



Cuprins

Introducere	
1. Funcționare	2
2. Schema	2
3. PCB	2
4. Lista de componente	3
5. Construcția electrozilor	3
6. Tutorial – pH – metre	4 - 12

pH METRU ELECTRONIC

- Avantaj Pret/Calitate
- Livrare rapida
- Design Industrial
- Proiecte Modificabile
- Adaptabile cu alte module
- Module usor de asamblat
- Idei Interesante

Idei pentru afaceri

Hobby & Proiecte Educationale

www.epsicom.com/kits.php

a division of EPSICO Manufacturing

Caratteristici:

- Tensiune de alimentare: $\pm 9V$ (2 baterii de 9V);
- Curent de alimentare: 1mA;
- Cuplare directă la voltmetru digital.

Aplicatii:

- Măsurarea pH-ului folosind orice sonda pH .

Funcționare

Folosește un circuit integrat cu două AO pe cip. Întrucât rezistența tipică a unei sonde este de peste 1000M Ω , vom alege un amplificator cu curenți de intrare cât mai mici posibil, de ordinul 1pA și impedanță 10¹² Ω . Pentru semnalul generat de sondă vom avea la ieșirea primului etaj amplificator o tensiune $\pm 100\text{mV/pH}$ în jurul valorii pH de 7 iar amplificarea o reglăm din semireglabilul R7. Al doilea AO este un integrator cu inversare a semnalului și reglaj de referință (offset) din rezistența R8. Referința este realizată prin R4 și dioda zenner D1. Condensatorul C1 nepolarizat. La ieșire se va conecta un voltmetru electronic pe care vom citi valorile pH. Reglajele se vor face din R8 pentru pH 7 (neutru) și R7 pentru cap de scală. Alimentarea este diferențială.

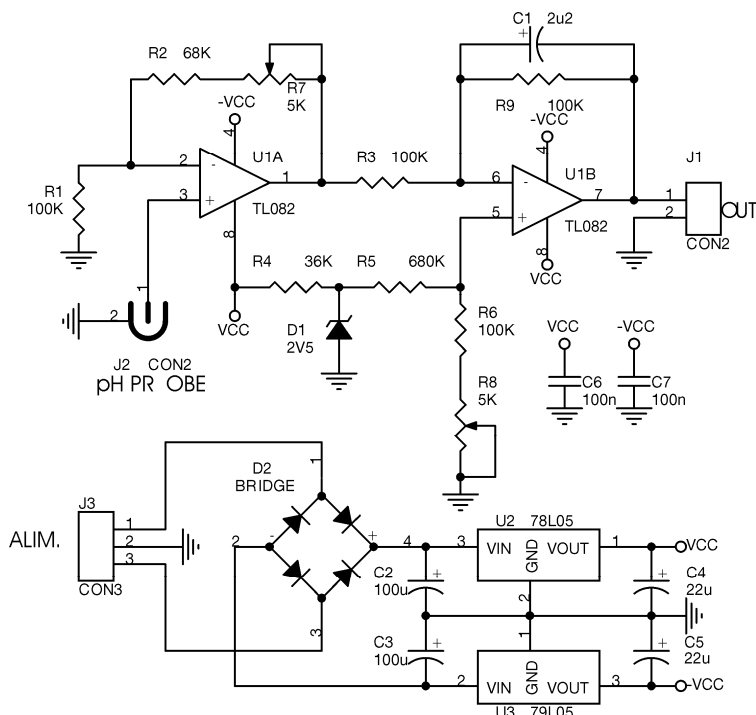


Fig.1 Schema elettrica

Calibrarea pH-metrului se face prin testarea nivelului pH-ului în diferite soluții. O sondă pH-ul va produce aproximativ 59.16 milivolți per unitate de pH la 25°C. Un pH neutru (pH = 7) va produce 0 volți. Tensiunea negativă va fi

produsă de pH-ul din soluții acide în timp ce pH-ul în soluții alcaline (bazice) va produce tensiuni pozitive.

Calculul pH-ului:

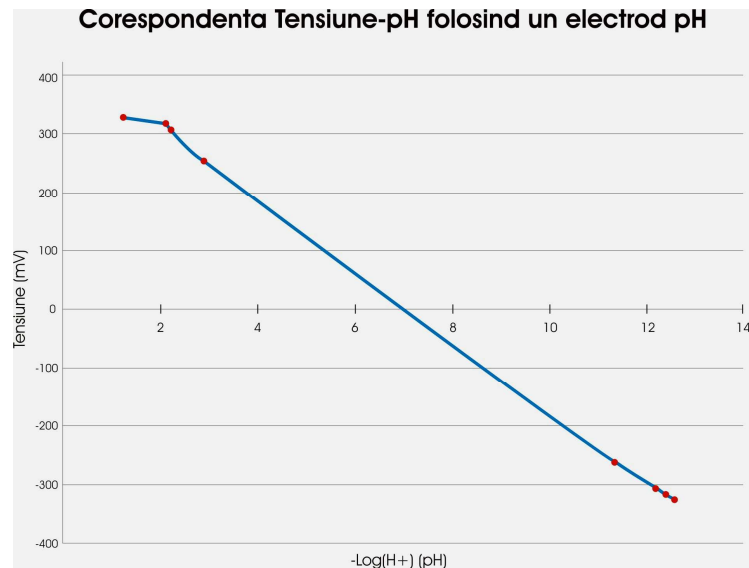
Se citește valoarea pentru un etalon pH 7 (U_{pH7})

Pentru o valoare citită $U_c[\text{mV}]$ se scade $U_{\text{pH}7}$.

Rezultatul:

$$(U_c - U_{pH7}) / (59.16 - U_{pH7}) = \text{milivolți per unitate}$$

Prin măsurători facute cu soluții etalon se poate crea un grafic.

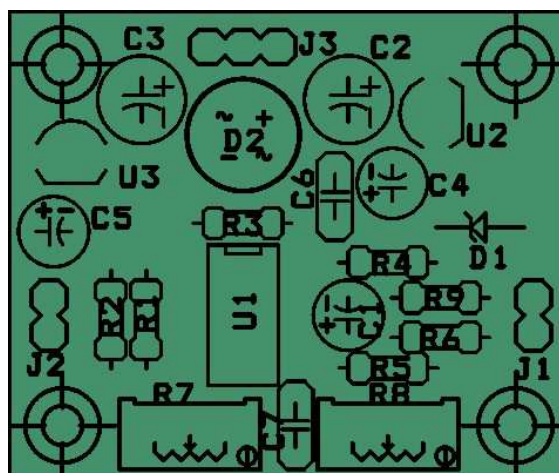


Metoda de calibrare:

- Se alimentează circuitul;
- Se decuplează sonda pH;
- Se leagă la masă intrarea 3, neinversoare, a primului AO iar R7 se poziționează la mijlocul cursei.;
- Se reglează R8 pentru a obține la ieșire o tensiune de 700mV;
- Se deconectează de la masă intrarea 3 și se aplică o tensiune de -414.1mV;
- Se reglează din R7 pentru a obține la ieșire 1400mV.

