

UNIVERZITA PARDUBICE

Fakulta elektrotechniky a informatiky

Potenciometrická měření chemických roztoků

Vojtěch Šmejda

Bakalářská práce

2010

Univerzita Pardubice  
Fakulta elektrotechniky a informatiky  
Akademický rok: 2009/2010

## ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Vojtěch ŠMEJDA**  
Osobní číslo: **I07471**  
Studijní program: **B2612 Elektrotechnika a informatika**  
Studijní obor: **Komunikační a mikroprocesorová technika**  
Název tématu: **Potenciometrická měření chemických roztoků**  
Zadávací katedra: **Katedra elektrotechniky**

### Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

Prostudujte literaturu týkající se měření roztoků potenciometrickými metodami a charakterizujte oblasti praktického využití. Vypracujte na základě nabídek firem přehled na trhu dostupných pH-metrů a popište jejich základní parametry. Prostudujte manuál pH-metru pH 03 a změřte základní charakteristiky čidla HC 103. Proveďte experimentální měření pH s různými roztoky kyselin a zásad. Vypracujte návod laboratorní úlohy s použitím pH-metru pH 03.

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná/elektronická**

Seznam odborné literatury:

**Bates Roger G.: Determination of pH. John Wiley & Sons, 1973.**

**Čihalík J., Dvořák J., Suk V.: Příručka měření pH. SNTK Praha, 1975.**

**Váňa J.: Analyzátory plynů a kapalin. SNTL Praha, 1984.**

**Automatizační přístroje ZPA Nová Paka. OTS ZPA Trutnov, 1982.**

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Miroslav Friebert, Dr.**

Datum zadání bakalářské práce: **15. ledna 2010**

Termín odevzdání bakalářské práce: **14. května 2010**



prof. Ing. Simeon Karamazov, Dr.  
děkan



Ing. Zdeněk Němec, Ph.D.  
vedoucí katedry

## **Prohlášení autora**

Prohlašuji, že jsem tuto práci vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Souhlasím s prezenčním zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně.

V Pardubicích dne 15. 5. 2010

Vojtěch Šmejda

## **Poděkování**

Rád bych poděkoval vedoucímu bakalářské práce, Ing. Miroslavu Fribertovi, Dr., za odborné vedení v celém průběhu práce. Dále bych chtěl také poděkovat Ing. Pavlu Rozsivalovi a Ing. Martinovi Bartošovi, Dr., za rady, připomínky a návrhy k laboratorním měřením.

## **Anotace**

Tato bakalářská práce se zabývá problematikou měření pH chemických roztoků pomocí potenciometrické metody. Popisuje metodiku určení pH a dále elektrody používané k měření chemických roztoků. Praktická část reprezentuje měření základních parametrů elektrody HC 03 a kalibraci pH metru pH 03. V závěru praktické části je realizován návrh laboratorní úlohy, která je zaměřena na potenciometrickou titraci.

## **Klíčová slova**

vodíkový exponent pH, potenciometrie, elektroda, titrace

## **Title**

Potentiometric measurement of chemical solutions

## **Annotation**

This thesis deals with measurement of pH chemical solutions using potentiometric method. It describes the methodology of determining pH and electrodes used in measurement of chemical solutions. The practical part of this work represents the processing basic parameter HC O3 electrode and the calibration of pH meter pH 03. In the end of the practical part is realized design laboratory task aimed at potentiometric titration..

## **Keywords**

hydrogen exponent pH, potentiometer, electrode, titration

## Obsah

<b>Seznam zkratk</b> .....	<b>8</b>
<b>Seznam obrázků</b> .....	<b>9</b>
<b>Seznam tabulek</b> .....	<b>9</b>
<b>1 Úvod</b> .....	<b>10</b>
<b>2 Teoretická část</b> .....	<b>11</b>
2.1 Určení pH .....	11
2.1.1 výpočet pH vodných roztoků.....	11
2.1.2 určení pH u kyselin a zásad .....	11
2.2 Potenciometrie .....	12
2.3 Typy elektrod pro měření pH .....	13
2.3.1 Měřicí elektrody I. druhu.....	14
2.3.2 Elektrody II. druhu .....	16
2.3.3 Skleněná elektroda.....	18
2.3.4 Elektrody oxidačně-redukční.....	20
2.4 Potenciometrická titrace .....	21
<b>3 Praktická část</b> .....	<b>22</b>
3.1 Popis pracovní elektrody „HC 103“ .....	22
3.2 Popis pracovního pH metru „PH 03“ .....	23
3.3 Kalibrace pH metru .....	24
3.4 Měření a výpočet citlivosti elektrody .....	25
3.5 Měření statické charakteristiky.....	26
3.6 Určení chyby elektrody .....	28
3.7 Měření dynamické charakteristiky elektrody .....	30
3.8 Návrh laboratorní úlohy.....	32
<b>4 Závěr</b> .....	<b>34</b>
<b>Použitá literatura</b> .....	<b>35</b>

## Seznam zkratek

EMN	Výsledné napětí článků
HA	Obecná kyselina
BOH	Obecná zásada
Ag	Stříbro (argentum)
AgCl	Chlorid stříbrný
Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Chlorid rtuťný
Q	Chinon
H <sub>2</sub> Q	Hydrochinon
ΔpH	Absolutní chyba pH
δpH	Relativní chyba pH
NaOH	Hydroxid sodný
HCl	Kyselina chlorovodíková



## Seznam obrázků

Obr. 1 - Rozdělení pH elektrod .....	13
Obr. 2 - Provedení vodíkové elektrody .....	14
Obr. 3 - Provedení argentchloridové elektrody .....	16
Obr. 4 - Provedení kalomelové elektrody.....	17
Obr. 5 - Provedení skleněné elektrody .....	19
Obr. 6 - Znázornění titrační křivky.....	21
Obr. 7 - Panel laboratorního pH metru .....	23
Obr. 8 - Graf pro určení citlivosti .....	25
Obr. 9 - Graf statické charakteristiky bez kalibrace pH metru .....	26
Obr. 10 - Graf statické charakteristiky s kalibrací pH metru.....	27
Obr. 11 - Graf chyby elektrody bez kalibrace pH metru .....	28
Obr. 12 - Graf chyby elektrody s kalibrací pH metru.....	29
Obr. 13 - Použití filtru v programu.....	30
Obr. 14 - Graf dynamické charakteristiky elektrody .....	31
Obr. 15 - Znázornění časové konstanty .....	31

## Seznam tabulek

Tab. 1 - Parametry laboratorní elektrody.....	22
Tab. 2 - Naměřené hodnoty pro výpočet citlivosti .....	25
Tab. 3 - Hodnoty statické charakteristiky bez kalibrace pH metru .....	26
Tab. 4 - Hodnoty statické charakteristiky s kalibrací pH metru .....	27
Tab. 5 - Hodnoty chyby elektrody bez kalibrace pH metru .....	28
Tab. 6 - Hodnoty chyby elektrody s kalibrací pH metru .....	29

# 1 Úvod

Tato bakalářská práce pojednává zejména o potenciometrických metodách měření (vodíkového exponentu) pH. V teoretické části je popsáno co to je pH a jeho výpočet zejména pro vodné roztoky. Veličina pH je velmi důležitá k určení kyselosti a zásaditosti neboli alkality látek. Kyselost a zásaditost roztoků je fyzikální vlastnost, která chemiky zajímala již v nejstarších dobách. V historii se problematikou kyselosti a zásaditosti zabývaly takové osobnosti, jako jsou například H. Davy, A.T. Dulong, M. Farady a další [1]. Tuto problematiku nejpřesněji popsal autor I. N. Bronsteda.

Jsou známé tři základní oblasti hodnot veličiny pH: kyselá (žaludeční šťávy s pH 2; coca-cola s pH 2,5; kyselý dešť s pH < 5,6), neutrální (mléko s pH 6,5; čistá voda s pH 7; krev s pH 7,34 – 7,45) a zásaditá (čpavek pro domácí použití s pH 11,5; hašené vápno s pH 12,5). Všechny tyto hodnoty je potřebné nějakým způsobem měřit. Indikovat hodnoty pH můžeme například indikačními papírky, které jsou však pouze orientační. Přesnějším způsobem je odečítání hodnoty na displejích elektronických přístrojů.

