	7,400	0,003	1	0,003
$\Delta E$ /V	0,03135	0,000014	16,9034	0,000237
$(E_{j2}-E_{j1})$ /V	0,0006	0,0006	16,9034	0,0101
$k'$ /V	0,059	0,0002,3	9,01	0,0021
			$u(\text{pH}(X))$	0,0106
		$U(\text{pH}(X)) = 0,02$		

Dámy a pánové děkuji za  
pozornost.