Lista de componente

Nr.Crt.	Componenta	Denumire	Valoare	Cant
1	C1	Condensator	2u2	1
2	C3,C2	Condensator	100u	2
3	C5,C4	Condensator	22u	2
4	C6,C7	Condensator	100n	2
5	D1	Dioda Zenner	2V5	1
6	D2	Punte	BRIDGE	1
7	J1,J2	Conector	CON2	2
8	J3	Conector	CON3	1
9	R1, R3,R6,R9	Rezistenta	100k	4
10	R2	Rezistenta	68k	1
11	R4	Rezistenta	36k	1
12	R5	Rezistenta	680k	1
13	R7,R8	Multitura	5k	2
14	U1	C.I.	TL082	1
15	U2	C.I.	78L05	1
16	U3	C.I.	79L05	1



Amplasarea componentelor

Acest produs se livrează în varianta asamblată sau în varianta circuit imprimat + componente în scopuri educaționale și va fi însoțit de documentația completă de asamblare pe CD.

Doriți să realizați o sondă pH acasă ? Nimic nu este imposibil.

Electrodul pH -

Strângeți materialele : un becuț de sticlă (de la ghirlandele de pom), rășina epoxidică, sarmuliță de argint, paie de plastic, puțină clorură de potasiu, apă, oțet.

- Se curăță vopseaua de pe becuț prin fierbere (în clor decolorant), se racește, se înlătură orice urmă de vopsea, se continuă apoi fierberea în apă curată pentru a înlătura orice urmă de decolorant și se ține apoi în apă cu oțet câteva ore și apoi în decolorant câteva ore.
- Se taie din paie de plastic o bucată la lungimea dorită și se lipește la capăt becul. Grosimea paiului să fie cam cât deschiderea becului de sticlă.
- Pentru a face firul de clorură de argint , se introduce capătul sârmei de argint în înălbitor pentru câteva ore (chiar peste noapte). Se va observa că sârma de argint a devenit maronie . Acesta este stratul de clorură de argint (AgCl) care s-a format pe suprafața firului.
- Introduceți capătul sârmei cu clorură de argint în sonda și umpleți-l cu soluție de clorură de potasiu saturată (KCl). Pentru a face o soluție saturată, se dizolvă clorura de potasiu în apă până când nu se mai dizolvă și apar câteva cristale de KCl agățate în jur.
- Se închide tubul cu un dop de cauciuc (capac) astfel încât lichidul este închis ermetic.

Electrodul de referință.

Materiale : tub de plastic (pai), sârma de argint, clorură de potasiu, apă, gel (din alge Agar Agar, din magazine supermarket)

- Sonda de referință este în contact cu mediul lichid prin intermediul unei membrane poroase (agar), nu este în sticlă. Sticla se folosește pentru măsurarea pH-ului iar electrodul de referință oferă doar o tensiune constantă de măsurare.

- Membrana este formată din agar și puțină clorură de potasiu . Pentru a pregăti membrana, se dizolvă puțin agar în soluție KCl. Se taie o bucată de tub din plastic, se sigilează la un capăt și se imersează în soluția fierbinte. Se lasă să se răcească și să se usuce. Se înmoaie apoi o mică bucată de bumbac în clorură de argint și se introduce în tub . Restul tubului se umple cu soluție gel de agar . La fel ca și la sonda pH, se introduce o bucată de sârmă cu clorură de argint pe lungimea tubului, peste bucata de bumbac.
- Se lasă să stea pentru un timp pentru ca gelul să se solidifice. Acum aveți și un electrod de referință funcțional.

Cine a inventat pH-metrul?

Istoria măsurării electrice a acidității lichidelor datează din 1906 când Max Cremer, în studiile sale privind interacțiunile între lichide și solide, a descoperit că apare un potențial pe un electrod de metal introdus într-un balon subțire de sticlă iar la scufundarea acestuia într-un lichid, potențialul se modifică. Această idee a fost preluată de chimistul german Fritz Haber (câștigător al Premiului Nobel) și de elevul său Zygmunt Klemsiewicz care a descoperit că becul de sticlă (pe care l-a numit *electrod de sticlă*) ar putea fi utilizat pentru a măsura activitatea ionilor de hidrogen și că aceasta măsură variază după o funcție logaritmică. Abia în 1935 chimistul american Arnold Beckman a folosit un amplificator și un voltmetru, creând astfel primul pH-metru modern, cu sensibilitate ridicată.

Biochimistul danez Soren Sorensen a introdus prescurtarea pH de la "pondus hydrogenii" pentru a exprima concentrațiile mici de ioni de hidrogen și au fost definite ca fiind logaritmul zecimal cu semn schimbat al concentrației ionilor de hidrogen inventând apoi scara pH-ului.

Ce este aciditatea?

Pentru a măsura aciditatea este important să știm ce este un acid sau o bază. Cei mai mulți nu știu decât că acidul "arde" pieleaș chiar dacă mâncăm lămâi care conțin acid citric sau consumăm băuturi acidulate (acid carbonic) nu putem bea acid sulfuric, de exemplu, o substanță foarte periculoasă.

Acizii și bazele sunt pur și simplu substanțe chimice care se dizolvă în apă pentru a forma ioni (atomi cu mai mulți sau mai puțini electroni). Un acid se dizolvă în apă formând ioni de hidrogen cu sarcină pozitivă (H^+), un acid puternic formând ioni de hidrogen mai mulți decât unul mai slab.

Un alcalin (sau bază), se dizolvă în apă formând ioni negativi de hidroxid (OH^-). Asemenea acidului, bazele mai puternice generează mai mulți ioni decât bazele mai slabe, la fel de periculoase ca și acizii.