V teoretické části práce je popsán princip potenciometrie, jakožto metody přesného stanovení hodnoty pH. Jedná se v podstatě o stanovení napětí elektrochemických článků, pH elektrod. Základem výpočtu napětí článku je Nernstova rovnice, která pochází z konce devatenáctého století. Dále jsou popsány elektrody, které se používají často v běžných laboratořích. Podrobněji je popsána vodíková elektroda, která je základní a disponuje různými vlastnostmi. Nakonec jsou popsány vlastnosti dnes nejpoužívanější skleněné elektrody.

V praktické části je popsána konkrétní kombinovaná skleněná elektroda a přístroj pH metru. Další kapitola popisuje kalibraci pH metru doporučenými pufrů. Navazuje oddíl popisující čtyři základní parametry konkrétní kombinované elektrody. Prvním parametrem jsou statické charakteristiky elektrody měřené s kalibrací a bez kalibrace pH metru. Druhým parametrem je citlivost a třetím parametrem je chyba měření. Čtvrtý parametr je dynamická charakteristika, tedy časový průběh ustálení hodnoty pH. V závěru praktické části je proveden návrh laboratorní úlohy potenciometrické titrace, která popisuje praktický postup zjištění množství kyseliny chlorovodíkové obsažené v roztoku ze spotřeby hydroxidu sodného.

## 2 Teoretická část

### 2.1 Určení pH

#### 2.1.1 Výpočet pH vodných roztoků

Hodnota pH (potential of hydrogen) je vyjádřena záporným dekadickým logaritmem koncentrace vodíkových kationtů ve vodném roztoku.

$$\text{pH} = -\log c_{\text{H}^+} \quad (1.1)$$

Je známo, že i čistá voda vykazuje jistou elektrickou vodivost [6]. Obsahuje tedy nabitě částice (kationty, anionty). Následující rovnice popisuje disociaci, neboli rozpad  $\text{H}_2\text{O}$  (vody) na  $\text{H}^+$  (vodíkový kationt) a  $\text{OH}^-$  (hydroxylový aniont).



Z následující disociační rovnice vody můžeme určit disociační konstantu, která popisuje předešlý rovnovážný děj.

$$K_v = [\text{H}^+].[\text{OH}^-] \quad (1.3)$$

Kde  $K_v$  je disociační konstanta a  $[\text{H}^+][\text{OH}^-]$  je iontový součinitel. Disociační konstanta vody je rovna  $10^{-14}$  při teplotě  $22^\circ\text{C}$ . Jelikož koncentrace kationtů a aniontů je stejná pak  $[\text{H}^+] = 10^{-7}$  a  $[\text{OH}^-] = 10^{-7}$ .

*Potom pH čisté vody:*

$$\text{pH} = -\log c_{\text{H}^+} = -\log[10^{-7}] = 7 \quad (1.4)$$

#### 2.1.2 Určení pH u kyselin a zásad

Dle Arrheniovy definice je kyselina HA látka, která se rozpadá na vodíkové ionty  $\text{H}^+$  a příslušné anionty  $\text{A}^-$  [2]. Kyseliny jsou látky, které jsou schopny odštěpit protony.



*Příklad disociace kyseliny chlorovodíkové:*



Zásada BOH je látka, která se štěpí na hydroxidové ionty  $\text{OH}^-$  a příslušné kationty  $\text{B}^+$ . Jedná se o látku schopnou vázat protony.



*Příklad disociace hydroxidu sodného:*



## 2.2 Potenciometrie

Potenciometrie je metoda založená na měření elektromotorického napětí galvanického článku, ze kterého se dále určuje hodnota pH. Sleduje se závislost napětí na koncentraci (aktivitě) iontů roztoku. Galvanický článek se skládá z elektrody měrné, jejíž potenciál závisí na aktivitě iontů v roztoku a elektrody referenční, která musí mít konstantní potenciál. Metoda je založena na vytváření rozdílů potenciálu mezi kovem a roztokem nebo mezi dvěma roztoky. Pokud je aktivita stanovena přímo z hodnoty měřeného elektromotorického napětí, jedná se o takzvanou přímou metodu (zejména pro měření pH roztoků). V praxi se setkáváme s využitím potenciometrie poté, co byla zveřejněna Nernstova rovnice, která popisuje vztah mezi potenciálem kovové elektrody a koncentrací iontů v roztoku (1889). Jedná se o definici „rozpuštěcího tlaku“, u elektrod z ušlechtilých kovů. U tohoto typu elektrod se kationty z roztoků usazují na krystalovou mřížku kovové elektrody, kde vznikne kladný náboj.

Podle Nernstovy rovnice je potenciál elektrod úměrný rozpouštěcímu tlaku  $P$  a nepřímo úměrný osmotickému tlaku  $p$ .

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{P}{p} \quad (2.1)$$

kde  $R$  je plynová konstanta ( $R = 8,31439 \text{ joule.grad}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ),  $T$  je absolutní teplota a  $F$  vyjadřuje Faradayovu konstantu ( $F = 96493 \text{ coulomb.mol}^{-1}$ ).

Pokud osmotický tlak iontů  $p$  rozepíšeme pomocí vzorce ( $p = k \cdot c$ ), rozpouštěcí tlak  $P$  přejde do konstanty  $E^{\circ}$ , která vyjadřuje standardní potenciál elektrody. Dostaneme rovnici pro výpočet elektrodového potenciálu kovové elektrody.

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln c_{Me^{n+}} \quad (2.2)$$

kde  $E^{\circ}$  je standardní elektrodový potenciál a  $c_{Me^{n+}}$  vyjadřuje koncentraci iontů v roztoku. Jelikož vyjádření koncentrace je možné pouze pro roztoky ideální (nekonečně zředěné), používá se vyjádření pomocí aktivity iontů. Vzájemný vztah mezi aktivitou a koncentrací vyjadřuje aktivitní koeficient  $f_i$ . Obecně platí  $a_i = c_i \cdot f_i$ .

Výsledné napětí článků je dáno rozdílem potenciálů měrné a srovnávací elektrody.

$$EMN = E_{\text{měrná}} - E_{\text{referenční}} \quad (2.3)$$

## 2.3 Typy elektrod pro měření pH

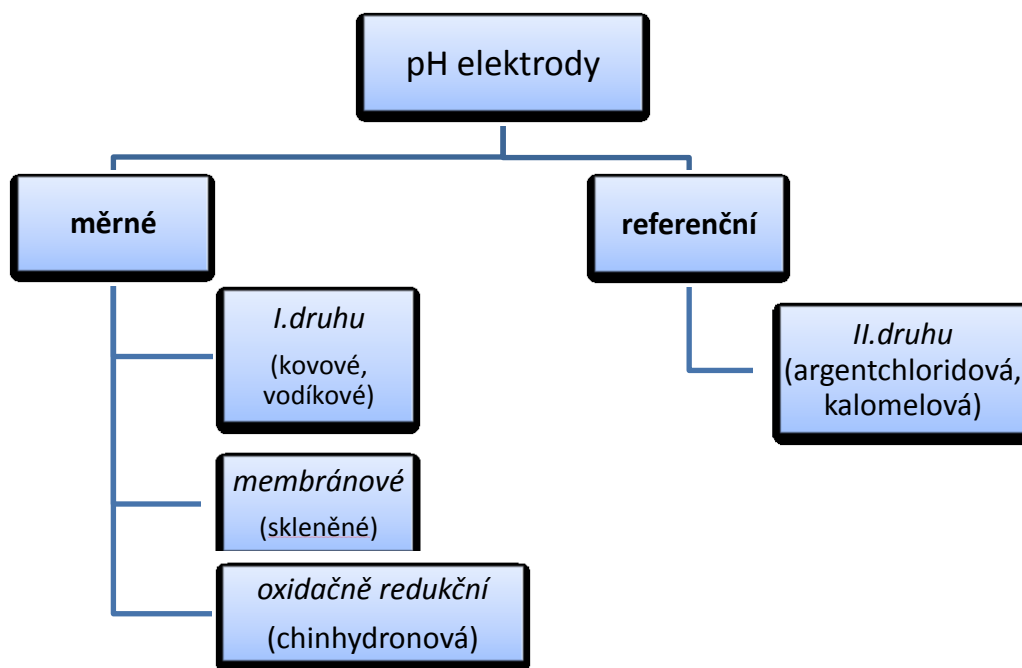
### Požadavky na měrné elektrody

Všechny měrné elektrody musí splňovat následující požadavky:

- Lineární „elektrodová funkce“ (lineární závislost E na pH se směrnici  $\frac{dE}{dpH}$ ).
- Měla by vykazovat stabilní potenciál.
- Nezanedbatelným požadavkem je i mechanická odolnost.
- Použitelnost pro přímé měření v celé škále pH.
- Spolehlivost spoje s pH metrem.