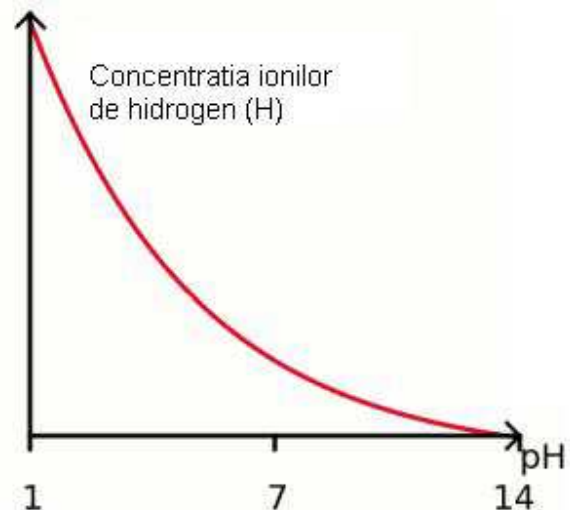
Ce este de fapt pH-ul?

pH-ul (scris întotdeauna p mic și H mare) unei substanțe este un indiciu de cât de mulți ioni de hidrogen produce aceasta într-un anumit volum de apă. De aceea mulți îl definesc ca ceva de genul "puterea hidrogenului" sau "potențial de hidrogen." Definim corect pH-ul ca fiind minus logaritmul activității ionilor de hidrogen într-o soluție (sau, dacă vreți, cu logaritmul reciproc al activității ionilor de hidrogen într-o soluție).

Ce ar însemna asta?

În cazul în care soluția este foarte acidă, nu vor fi foarte mulți

ioni activi de hidrogen și foarte puțini ioni de hidroxid. Dacă soluția este alcalină, concentrația ionilor este inversă. Este incredibil, însă o soluție cu un $pH = 1$ conține de 10 milioane de ori (10^7) mai mulți ioni de hidrogen decât în cazul unui pH neutru ($pH = 7$) și de peste 100.000 miliarde de ori (10^{14}) mai mulți ioni de hidrogen decât în cazul unui pH alcalin ($pH = 14$). Interesante valori, nu?



Tocmai pentru a evita aceste valori mari (de sute de mii de miliarde) se va utiliza doar logaritmul în baza 10 a numărului de ioni de hidrogen și se elimină semnul -. Iată cât de simplu s-a inventat o scară a pH-ului de la 1 la 14 (de la aciditate extremă la alcalinitate extremă, cu valoare neutră la $pH = 7$).

Scara pH-ului se referă direct la concentrația de ioni de hidrogen într-o soluție. Variația nu este liniară ci "exponențial negativă", adică, cu cât pH-ul este mai mare (aciditate mai mică) cu atât există mai puțini ioni de hidrogen.

Definiția pH-ului

pH-ul reprezintă logaritmul cu semn schimbat al concentrației ionilor din soluție. Prin noțiunea de pH se exprimă cantitativ aciditatea (sau bazicitatea) unei substanțe, pe baza concentrației ionilor numiți hidroniu H_3O^+ . Pentru soluțiile foarte diluate se consideră că pH-ul nu mai este egal cu concentrația hidroniului, ci cu concentrația molară a soluției.

Formula de calcul

Pentru definirea pH-ului se folosește scara logaritmică la reprezentarea activității ionului de hidrogen în soluție. pH-ul este egal cu logaritmul negativ al concentrației ionului de $H^+(H_3O^+)$:

$$pH = -\lg a_{H^+} \quad (1)$$

a_{H^+} reprezintă activitatea ionilor de H^+ și nu este similară cu concentrația ionilor. Activitatea reprezintă concentrația efectivă a ionilor de hidrogen și este de fapt capacitatea celorlalti ioni de a bloca participarea ionului de H^+ la diferite reacții chimice. În soluțiile diluate activitatea este aproximativ egală cu valoarea concentrației ionului $H^+(H_3O^+)$. Ținând cont de acestea pH-ul se exprimă adimensional:

$$pH \approx -\lg \frac{[H^+]}{1 \text{ mol/L}} = -\lg [H^+]$$

Domeniile pH:

$$0 \leq PH \leq 7$$

pH acid (soluție acidă)

$$PH = 7$$

pH neutru (soluție neutră)

$$7 \leq PH \leq 14$$

pH bazic (soluție bazică)

Opusul pH-ului este **pOH**, care masoară concentrația ionului OH^- , respectiv bazicitatea soluției. Ținând cont de disocierea apei, adică:



și de constanta acestui proces K_w (constantă de disociere a apei), vom avea:

$$K_w = a_H a_{OH^-} = 10^{-14} \quad \text{sau}$$

$$\lg K_w = \lg a_{H^+} + \lg a_{OH^-}$$

Aplicând logaritmi rezultă relațiile:

$$-14 = \lg a_{H^+} + \lg a_{OH^-}$$

aplicăm (1) =>

$$pOH = -\lg a_{OH^-} = 14 + \lg a_{H^+} = 14 - pH$$

Formulele sunt valabile pentru temperatura de 25 °C (298,15 K).

Cum măsurăm pH-ul?

Dacă utilizați hârtia de turnesol, nici unul din lucrurile descrise mai sus nu se întâmplă. Ideea de bază este că hârtia de turnesol se transformă, căpătând culori ușor diferite în soluții de pH între 1 și 14 iar prin compararea hârtiei cu un grafic de culoare, puteți citi pur și simplu aciditatea sau alcalinitatea fără a avea grijă de cât de mulți ioni de hidrogen există în soluție. În tabelul următor aveți câteva exemple:

Valori reprezentative ale pH-ului

Tipuri de substanțe	pH
Acid clorhidric - HCl, 1M	0.1
Acid de baterie	0.5
Acidul gastric	1.5 – 2.0
Suc de lămâie	2.4
Cola	2.5
Oțet - CH ₃ COOH	2.9
Suc de portocală sau de măr	3.5
Bere	4.5
Ploaie acida	<5.0
Cafea	5.0
Ceai	5.5
Lapte	6.5
Suc intestinal	6-7
Apă pură / distilată - H ₂ O	7.0
Saliva omului sănătos	6.5 – 7.4
Sânge	7.34 – 7.45
Săpun de toaletă	9.0 – 10.0
Amoniac - NH ₃	11.5
Înălbitor	12.5
Leșie	13.5
Sodă caustică - NaOH	13.9

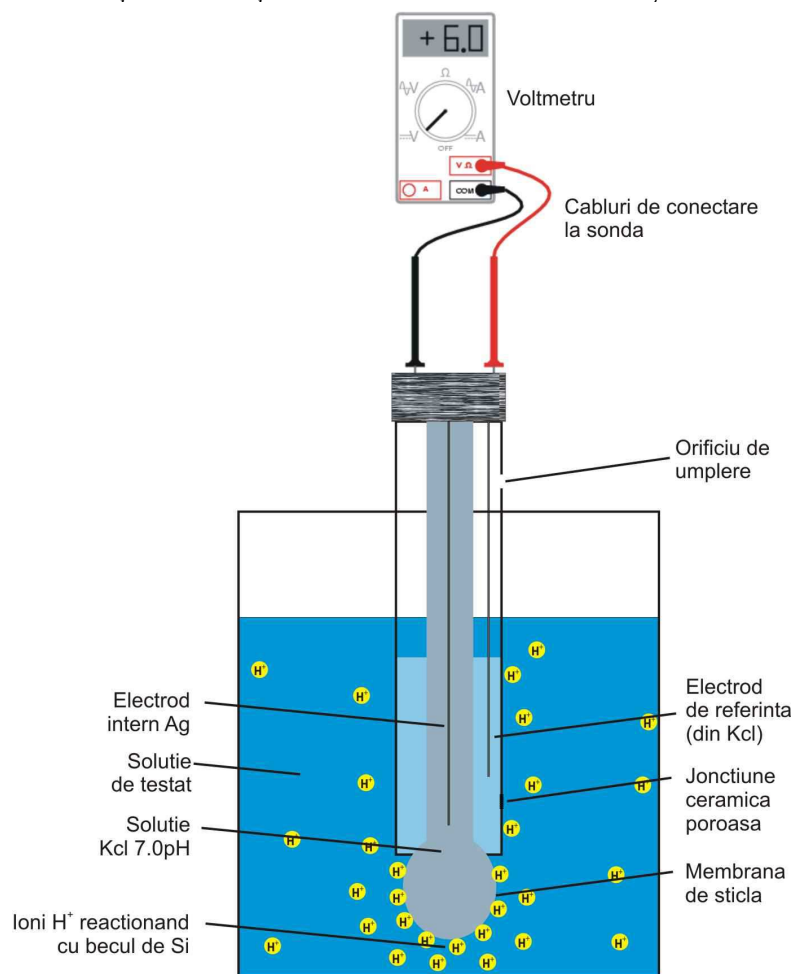
Cum se masoară pH-ul solurilor pe alte planete ? Simplu! Se construiește un pH-metru într-o sondă spațială robotizată. Spre exemplu, sonda spațială Mars Phoenix Lander (pe Marte) a folosit acest built-in, mini laborator chimic pentru a măsura diferite aspecte ale solului marțian, inclusiv aciditatea și concentrațiile de metal.

Cum funcționează pH-metrul?

Când doi electrozi (sau o sondă care conține cei doi electrozi) se află în soluție, o parte din ionii de hidrogen din soluție sunt atrași spre electrodul din sticlă și înlocuiesc o parte din ionii de metal din învelișul de sticlă specială. Acest lucru creează un mic potențial pe suprafața sticlei pe care electrodul de argint îl preia și pe care îl măsurăm cu voltmetrul. Pe de altă parte mai avem un electrod de referință, electrod acționând ca o referință de potențial pentru măsurarea tensiunii, ce închide circuitul electric de

măsura. Voltmetrul măsoară practic tensiunea generată de soluție (diferența de potențial între cei doi electrozi) și îl afișează ca o măsură a pH-ului. Putem admite că cei doi electrozi introduși în soluție formează o mică celulă galvanică al cărei potențial este dependent de ambii electrozi. Așadar, o creștere a tensiunii înseamnă mai mulți

ioni de hidrogen și o creștere în aciditate, astfel voltmetrul indică o scădere a pH-ului; în același mod, o scădere a tensiunii înseamnă mai puțini ioni de hidrogen, ioni de hidroxid în exces, adică o scădere în aciditate, o creștere a alcalinității și o creștere a pH-ului.



Ce măsurăm ?

pH-ul este măsurat așadar cu ajutorul a doi electrozi: un electrod de lucru (indicator) și un electrod de referință, sau un electrod combinat ce poate îndeplini ambele funcții.

Condițiile ideale de măsură se îndeplinesc atunci când numai potențialul electrodului de lucru variază la modificarea pH-ului, în timp ce potențialul electrodului de referință rămâne constant.

Diferența de potențial măsurată poate fi exprimată cu ajutorul ecuației lui Nernst:

$$E = E_{ind} - E_{ref} = E'_T + R \frac{T}{F} \ln a_{H^+}$$

Unde:

E = potențialul măsurat (mV)

E_{ind} = potențialul electrodului indicator (mV)

E_{ref} = potențialul electrodului de referință (mV)

E'_T = constanta dependentă de temperatură (mV)

R = constanta universală a gazelor (8.3144 J/K)

T = temperatura absolută (K)

F = constanta lui Faraday (96485 C)

Folosind logaritmul zecimal formula poate fi scrisă:

$$E = E'_T + 2.303 \times R \times T/F \times \log a_{H^+}$$

Introducând definiția pH-ului acesta poate fi exprimat în funcție de temperatură:

$$pH_T = pH_T^\circ - \frac{E}{R' S T}$$

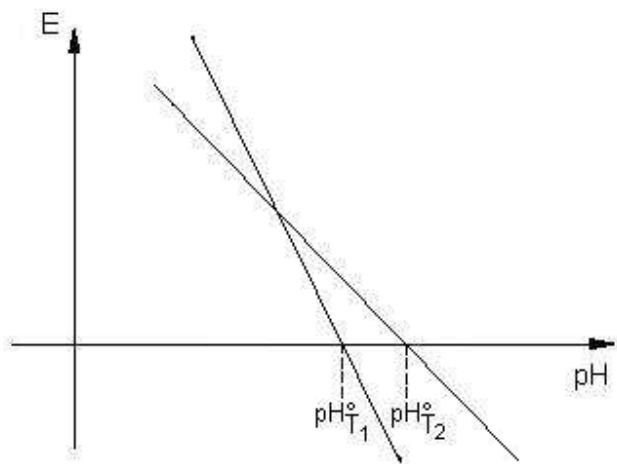
unde

R' = constanta = 0.1984 mV/K

S = sensibilitatea, un factor de corecție ce ia în considerare faptul că răspunsul electrodului poate fi diferit de valoarea teoretică.

pH° = valoarea pH-ului pentru care potențialul măsurat este zero.

În figura următoare este ilustrată dependența pH° de temperatură:



Relatia mV/pH la doua temperaturi diferite

Deoarece rezistența prin peretele de sticlă este foarte mare (10- 100 MΩ), măsurarea cu precizie a putut fi posibilă odată cu apariția tranzistorilor cu efect de câmp (FETs) și circuitelor integrate (IC) cu compensare de temperatură. Diferența de tensiune produsă de o unitate pH ($pH = 7.00 - 8.00$) este de obicei de aproximativ 60mV. Electrocul de referință, care a utilizat în mod tradițional clorura de argint (AgCl) a fost înlocuit cu electrocul din kalomel (clorura mercurică, $HgCl_2$) ce folosește clorura de mercur ($HgCl$) și clorura de potasiu (KCl), ca o soluție de gel (precum gelatina). Când măsurătorile diferă în limite mari se înlocuiesc electrozii, aceștia neavând termen de utilizare prea mare (cca. 1 an).

pH-metrul este folosit pentru măsurarea pH-ului (aciditatea sau alcalinitatea) de soluție apoasă. Acesta constă dintr-o sondă din sticlă cu o combinație de electrozi (de măsură și de referință) într-o soluție și un voltmetru cu impedanță ridicată de intrare, ce măsoară tensiunea între cei doi electrozi.