### Požadavky na referenční elektrody

Jako referenční elektrody se používají zejména argentchloridová a kalomelová. Pro exaktní fyzikální měření je důležitá vodíková elektroda, jejíž potenciál je konvečně pokládán za nulový při  $c_{H^+} = 1$ . Referenční elektrody by měly vykazovat dostatečně stabilní a dobře definovatelný potenciál v určovaných roztocích.



Obr. 1 - Rozdělení pH elektrod

### 2.3.1 Měřicí elektrody I. druhu

#### Vodíková elektroda

Je to jedna z nejstarších indikačních elektrod používaných i při neutralizační titraci [2]. Dnes se vodíkové elektrody používají především pro teoretické výzkumy v případech, kde se požaduje vysoká přesnost. Vodíková elektroda je realizována kovem (obvykle platinová čerň). V roztoku nasyceném vodíkem urychluje reakci, která štěpí molekulární vodík na atomární. Následující disociační rovnice popisuje rozpad molekulového vodíku na dva vodíkové kationty a na dva elektrony.

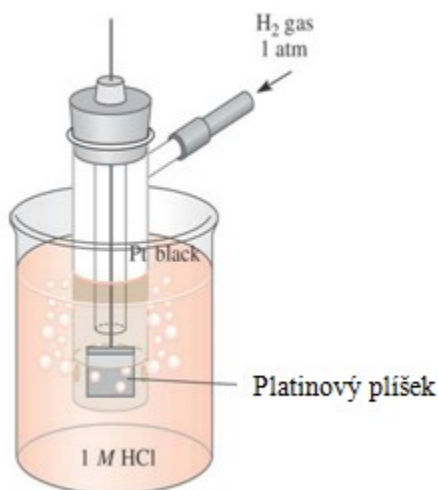


Potenciál vodíkové elektrody plyne ze známé Nernstovy rovnice. Elektroda je sycena plynným vodíkem pod atmosférickým tlakem 101 325 Pascalů, čímž vychází relativní tlak jednotkový [2]. Pak je redukční potenciál  $E^\circ$  z definice roven nule.

$$E = \frac{RT}{F} \cdot \ln c_{\text{H}_3\text{O}^+} \quad (2.5)$$

Po převedení přirozeného logaritmu na dekadický a vyjádření pro teplotu 25°C dostaneme rovnici 2.6.

$$E = \frac{2,303RT}{F} \cdot \log a_{\text{H}_3\text{O}^+} = \frac{-2,303RT}{F} \cdot \text{pH} = -0,0592 \cdot \text{pH} \Rightarrow \text{pH} = \frac{E}{0,0592} \quad (2.6)$$



Obr. 2 - Provedení vodíkové elektrody

## **Kovové elektrody**

Jedná se o elektrody, které jsou jednoduché a vykazují velikou mechanickou odolnost. U těchto elektrod se potenciál mění s aktivitou „oxoniových iontů“ obsažených v měřeném roztoku. Kovové elektrody se zhotovují z ušlechtilých kovů, které vykazují malou rozpustitelnost v roztocích kyselých a zásaditých.

## **Antimonové elektrody**

Antimonová elektroda se vyrábí buď přímo z antimonové tyčinky, nebo z platiny či jiného kovu, na který je elektrolyticky nanesena vrstva antimonu [7]. Nejdůležitější (aktivní) látkou je oxid antimonový.

Jelikož na elektrodě vzniká při častém měření vrstva oxidů antimonu, která zadržuje měřenou kapalinu ve svých pórech, musí se elektroda občas čistit jemným smirkovým papírem. Elektroda se uchovává v roztocích se stejným pH jako v roztocích na které se bude požívat (například pufry). Tato elektroda je citlivá na oxidačně redukční látky, tedy v takových to roztocích se nepoužívá. Výhodou je měření v široké škále pH a to od 2 do 12 pH. Nejpřesnější výsledky vykazuje při měření pH 3 až 11. Používá se zejména pro měření v roztocích s přítomností fluorových iontů, kde je nenahraditelná.

## **Amalgámové elektrody**

Amalgámové elektrody jsou složeny z amalgámu kovu slitin (kovů a rtuti) [12]. Hlavní výhoda amalgámových elektrod spočívá v jejich využití převážně v zásaditých (alkalických) roztocích. Další pozitivní vlastností je rychlejší ustálení potenciálu než u čistě kovových elektrod. Toto složení elektrod se uplatnilo i v jiných oblastech, například v takzvaném „Westonově normálním článku“. Jedná se o galvanický článek (kde záporná elektroda je právě z amalgámu), jehož elektromotorické napětí se s časem mění velmi málo.

### 2.3.2 Elektrody II. druhu

Tyto elektrody jsou tvořeny kovem pokrytým jeho málo rozpustnou solí, ponořeným do roztoku, který obsahuje stejný aniont jako tato sůl [7]. Například u elektrody argentschloridové se jedná o vytvoření vrstvy AgCl na povrchu stříbrné elektrody, která je málo rozpustná. Elektrody II. druhu mají stálý a dobře reprodukovatelný potenciál a proto se používají jako srovnávací.

#### Elektroda argentschloridová

V základní formě je elektroda provedena stříbrným drátkem potaženým vrstvičkou AgCl (chlorid stříbrný), který se ponořuje do roztoku  $\text{Cl}^-$  iontů (nejčastěji KCl chlorid draselný). Názorné provedení zobrazuje obrázek 2.4.

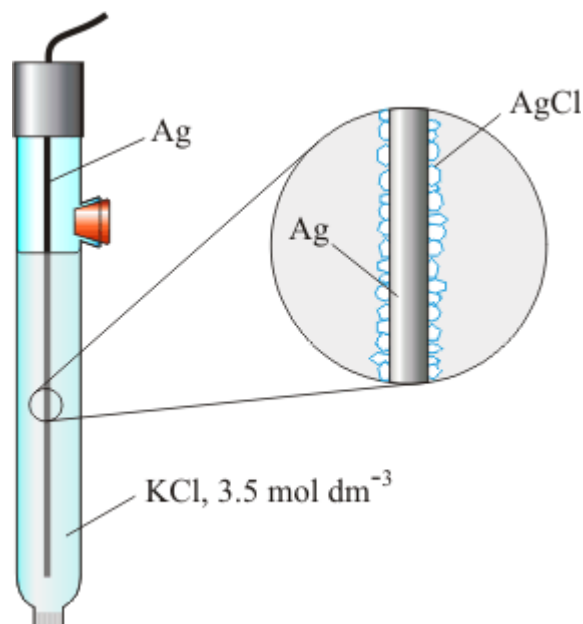
Disociaci chloridu stříbrného popisuje následující rovnice.



Výpočet elektrodového potenciálu pro teplotu  $25^\circ\text{C}$  ( $E^\circ = 0,2223 \text{ V}$ ).

$$E = 0,2223 - 0,5916 \cdot \log c_{\text{Cl}^-} \quad (2.8)$$

Výhodou argentschloridové elektrody je použitelnost do teplot přibližně  $105^\circ\text{C}$  [2]. Nevýhodou je její používání v kyselých prostředích, kde reaguje s rozpuštěným kyslíkem, což způsobuje změnu potenciálu až o  $\pm 1,5 \text{ mV}$ .