Atât electrocul de referință cât și cel de măsură sunt fire de argint acoperite cu clorură, în compartimente separate, formând două jumătăți de celule în sondă, scufundate în soluții interne: din KCl soluție saturată (cu pH cunoscut) și respectiv HCl 0.1M. La capătul sondei este un bec membrană de sticlă, de obicei un amestec de Na_2O , SiO_2 și CaO .

Pentru ca senzorul să funcționeze corect și să facă schimbul ionic dorit, vârful de sticlă al sondei pH-ului trebuie să fie hidratat fie într-o soluție tampon de stocare înainte sau între utilizări. Sonda trebuie să fie cufundată în soluția de testat un timp suficient de lung pentru ca citirile pH-metrului să se stabilizeze.

Construcția electrozilor

Atât structura membranei de sticlă a **electrodului de sticlă**, sensibilă la variații de pH, cât și compoziția soluției tampon interne au influență asupra potențialului dezvoltat.

Răspunsul electrodului constă în diferența de potențial dintre suprafața interioară și cea exterioară a membranei de sticlă. Această tensiune este proporțională cu diferența de pH dintre soluția internă și cea a probei de măsurat. Potențialul electrodului este determinat de schimbul de ioni de H^+ între membrana de sticlă și probă, schimb ce este dependent de concentrațiile ionilor de H^+ din cele două soluții. Dacă structura membranei de sticlă nu este uniformă se poate dezvolta un potențial asimetric chiar dacă pH-ul este același la ambele suprafețe.

Electrodul de referință poate fi un electrod argint/clorură de argint -Ag/AgCl reversibil în raport cu Cl^- , format din Ag aflat în contact cu sarea sa greu solubilă AgCl și imersat în soluție saturată de KCl. Joncțiunea lichidă, contactul cu soluția de măsurat, este realizată prin materialul ceramic poros. Deoarece expunerea prelungită la lumină intensă poate deteriora electrodul prin reducerea AgCl la Ag, acesta se introduce într-o manta de sticlă roșie. Activitatea ionilor de argint într-o soluție saturată de AgCl este dictată de solubilitatea acestui compus ce poate fi caracterizată cantitativ prin constanta produsului de solubilitate. Potențialul electrodului este determinat de produsul de solubilitate al clorurii de argint și concentrația soluției de KCl și din această cauză este constant.

Un electrod de referință similar este electrodul de mercur/clorură mercurică (calomel). Un astfel de electrod nu este potrivit atunci când au loc variații de temperatură sau la temperaturi care depășesc $60^\circ C$.

Potențialul electrodului de referință trebuie să fie constant indiferent de soluția în care este imersat. Această situație ideală apare dacă transportul prin porii materialului ceramic implică numai ioni K^+ și Cl^- și dacă aceștia au aceeași mobilitate. Acesta este cazul majorității probelor, în domeniul de pH 1-13 și dacă se folosește o punte de sare ce conține KCl 3M. În cazul în care nu se îndeplinește această situație optimă se crează așa numitul potențial de joncțiune lichidă. În tabelul de mai jos sunt listate potențialele de joncțiune în diferite probe, obținute cu o punte de sare ce conține soluție saturată de KCl. Este evidentă dependența potențialului de joncțiune de compoziția probei și, în special, de pH.

Proba	Potențialul jonctiunii lichide
1M HCl	14,1 mV
0,1M HCl	4,6 mV
0,01M HCl	3,0 mV
0,1 KCl	1,8 mV
pH 1,68 buffer	3,3 mV
pH 4,01 buffer	2,6 mV
pH 4,65 buffer	3,1 mV
pH 7,00 buffer	1,9 mV
pH 10,01 buffer	1,8 mV
0,01M NaOH	2,3 mV
0,1M NaOH	-0,4 mV
1M NaOH	-8,6 mV

Potențialul de jonctiune lichidă în diferite probe

Tipuri de electrozi



Electrozi de sticlă

Electrozii de sticlă sunt disponibili în diferite forme, dimensiuni și materiale (lance, electrozi cu membrană plată pentru măsurători de suprafață, ș.a.) Compoziția membranei de sticlă, sensibilă la variațiile de pH, determină potențialul electrodului, timpul de răspuns și sensibilitatea la alți ioni, alții decât H^+ . Ionii de sodiu, litu și, într-o mai mică măsură, ionii de potasiu pot interfera la valori mai mari de pH ($>pH$ 11). Această interferență este denumită eroare de alcalinitate. Dacă ionii de sodiu sunt în număr prea mare față de ionii de hidrogen, aceștia pot pătrunde în membrana de sticlă. Aceasta înseamnă că electrodul va detecta concentrații ionice mai mari (datorate în realitate de Na^+ și nu H^+) iar pH-metrul va înregistra o valoare de pH mai mică decât cea reală. Cea mai utilizată alternativă a electrodului de sticlă este electrodul de stibiu. Stratul subțire de oxid format la suprafața stibiului metalic este sensibil la pH.

Electrozi de referință

Există diverși electrozi de referință care diferă prin:

- Construcția jonctiunii lichide
- Compoziția punții de sare
- Compoziția electrochimică a electrodului

Cel mai obișnuit tip de jonctiune lichidă este formată din sticlă poroasă (frita). Depinzând de aplicație se pot folosi și alte tipuri, cum ar fi: jonctiuni ceramice circulare, jonctiuni tip manson sau o jonctiune deschisă printr-un tub subțire de sticlă. Acestea pot asigura un flux mai mare al soluției punții de sare, care este benefic atunci când se masoară soluții cu țării ionice foarte mari sau foarte mici. Anumite probe și soluții tampon, de exemplu, tampon TRIS sau soluțiile tulburi cer astfel de jonctiuni lichide.