Obr. 3 - Provedení argentschloridové elektrody



## Kalomelová elektroda

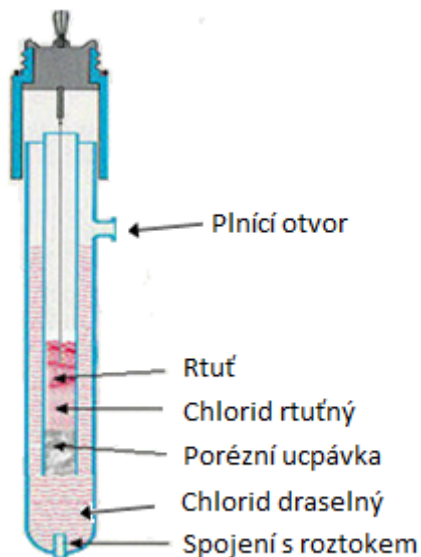
Kalomelová elektroda vykazuje stálý potenciál, který se mění v jednotkách desetín milivoltu [3]. Aby elektroda opravdu vykazovala konstantní potenciál, tak měřený roztok nesmí nepronikat do elektrody, ale naopak vnitřní roztok KCl má tendenci z elektrody difundovat do okolí (musí se průběžně doplňovat). K určení potenciálu se používá platinový drátek ponořený do rtuti, který ale nesmí být v kontaktu s chloridem draselným. Toto oddělení je realizované porézni ucpávkou, které je znázorněno na obr. 4. Elektrodu lze použít do teploty 80°C. Po překročení povolené teploty dochází k rozkladu kalomelu [2]. Jedná se o elektrodu, jejíž účinná látka je rtuť a kalomel ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  což je chlorid rtuťný) obsažené v roztoku (KCl).

Disociaci chloridu rtuťného popisuje následující rovnice.



Elektrodový potenciál při teplotě 25°C ( $E^\circ = 0,2700 \text{ V}$ ).

$$E = 0,2700 - 0,5916 \cdot \log c_{\text{Cl}^-} \quad (2.10)$$



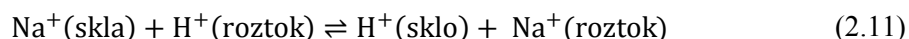
Obr. 4 - Provedení kalomelové elektrody

### 2.3.3 Skleněná elektroda

Jedná se o typ membránové elektrody, které jsou v praxi nejvíce používány (zejména skleněné) [3]. Hlavní součást elektrody tvoří membrána, na které vzniká potenciál úměrný aktivitě určovaného iontů. Pokud membrána selektivně propouští pouze některé ionty, vzniká membránový potenciál (Donnanův potenciál). Membrány jsou realizovány málo rozpustnými látkami (sklo), které se snadno udržují v čistotě. Tyto elektrody poskytují dobře reprodukovatelné výsledky.

Pro charakterizování potenciálu skleněných elektrod jsou zásadní děje výměnné a difúzní [2]. Vlastní elektroda je tvořena tenkostěnnou trubicí ze speciálního materiálu a to křemičitá, nebo chalkogenidová skla. Hlavní část této elektrody je takzvaná membrána, která se vyrábí ze sodno-vápenatého skla. Nejčastěji se v praxi setkáme s kombinovanou skleněnou elektrodou. Tyto elektrody obsahují referentní elektrodu chlorido-stříbrnou, která je ponořena do pufru s obsahem  $\text{Cl}^-$ . Skleněné elektrody by se vždy měly skladovat v roztoku iontů, na které jsou selektivní (nemělo by docházet k vysychání).

Potenciál elektrody vzniká na základě výměny vodíkových iontů obsažených v roztoku a sodíkových iontů obsažených na povrchu skla. Před ponořením do měřeného roztoku je zapotřebí vytvořit vrstvičku křemičitého gelu. Vrstvička křemičitého gelu se vytváří máčením v destilované vodě. Samotná membrána pak působí jako výměník iontů mezi vodíkovými a sodíkovými. Tuto závislost popisuje následující rovnice.



Pro určení elektrodového potenciálu vycházíme opět z Nernstovy rovnice ( $E^0$  zastupuje konstanta  $K$ , která je závislá na složení daného skla, způsobu výroby a vnitřní náplni elektrody).

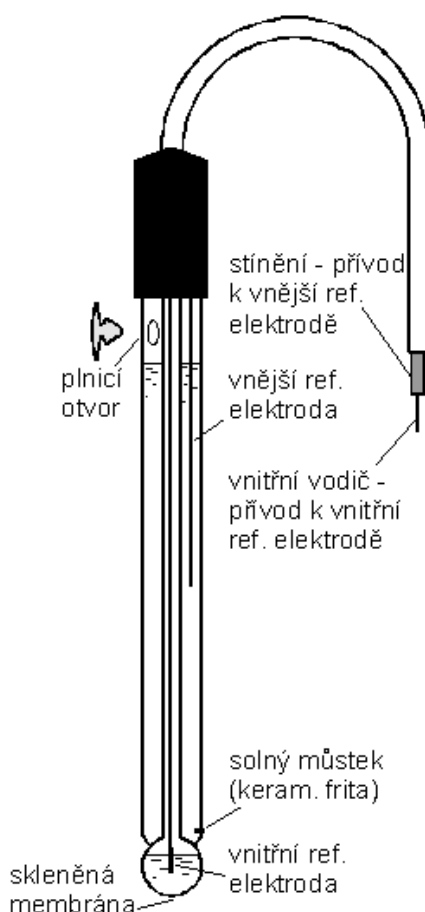
$$E = K + \frac{RT}{F} \cdot \ln c_{\text{H}^+} = K - 2,303 \frac{RT}{F} \cdot \text{pH} \quad (2.12)$$

## Chyby skleněných elektrod

Tzv. kyselá chyba skleněné elektrody: vzniká nasycením skla protony sodíku, což má za následek naměření vyšší hodnoty pH než je tomu ve skutečnosti. Tato chyba je negativní, tudíž se musí odečítat od naměřené hodnoty [2].

Alkalická chyba skleněné elektrody: je způsobena nedokonalou selektivitou skla. V alkalických roztocích je koncentrace vodíkových iontu příliš nízká a začnou se tudíž uplatňovat sodíkové ionty. Tato chyba je závislá na typu a hlavně materiálu membrány. Jedná se o chybu pozitivní, přičítá se k naměřené hodnotě.

Asymetrický potenciál je nedílnou součástí každého měření u skleněných elektrod. Projevuje se hodnotou řádu jednotek milivoltu naměřenou v případech, kdy pH měřeného roztoku je shodné s roztokem uvnitř elektrody. Pokud mají tyto roztoky shodné pH, měl by být asymetrický potenciál nulový, tudíž naměřené napětí také nulové. Je empiricky odzkoušené, že i v případě dvou totožných roztoků se asymetrický potenciál vytvoří.



Obr. 5 - Provedení skleněné elektrody

### 2.3.4 Elektrody oxidačně-redukční

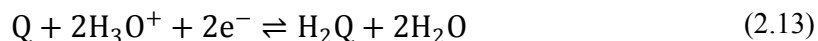
Jsou tvořeny ušlechtilými kovy, jakož jsou stříbro a platina ponořené do roztoku, který obsahuje oxidovanou i redukovanou formu redoxního systému.

#### Chinhydronová elektroda

Tato elektroda je jediným představitelem této skupiny, která je prakticky použitelná pro měření pH [1]. Největší výhodou je zejména rychlost ustálení potenciálu a lineární závislost potenciálu na pH.

Elektroda je realizována platinovým drátkem, který je ponořen do roztoku nasyceného chinhydronem (jedná se o směs chinonu a hydrochinonu, což je slabá kyselina). Použitelnost je ale omezená jen pro měření v kyselých roztocích do hodnoty přibližně pH 8. Při měření roztoků s větším pH než 8,5 dochází k disociaci hydrochinonu a následnou oxidací vzdušným kyslíkem. V roztoku, který obsahuje málo rozpustný chinhydron (0,32 g na 100 ml a při teplotě 20°C) jsou patrné redoxní děje, což popisuje rovnice (2.13).

Popis redoxní rovnice: Chinon, který přijímá dva elektrony, se redukuje na hydrochinon. Naopak hydrochinon je oxidován na chinon (jelikož bude ztrácet dva elektrony). Q značí chinon, H<sub>2</sub>Q hydrochinon.