Sunt disponibile două alternative: un sistem cu jonctiune dublă, adică cu o a doua punte de sare care nu conține KCl, sau se poate folosi un sistem cu electrod modificat. Un exemplu ar fi un sistem cu sulfat mercurios și sulfat de potasiu. În tabelul de mai jos sunt arătate câteva posibilități de combinare:

Tipul electrodului de referință	Soluția (sau soluțiile) punții de sare	Potențialul față de electrodul normal de H_2	Potențialul față de electrodul de calomel
Hg/Hg ₂ Cl ₂	sat. KCl	244mV	0mV
Ag/AgCl	sat. KCl	200mV	-44mV
Hg/ Hg ₂ SO ₄	sat. K ₂ SO ₄	640mV	408mV
Calomel	1M LiCl	~285mV	~40mV
Hg/Hg ₂ Cl ₂	Sat. KCl/KNO ₃	244mV	~0mV
Hg/Hg ₂ CO	0.1 M KOH	~175mV	~-70mV

Potențialele pentru diferiți electrozi de referință

Electrozi combinați

Deoarece este mai simplu să se manuiască un electrod în locul a doi electrozi, electrozii combinați sunt foarte utilizați. Electrodul de sticlă și electrodul de referință sunt ușor de construit într-o singură entitate. Astfel cei doi electrozi se află la aceeași temperatură în timpul operării.

Construcția optimă pentru a se asigura temperatura egală pentru ambii electrozi este cea a electrozilor combinați cu legare simetrică a electrozilor. În aceste cazuri electrodul intern al electrodului de sticlă este de același tip (Ag/AgCl) și de aceeași dimensiuni ca și electrodul de referință, iar soluțiile interne sunt identice (soluții saturate cu KCl).

Întreținerea electrodului, asigură un răspuns rapid, sigur și o durată de folosință mai lungă. Electrodul de sticlă și electrodul de referință se întrețin diferit, de aceea sunt prezentați separat, astfel:

La Electrocul de sticlă membrana de sticlă trebuie mereu curată cu apă distilată. Se poate folosi o soluție puțin concentrată de detergent. Măsurătorile realizate în soluții ce conțin grăsimi sau proteine necesită agenți de curățare mai puternici, o soluție alcalină de hipoclorit. Între măsurători electrocul de sticlă trebuie să fie păstrat în apă distilată sau într-un tampon slab acid. Utilizarea prelungită în soluții puternic alcaline sau chiar în soluții mai puțin concentrate de acid fluorhidric reduce foarte mult durata de viață a electrocului deoarece membrana de sticlă se va dizolva în timp. Acest lucru apare mai rapid la temperaturi ridicate.

Electrozii combinați trebuie păstrați, peste noapte, imersați în soluție de reumplere. În cazul în care electrocul nu se utilizează două săptămâni sau o perioadă și mai mare este recomandată o păstrare uscată, iar înainte de o nouă folosire trebuie foarte bine umectat.

În jurul electrocului de referință intern nu trebuie să existe bule de aer deoarece conduc la măsurători eronate. Acestea se îndepartează prin loviri ușoare ale electrocului.

Pentru că în jurul membranei sensibile la pH să se formeze un strat stabil și hidratat de sticlă, înainte cu câteva ore de utilizare, un electrod uscat sau unul nou trebuie să fie înmuiat în apă distilată. Un timp de răspuns normal va fi obținut după aproximativ 24 ore, dar pentru electrozii mici este necesară o perioadă de înmuiere mai lungă. Dacă este necesar să se realizeze măsurători înainte de aceasta perioadă calibrările trebuie să fie repetate.

Dacă răspunsul electrocului de sticlă devine mai lent poate fi de ajutor atacarea chimică ușoară a sticlei exterioare. Tratamentul recomandat (care trebuie urmat când alte măsurători au eșuat) constă în introducerea electrocului pentru un minut în soluție 20% bifluorură de amoniu și apoi timp de 15 sec. în acid clorhidric 6M. Acest tratament trebuie aplicat cu mare atenție pentru că se poate forma acid fluorhidric. În acest caz electrocul trebuie să fie clătit complet și înmuiat timp de 24 ore în apă sau în soluții tampon acide. În soluțiile apoase funcționarea electrocului de sticlă depinde de hidratarea stratului de sticlă care se realizează la suprafața membranei sensibile la variațiile de pH în momentul înmuierii și măsurării. Sunt posibile măsurători și în medii neapoase sau în soluții parțial neapoase atâta timp cât electrocul este frecvent rehidratat, adică înmuiat în apă sau în soluție tampon acid. Între măsurătorile într-un solvent neapos care este nemiscibil cu apa și înainte de înmuiere, electrocul trebuie mai întâi clătit cu un solvent care este miscibil atât cu apa cât și cu solventul neapos înainte de clătirea finală cu apa.

Datorită curenților extrem de mici care trec prin electrocul de sticlă, cablul, mufa și conectorii trebuie să fie menținuți uscați, pentru a se obține măsurători cât mai precise. Durata de viață a electrocului de sticlă depinde de un număr mare de factori a caror istorie dau fiecărui electrod o individualitate proprie. Întreținerea corespunzătoare îi prelungește durata de viață, în timp ce temperaturile ridicate, soluțiile alcaline, lovirile repetate cât și o întreținere defectuoasă reduc timpul de viață al electrocului. Oricum,

compoziția membranei de sticlă se deteriorează în timp chiar și în timpul păstrării într-un mediu uscat. Electrocul standard de sticlă poate funcționa foarte bine timp de un an sau doi.

Electrocul de referință

Este, de asemenea important ca și electrocul de referință să fie menținut curat. Se poate spune că majoritatea problemelor de electrod sunt datorate electrocului de referință. Acesta poate fi clătit cu aceleași soluții ca și cele folosite pentru electrocul de sticlă.

Este evident că electrozii speciali folosiți pentru soluții fără clorură sau pentru soluții neapoase trebuie să fie umpluți cu soluții adecvate. Acestea sunt de obicei soluții de sulfat de potasiu și, respectiv, clorura de litiu. Electrozii de referință cu punte de sare dublă conțin soluție de clorură de potasiu în puntea interioară și o altă sare în cea exterioară (cele mai des folosite sunt soluțiile foarte concentrate de KNO_3 , NH_4NO_3 și acetat de Li).

Dacă electrocul de referință nu este acoperit și păstrat în mediu uscat ar fi preferabil să se păstreze într-un pahar cu soluția punții de sare. Trebuie avut în vedere că soluția concentrată de KCl are tendința de a se scurge.

Durata de viață a electrocului de referință depinde, de asemenea, de întreținerea sa și mai ales de zona joncțiunii lichide care nu trebuie să fie niciodată blocată. Electrocul nu trebuie să fie niciodată uscat și de aceea trebuie să fie întotdeauna plin cu soluția potrivită, necontaminată, a punții de sare. În majoritatea cazurilor durata de viață a unui electrod de referință este de 2 ani.