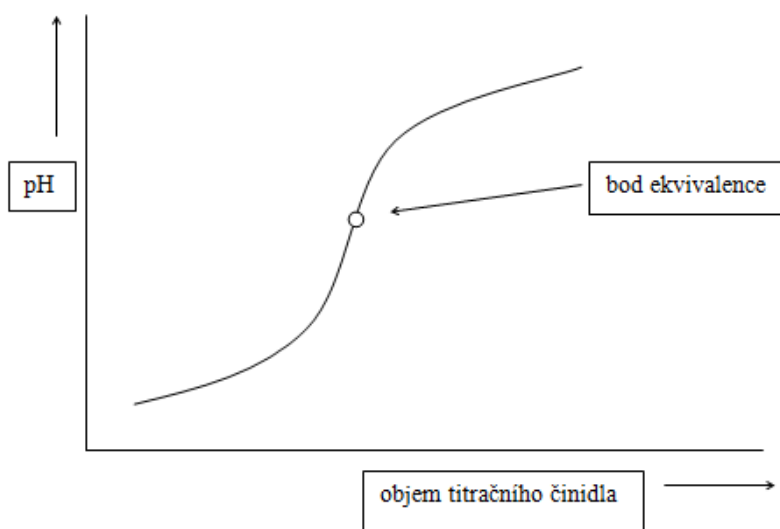


Pokud elektrodu používáme v kyselých a neutrálních roztocích, pro které je určena. Dostaneme následující zjednodušený tvar.

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \cdot \ln c_{H_3O^+} = E^0 + 0,5916 \log c_{H_3O^+} \quad (2.14)$$

## 2.4 Potenciometrická titrace

Titrace je odměrná analýza určitého roztoku titračním činidlem. Hlavním důvodem používání potenciometrické titrace je vysoká přesnost určení množství analyzované látky v roztoku. Cílem potenciometrické titrace je určení bodu ekvivalence z titrační křivky. Tzv. bod ekvivalence popisuje skončení reakce mezi kyselinou a zásadou. Z největší změny hodnoty pH (bod s největší strmostí) a ze spotřeby odměrného činidla neboli titru, se určí množství látky v daném roztoku.



Obr. 6 - Znázornění titrační křivky

Při titrování například roztoku kyseliny šťavelové budeme přidávat odměrné činidlo (hydroxid sodný) po 10 až 50  $\mu\text{l}$ . Z důvodu potřeby velkého počtu vzorků nutných ke stanovení přesné titrační křivky se tyto metody automatizují. Rozeznáváme dvě základní podoby automatických titrátorů. První je titrátor, který zapisuje titrační křivku na papír. U tohoto typu se přidává titrační činidlo určitou rychlostí. Rychlost otáčení kohoutu byrety zajišťuje synchronní motorek, který zároveň posouvá záznamový papír. Tento druh titrátorů musí být vybavený zapisovačem, který převádí zesílené napětí elektrody umístěné v titrační nádobce. Druhý případ je titrátor, u kterého se přidává odměrné činidlo jen do skončení reakce mezi kyselinou a zásadou, v bodě ekvivalence.

### 3 Praktická část

V této kapitole bude popsána kalibrace pH metru, provedená na pH metru 03. Další část je zaměřena na měření základních parametrů skleněné elektrody HC 103, zejména statické a dynamické charakteristiky. Závěrečnou částí je návrh laboratorní úlohy potenciometrické titrace pro laboratoře předmětu Měření neelektrických veličin.

#### 3.1 Popis pracovní elektrody „HC 103“

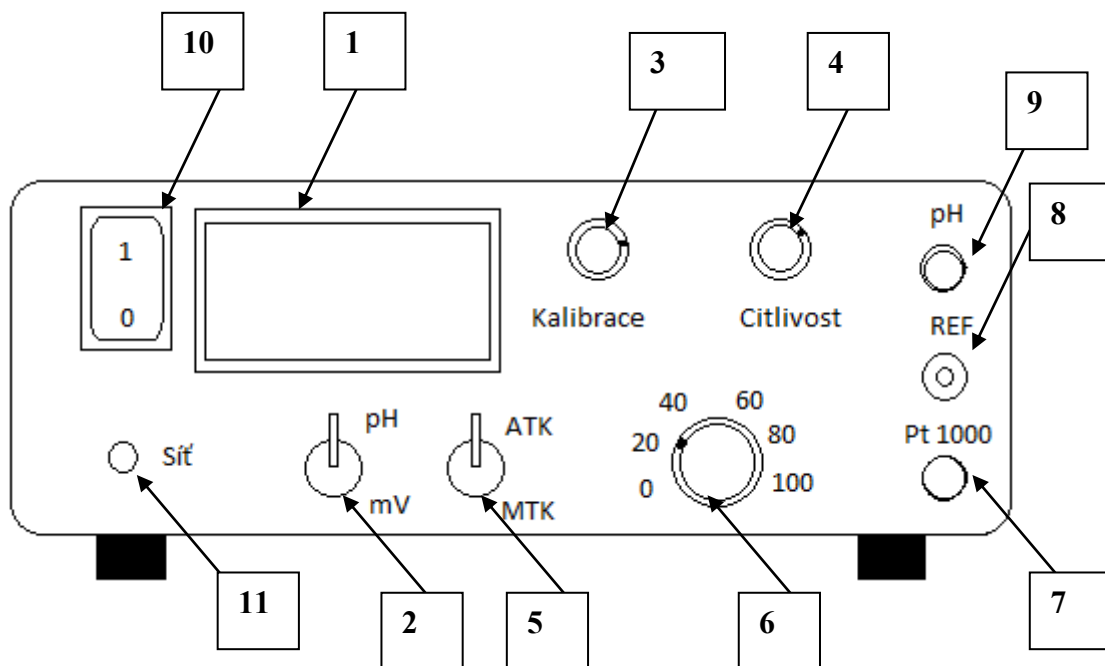
Jedná se o kombinovanou elektrodu typu HC 103, která obsluhuje skleněnou měrnou a argentchloridovou referenční elektrodu. Tato referenční elektroda je oddělena od měřeného roztoku diafragmou v podobě keramické frity. V tab. 1 jsou shrnuty základní parametry elektrody.

Tab. 1 - Parametry laboratorní elektrody

Rozsah pracovních teplot	0 až 90 0C
Rozsah pH	0 až 12
Odpor membrány	Maximálně 350 MΩ při 25 0C
Nulový bod pro kalibraci	pH = 7
Referenční elektrolyt	Roztok KCl o koncentraci 3 až 3,5 mol/l
Doba prvního namočení	Minimálně dvě hodiny

### 3.2 Popis pracovního pH metru „PH 03“

PH metr 03 je přístroj, který zajišťuje měření zásaditosti nebo kyselosti roztoků. Tento pH metr disponuje tříbodovou kalibrací a automatickou teplotní kompenzací, která zajišťuje přesná měření při různých teplotách.



Obr. 7 - Panel laboratorního pH metru

- 1.....Displej pH, mV,
- 2..... přepínač funkce, měření pH, mV,
- 3.... potenciometr KALIBRACE,
- 4.... potenciometr CITLIVOST,
- 5..... přepínač ruční, nebo automatické kompenzace,
- 6..... potenciometr nastavení teploty při ruční teplotní kalibraci,
- 7..... konektor teplotního čidla PT1000,
- 8..... svorka referenční elektrody REF,
- 9..... konektor BNC pro připojení skleněné, nebo kombinované elektrody,
- 10....síťový vypínač,
- 11....kontrolka síť.

### 3.3 Kalibrace pH metru

Pro kalibraci pH metru se používají kalibrační roztoky s definovanými hodnotami pH. Tyto látky se nazývají pufrы. Pufrы tvoří směsi slabé kyseliny a k ní konjugované zásady, například směs kyseliny octové a octanu. Hlavní vlastností je odolávání změn pH při jejich ředění, nebo při přidávání kyselin a zásad. Kalibrační pufrы se většinou dodávají přímo s pH metrem. V našem případě je to základní pufr s hodnotou pH 7 a jeden pufr pro kyselou oblast s hodnotou pH 4, druhý pro zásaditou oblast s hodnotou pH 10.

#### Postup při kalibraci pH metru 03:

- Nejdříve opláchneme měrnou sondu destilovanou vodou, jelikož byla ponořena do uchovávajícího roztoku KCl (chlorid draselný).
- Elektrodu ponoříme do kalibračního roztoku s hodnotou pH 7. Na pH metru nastavíme potenciometrem „KALIBRACE“ ve schématu číslo 3 hodnotu 7.
- Elektrodu opět opláchneme.
- Pro měření roztoků o velikosti pH menší než 7 se musí provést kalibrace v kyselé oblasti. Tato kalibrace se provede ponořením elektrody do kalibračního pufru o hodnotě pH 4 a potenciometrem „CITLIVOST“ nastavíme na displeji hodnotu 4.
- Elektrodu opět opláchneme.
- Pokud budeme provádět měření roztoků s pH větším než je hodnota 7 musíme provést kalibraci pro zásaditou oblast. Kalibraci uskutečníme ponořením elektrody do kalibračního pufru s hodnotou pH 10 a potenciometrem „CITLIVOST“ nastavíme na displeji požadovanou hodnotu 10.
- Tímto je pH metr zkalibrovaný a připraven na měření.



### 3.4 Měření a výpočet citlivosti elektrody

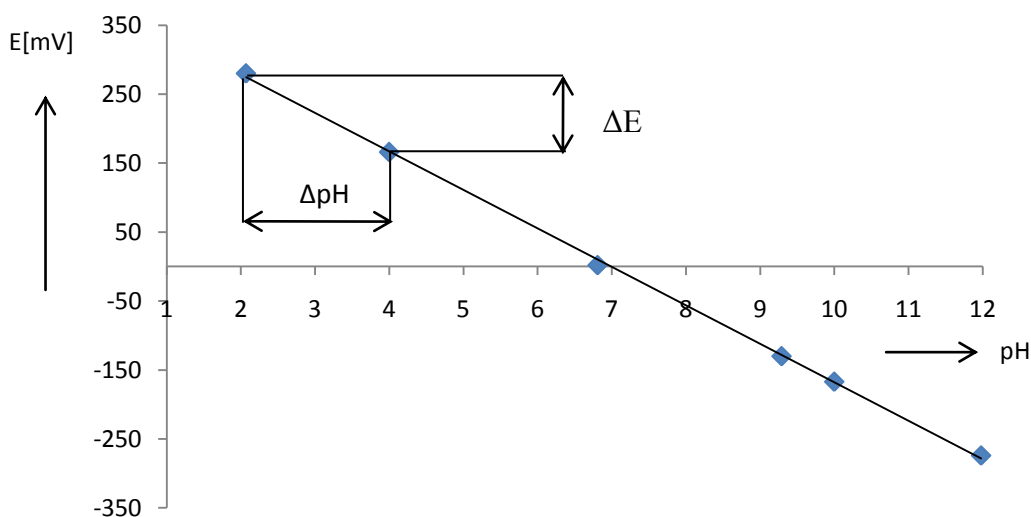
Citlivost je pro uživatele elektrod ukazatelem kvality snímače [13]. Tento parametr je velice důležitý, zejména pro použití k odhadu zbývající doby životnosti měrných elektrod. Citlivost je dána změnou potenciálu v milivoltech při změně jednotky pH. Tato citlivost by měla být co největší, výrobci udávají hodnotu přibližně 60 mV/pH. Spodní hranice správné činnosti výrobci udávají v rozmezí 48 až 52 mV/pH. Při poklesu pod tuto hodnotu je nutné elektrodu vyměnit.

Tab. 2 - Naměřené hodnoty pro výpočet citlivosti

hodnota purfu [pH]	naměřená hodnota [pH]	naměřené napětí [mV]
2	2,07	280
4,008	4	166
6,865	6,81	2
9,18	9,29	-130
10	10	-167
11,875	11,98	-274

Výpočet citlivosti:

$$C = \frac{\Delta E}{\Delta \text{pH}} = \frac{280 - 166}{3,74 - 1,82} = \frac{116}{1,92} = 60,4 \text{ mV} \quad (3.1)$$



Obr. 8 - Graf pro určení citlivosti

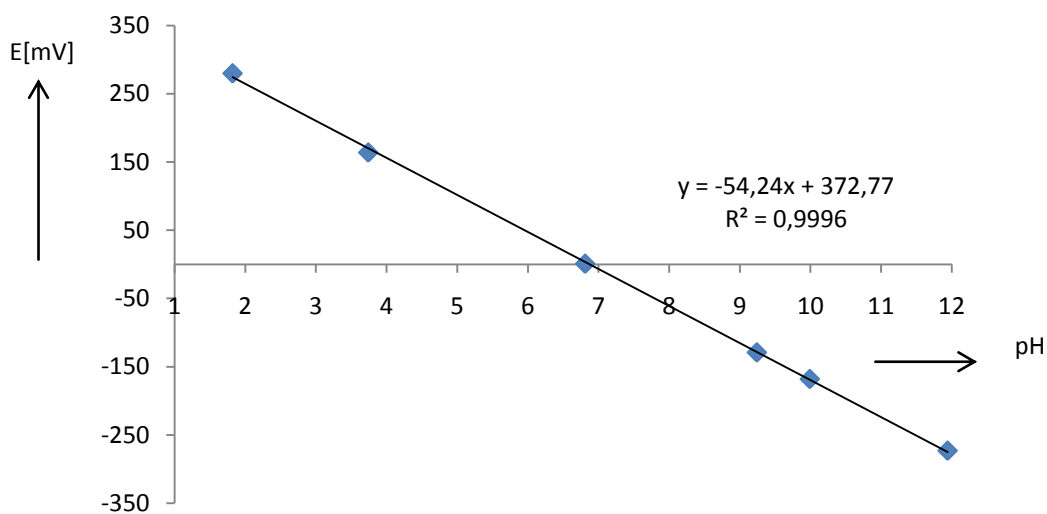
### 3.5 Měření statické charakteristiky

Statická charakteristika je závislost výstupního elektrodového napětí a měřenou hodnotou pH v ustáleném stavu. K měření statické charakteristiky elektrody je zapotřebí aspoň pěti pufrů. Pro naše účely byly použity pufrы o velikosti pH 2; 4,008; 6,865; 9,180; 10 a 11,875.

#### Měření statických charakteristik bez kalibrace pH metru

Tab. 3 – Hodnoty statické charakteristiky bez kalibrace pH metru

hodnota pufru [pH]	naměřená hodnota [pH]	naměřené napětí [mV]
2	1,82	280
4,008	3,74	164
6,865	6,81	1
9,18	9,24	-129
10	9,99	-168
11,875	11,94	-273

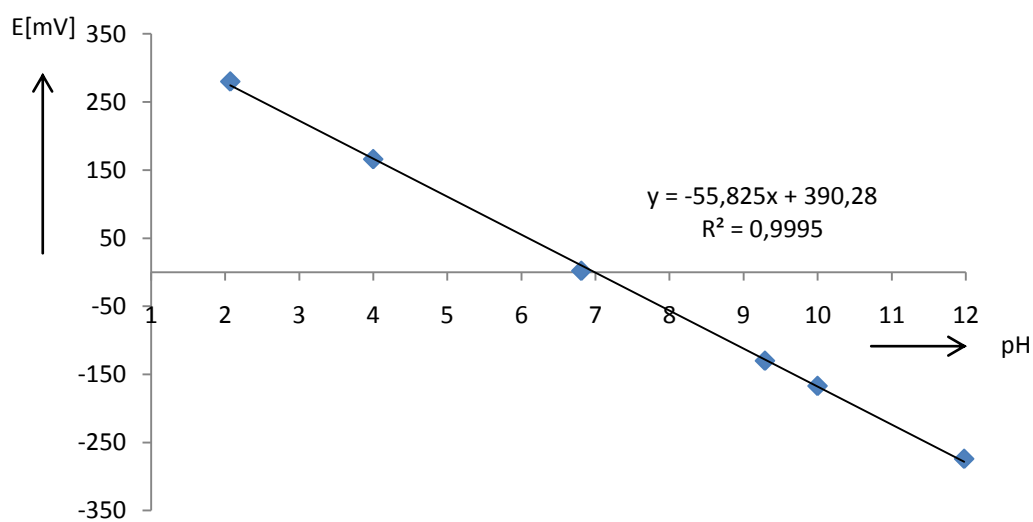


Obr. 9 - Graf statické charakteristiky bez kalibrace pH metru

## Měření statických charakteristik s kalibrací pH metru

Tab. 4 – Hodnoty statické charakteristiky s kalibrací pH metru

hodnota purfu [pH]	naměřená hodnota [pH]	naměřené napětí [mV]
2	2,07	280
4,008	4	166
6,865	6,81	2
9,18	9,29	-130
10	10	-167
11,875	11,98	-274