Dacă se respectă recomandările de mai sus se poate realiza ușor o calibrare adecvată. Dacă acest lucru nu se întâmplă, electrocul trebuie schimbat sau examinat mult mai atent. Timpul de răspuns al electrocului poate fi verificat în timpul calibrării.

Citirile de pH în două soluții tampon trebuie să fie stabile timp de aproximativ un minut altfel, starea de funcționare a electrocului este neadecvată. În cazul în care se observă o diferență mare între două calibrări succesive se recomandă stăruitor să se noteze valoarea de zero a pH-ului și sensibilitatea după fiecare calibrare.

pH-metru electronic

Un pH-metru măsoară diferența de potențial între doi electrozi (în mV) și apoi o convertește în unități de pH.

Pentru a obține o măsurare corectă, semnalul de intrare al amplificatorului și circuitul convertorului trebuie să îndeplinească anumite cerințe. Principiul constructiv al unui pH-metru este redat în următoarea schemă:

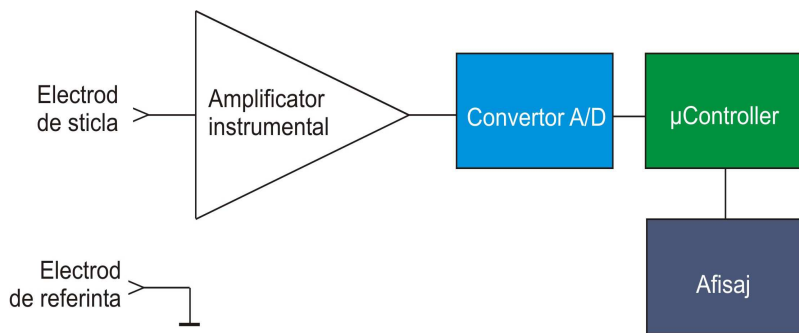


Fig. 8. Schema simplificata a unui pH-metru

Diferența de potențial (mV) dintre electrodul de referință și electrodul de sticlă este amplificat cu ajutorul unui amplificator, înainte de a se converti cu ajutorul unui convertor A/D care transmite semnalul unui microprocesor ce calculează rezultatul.

Deoarece un electrod tipic de sticlă are o rezistență internă de ordinul $10^8 \Omega$, amplificatorul trebuie să aibă o rezistență de intrare, R_i , mult mai mare. Este necesară o rezistență de $10^{12} \Omega$. Din același motiv este foarte important ca amplificatorul să nu trimită nici un fel de curent prin electrodul de sticlă deoarece s-ar înregistra un potențial eronat și chiar ar putea strica electrodul. Așa numitul curent terminal sau curent de polarizare, I_{term} , ar trebui să fie sub $10^{-12} A$. Când $R_i \gg R_g$, $I_{term} = 10^{-12} A$ și $R_g = 10^8 \Omega$, eroarea introdusă poate fi calculată, conform legii lui Ohm:

$$V_{eroare} = 10^{-12} A \times 10^8 \Omega = 10^{-4} V = 0.1 mV$$

Pentru a obține rezultate corecte și convingătoare amplificatorul și alte circuite trebuie să aibă un coeficient termic mic, adică influența variațiilor de temperatură trebuie să fie sub control.

Semnalul este apoi trecut printr-un convertor A/D. Astfel, semnalul la ieșire este digital și este afișat în formă numerică. Pentru sistemele cu microprocesor vor fi, de obicei, furnizate soft-uri de recunoaștere automată a soluțiilor tampon de calibrare și chiar de control automat al stabilității semnalului electrodului. Pentru a se evita eventualele interferențe trebuie verificate următoarele:

- O împănțare adecvată a pH-metrului poate reduce problemele legate de zgomotul pe semnal
- Dacă pH-metrul face parte dintr-un sistem de măsură mai complex, atunci toate instrumentele trebuie conectate în același punct.
- Dacă priza de la care se alimentează pH-metrul nu are împănțare adecvată atunci trebuie să se realizeze o legare la pământ separată pentru acesta.
- Cablurile electrodului nu trebuie să fie paralele cu liniile de câmp deoarece s-ar putea produce zgomot pe semnal
- Dacă există contact electric între soluția de măsură și masă (de exemplu prin tuburi sau agitatoare), circuitul pH-metrului trebuie să fie izolat față de masă, iar conectarea la alte instrumente (de exemplu aparate de înregistrare sau imprimante) trebuie realizată cu multă grijă (este necesară o izolare galvanică). În caz contrar există riscul de a trece

curent prin electrodul de referință și astfel se pot cauza avarii ireparabile.

Soluțiile Tampon

Pentru a se face acordul între electrozi și pH-metru este necesară o calibrare. În acest scop trebuie folosită o soluție cu un pH cunoscut, exact. Astfel de soluții se numesc soluții tampon.

Reactivii folosiți la prepararea soluțiilor tampon trebuie să fie foarte pure și stabile, valorile pH-ului să fie stabile, iar potențialul joncțiunii lichide trebuie să fie de același ordin de mărime cu cel al soluției de determinat. Deoarece aceste cerințe sunt, în parte, contradictorii s-au stabilit 2 serii de soluții tampon: așa numitele tampon tehnice cu o capacitate de tamponare mare și tamponele IUPAC/NIST cu o capacitate de tamponare mai mică, care asigură o mai bună precizie deoarece sunt în conformitate cu definiția pH-ului.

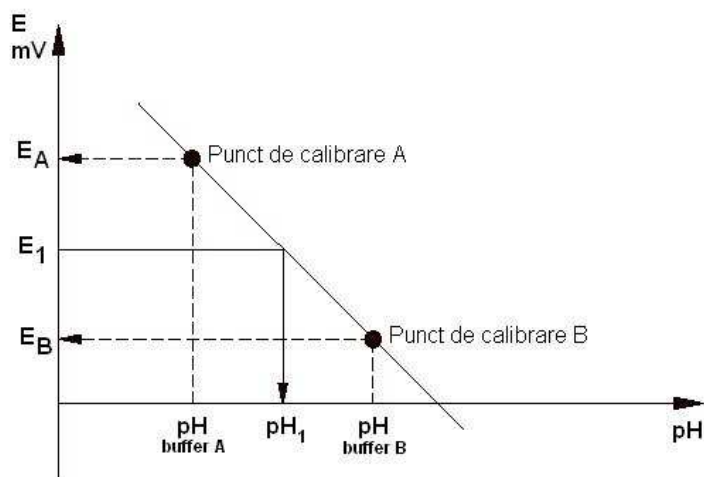
Problema variației potențialului joncțiunii lichide este minimă pentru probe normale, diluate, standardizate cu ajutorul electrodului normal de hidrogen. Soluțiile tampon au evoluat de-a lungul timpului.