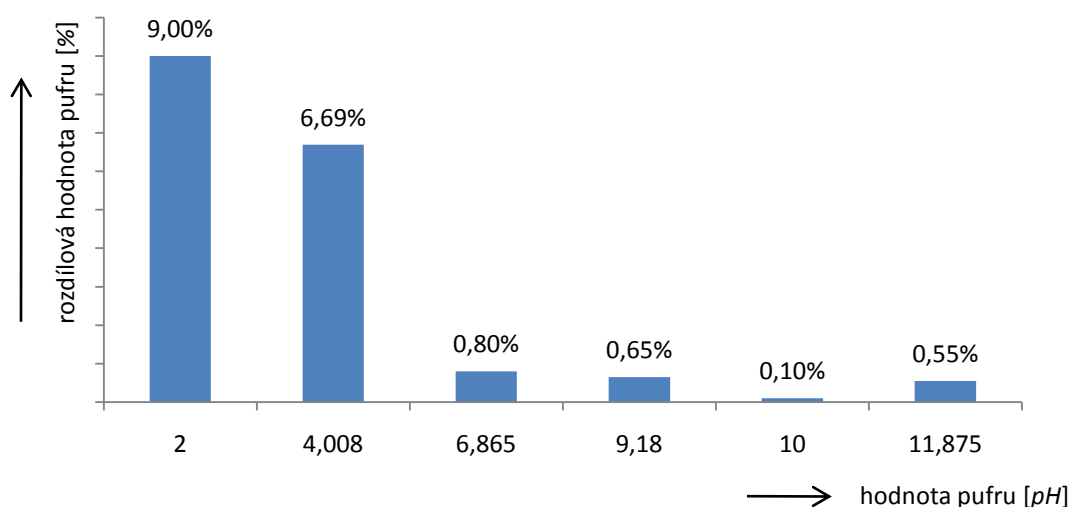
Obr. 10 - Graf statické charakteristiky s kalibrací pH metru

### 3.6 Určení chyby elektrody

Chyba elektrody vzniká dodržením předepsaných referenčních podmínek danou určitou hodnotou, nebo intervalem hodnot ovlivňujících měřenou veličinu (např. teplotou, vlhkostí, atd.). Absolutní chyba ( $\Delta\text{pH}$ ) je dána rozdílem naměřené hodnoty a hodnoty správné. Relativní chyba v procentech ( $\delta\text{pH}$ ) je definována jako podíl absolutní chyby a správné hodnoty násobený číslem 100. Z následujících měření je zřejmé, že elektroda HC 103 vykazuje chybu měření. V zásaditém a neutrálním prostředí není odchylka nijak výrazná. Naopak tomu je při měření kyselých roztoků. Takzvaná kyselá negativní chyba může být způsobena nasycením povrchu skla protony, což vede ke snížení citlivosti elektrody. Popřípadě by odchylka mohla být zapříčiněna dlouhodobějším vyschnutím elektrody. To znamená, že elektroda nebyla řádně ponořena do uchovávacího roztoku KCl.

Tab. 5 - Hodnoty chyby elektrody bez kalibrace pH metru

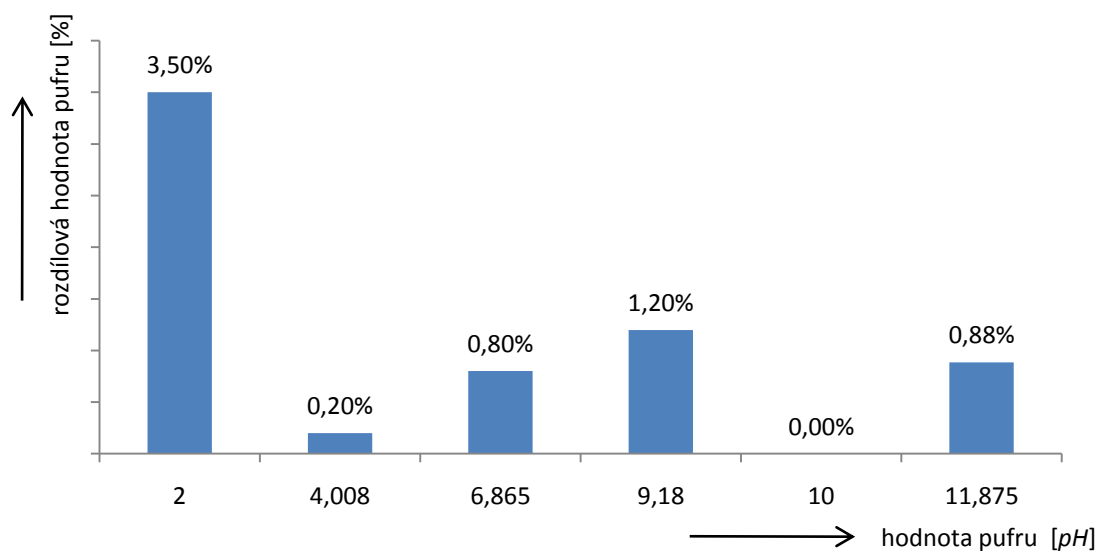
hodnota pufru [pH]	naměřená hodnota [pH]	$\Delta\text{pH}$ [mV]	$\delta\text{pH}$ [%]
2	2,07	0,18	9,00%
4,008	4	0,268	6,69%
6,865	6,81	0,055	0,80%
9,18	9,29	0,06	0,65%
10	10	0,01	0,10%
11,875	11,98	0,065	0,55%



Obr. 11 - Graf chyby elektrody bez kalibrace pH metru

**Tab. 6 - Hodnoty chyby elektrody s kalibrací pH metru**

hodnota pufru [pH]	naměřená hodnota [pH]	$\Delta\text{pH}$ [mV]	$\delta\text{pH}$ [%]
2	2,07	0,07	3,50%
4,008	4	0,008	0,20%
6,865	6,81	0,055	0,80%
9,18	9,29	0,11	1,20%
10	10	0	0,00%
11,875	11,98	0,105	0,88%