Seria conține 10 soluții tampon care sunt listate împreună cu dependența de temperatură a pH-ului.

Soluțiile tampon de precizie au o stabilitate limitată. Este de aceea recomandat ca ele să fie folosite o perioadă scurtă de timp, depinzând de cât de precise trebuie să fie măsurătorile. Soluțiile tampon alcaline ridică mai multe probleme datorită faptului că absorb dioxid de carbon. De aceea chiar și soluțiile tampon din sticle de plastic, sigilate au o valabilitate redusă și astfel soluția optimă este de introducere a acestor sticle de plastic în cutii metalice. În plus este necesar să se adauge o anumită cantitate de germicide care să împiedice creșterea microbiană având în vedere că unele soluții tampon sunt excelente medii de cultură. Pe de altă parte, adăugarea de alte soluții în mediile tampon trebuie evitată deoarece pot perturba valoarea pH-ului. Câțiva compuși colorați pot cauza probleme deoarece au un efect advers asupra joncțiunii lichide.

Calibrarea

Electrozii nu pot fi produși cu caracteristici identice. Valoarea de zero a pH-ului și sensibilitatea pot varia în timp sau de la un producător la altul. Calibrarea este operația prin care se acordează pH-metrul la caracteristicile electrozilor. Procedura de calibrare este în general realizată prin măsurarea pH-ului în două soluții tampon. Prin acesta se determină valoarea de zero a pH-ului și panta (sensibilitatea).



Curba de Calibrare

În cazul în care s-a efectuat recent o operație de calibrare, sau în cazul în care măsurătorile trebuie efectuate în grabă, se realizează o calibrare într-un singur punct prin măsurarea într-o singură soluție tampon, adică se determină numai valoarea pH și se folosește sensibilitatea determinată anterior.

Sensibilitatea este de obicei exprimată în procente din valoarea teoretică și trebuie să fie independentă de temperatură. Precum s-a menționat anterior, panta exprimată în mV/pH este direct proporțională cu temperatura. Ca alternativă la exprimarea în % este folosită o pantă realizată la 25°C (100% = 59mV/pH).

pH este în general folosit pentru a descrie caracteristicile electrodului.

Calibrarea trebuie realizată în aceeași manieră. Cele două medii tampon trebuie, de asemenea, să fie la aceeași temperatură, care trebuie să fie apropiată de temperatura probei. Se folosesc medii tampon cu pH 4.01 și respectiv pH 7.00, de exemplu.

Noile pH-metre realizate cu microprocesoare permit autocalibrarea. Aceasta înseamnă că instrumentul poate selecta singur, dintr-o listă predefinită, valorile corecte de pH pentru mediile tampon. Se are în vedere și dependența de temperatură. Este evident că soluțiile tampon folosite la autocalibrare trebuie să aibă valori de pH semnificativ diferite.

Verificarea blocului de măsură

Dacă apar probleme, de exemplu în timpul calibrării, este recomandabil să se îndepărteze electrozii astfel încât să se separe problema senzorilor. Există simulatoare pentru electrozi dar nu sunt la îndemână și sunt foarte scumpe. O verificare mai ieftină și încă eficientă poate fi făcută astfel:

1. Se verifică pH-metrul în domeniul de mV. Se conectează intrarea de impedanță mare (pentru electrodul de sticlă) la intrarea de impedanță joasă (pentru electrodul de referință).
2. pH-metrul trebuie să afișeze doar cativa mV, ideal ar fi 0.0 mV. Se conectează o celulă uscată de 1.5V cu aceleași intrări ca la electrod. Aparatul de măsură,

depinzând și de starea celulei uscate, trebuie să afișeze un rezultat în vecinătatea valorii de 1.5V.

3. Se trece pH-metrul pe modul pH și se conectează din nou intrarea de impedanță mare cu cea de impedanță mică.
4. Se aduce temperatura la 25°C și se ajustează (dacă este posibil) sensibilitatea la 100% (59mV/pH). Majoritatea pH-metrelor afișează în această situație o valoare de pH între 5.5 și 8.0. În cazul în care pH-metrul are o scală de standardizare a soluțiilor tampon, schimbând scala nu trebuie să se modifice valoarea afișată.
5. Se conectează din nou celula de 1.5V. Valoarea afișată trebuie să iasă din scală. Cum 60 mV corespund la aproximativ pH 1, 1.5V corespund la pH 25.

Verificările anterioare indică faptul că atât pH-metrul cât și blocul de măsură cu afișaj numeric funcționează corect. Pot fi însă defecte atât circuitul de intrare sau semnalul de intrare al amplificatorului, adică intrarea de impedanță mică și terminalul de curent mare. Acest lucru poate fi verificat în cazul în care este disponibilă o rezistență ohmică mare. Verificarea se realizează în felul următor:

1. Se scurtcircuitază intrările pentru impedanță mică și pentru impedanță mare așa cum s-a procedat anterior (scala de mV). Se notează valoarea afișată.
2. Se repetă această acțiune dar folosind o rezistență de 1GΩ (1000 MΩ). Se notează valoarea afișată. Diferența nu trebuie să fie mai mare de aproximativ 1 mV.
3. Se conectează din nou celula de 1.5 V și se notează valoarea afișată.

Se conectează celula uscată prin rezistența de 1GΩ și se notează valoarea afișată. Diferența trebuie să nu depășească cativa mV.

Bibliografie

1. S.P.L. Sorensen, Comptes-Rendus des Travaux du Laboratoire de Carlsberg 8me Volume 1re Livraison, Copenhagen, 1909.
2. R.G. Bates, Determination of pH, Wiley, New York, 1965.
3. Hans Bjarne Christensen, Arne Salomon and Gert Kokholm, International pH Scales and Certification of pH, Anal. Chem. vol. 63, no. 18, 885A - 891A, 1991.
4. I. Ion, A. Ion *Chimie analitica. Echilibre chimice* Editura Printech, Bucuresti, 1999
5. <http://www.youtube.com/watch?v=KSXdmh9-klk>
6. <http://www.youtube.com/watch?v=E3LIHAJfYzA>
7. http://www.ehow.com/how_7778032_make-homemade-ph-meter.html#ixzz2t97yPgM9

Data Notes

Dacă doriți să aflați mai multe despre produsele noastre, vizitați situl www.epsicom.com

Dacă ați întâmpinat probleme cu oricare dintre produsele noastre sau dacă doriți informații suplimentare, contactați-ne prin e-mail office@epsicom.com

Pentru orice întrebări, comentarii sau propuneri de afaceri nu ezitați să ne contactați pe adresa office@epsicom.com

31 Sararilor Street | 200570 Craiova, Dolj, Romania | 0723.377.426, 0743.377.426