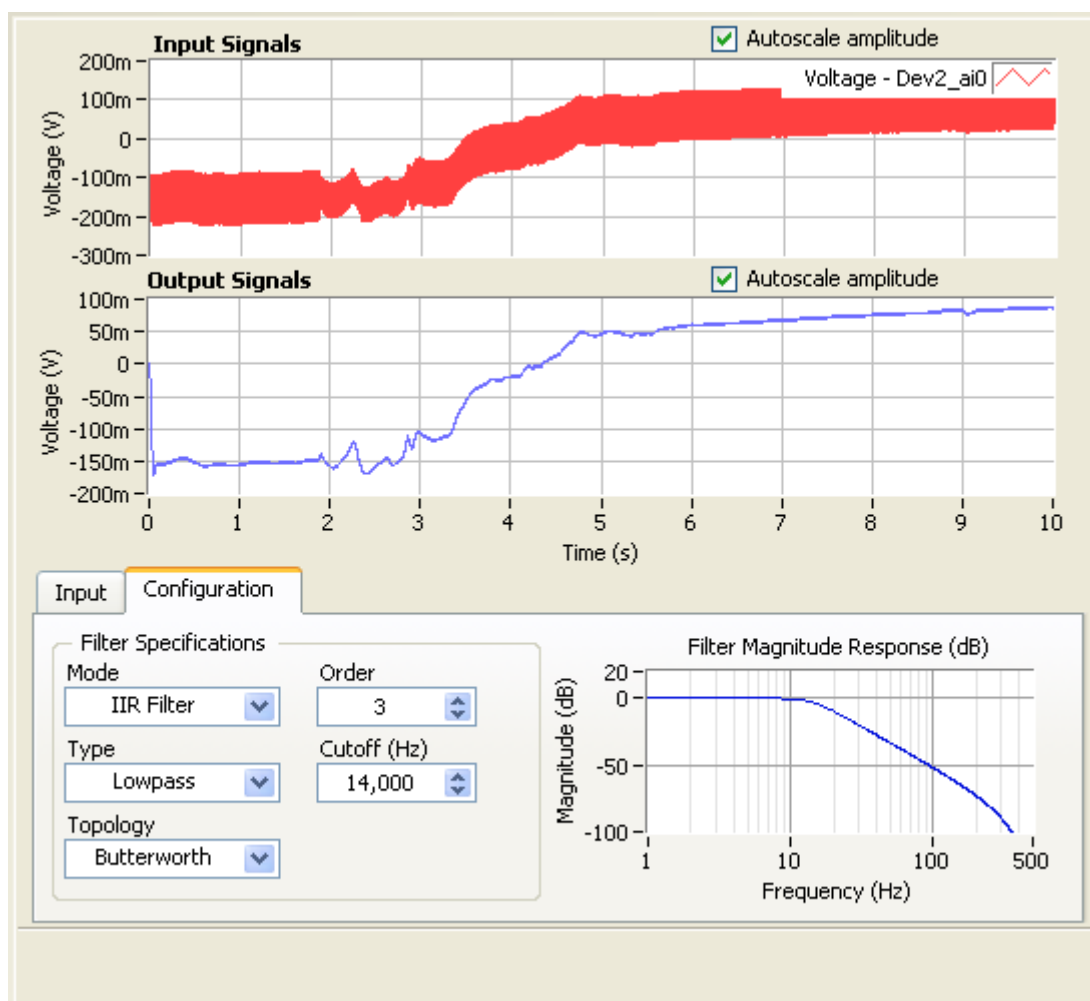


**Obr. 12 - Graf chyby elektrody s kalibrací pH metru**

### 3.7 Měření dynamické charakteristiky elektrody

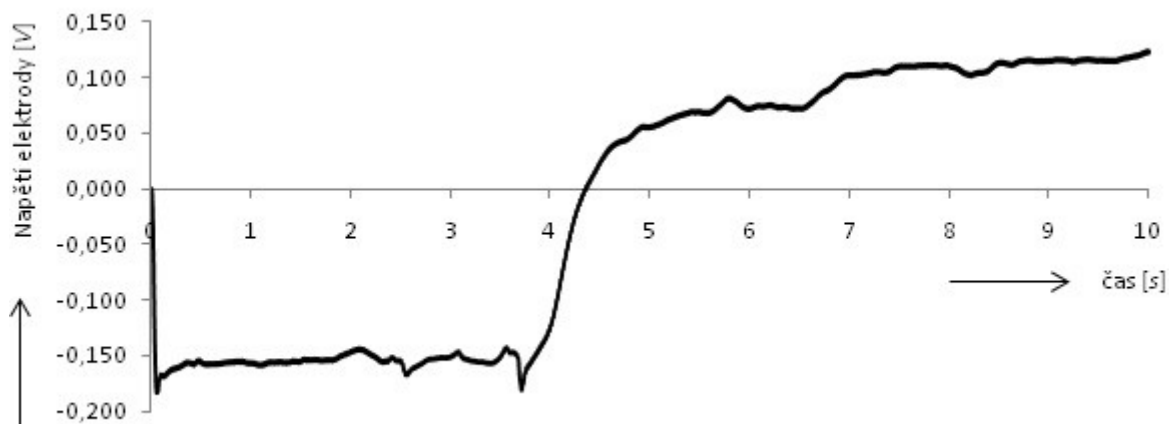
Dynamická charakteristika popisuje závislost výstupního napětí elektrody a měřené hodnoty pH při její změně v čase. Z této charakteristiky se dají určit časové konstanty  $t_{50}$ ,  $t_{95}$  a  $t_{99}$ , tedy doby, kdy hodnota výstupu dosáhne 50%, 95% a 99% ustálené hodnoty. Časové konstanty jsou veličiny charakterizující rychlost přechodového děje. Ustálená hodnota je takový stav výstupu, kdy se výstupní napětí sondy takřka nemění.

Měření bylo realizováno skokovou změnou hodnoty pH 10 na pH 4. Tato změna se na výstupu pH metru pohybuje v řádu stovek milivoltů. Aby byl děj věrně zachycen, bylo použito vzorkovací karty od firmy „Native instruments“. Použitá karta „NI USB 6251“ se propojuje s počítačem přes rozhraní USB (2.0) určená pro použití v programu „Labview“. Naměřená data byla značně zkreslena vysokými frekvencemi. Pro korekci byl použit filtr typu „Butterworth“ jakožto dolní propust', který je charakteristický plochou amplitudovou charakteristikou, tedy bez překmitů. Na obr. 13 je zobrazeno použití filtru.



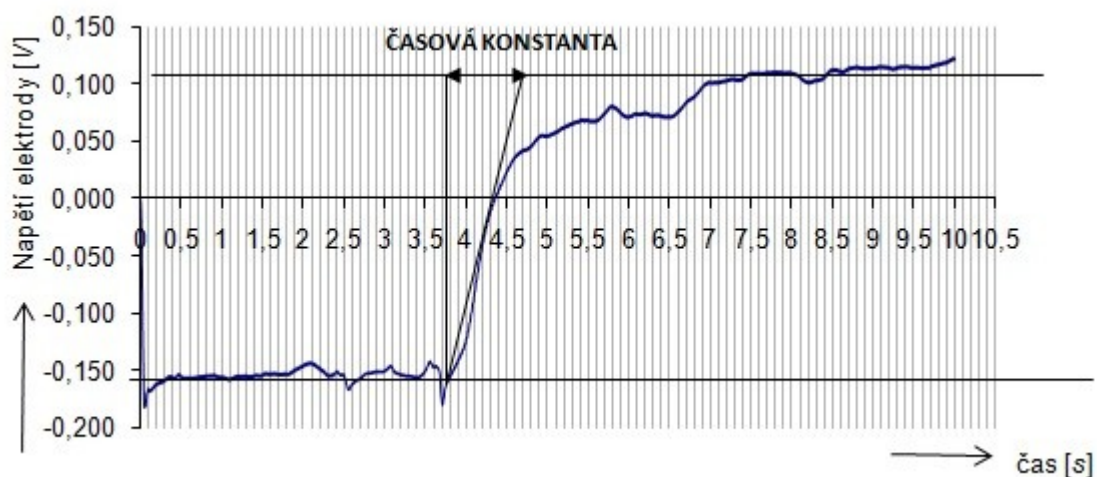
Obr. 13 - Použití filtru v programu

Data z programu „Labview“ byla exportována a následně zpracována v programu „Microsoft Excel“. Na obr. 14 je prezentována neměřená dynamická charakteristika.



Obr. 14 – Graf dynamické charakteristiky elektrody

Z grafu dynamické charakteristiky je vidět napěťová změna v rozmezí 300 mV. Hodnota 166 mV odpovídá hodnotě pH 10 a naopak hodnota 140 mV je rovna pH 4. Celý děj proběhl v intervalu deseti sekund a ustálení hodnoty dochází od 7 sekund. Časová konstanta pro dosažení 95% ustálené hodnoty je rovna 0,99 sekundy. Znázornění časové konstanty je na obr. 15.



Obr. 15 - Znázornění časové konstanty

### 3.8 Návrh laboratorní úlohy

#### Alkalimetrická titrace s paralelní potenciometrickou indikací

*Úkol:* Určete množství spotřebovaného titru NaOH potřebného ke skončení reakce s roztokem kyseliny chlorovodíkové HCl. Z množství spotřebovaného titru vypočtete množství HCl v roztoku.

*Princip:* Principem této úlohy je měření napětí skleněné kombinované elektrody „HC 103“, které je závislé na aktivitě vodíkových iontů  $H^+$  obsažených v roztoku. Z tohoto napětí se dále určí hodnota pH. V okolí bodu ekvivalence dochází k výraznějším změnám potenciálu. Vynesením závislosti pH na objemu spotřebovaného titračního činidla dostaneme potenciometrickou titrační křivku. Bod ekvivalence je část titrační křivky, kde skončila reakce mezi kyselinou a zásadou.

*Pomůcky:* Titrační aparatura (stojan, titrační baňka, byreta), pipety, kádinky, injekce (obsahující destilovanou vodu sloužící na opláchnutí elektrody).

*Chemikálie:* Přibližně 20 ml roztoku NaOH (hydroxidu sodného), 10 ml předem připraveného roztoku HCl (kyseliny chlorovodíkové), destilovanou vodu, pufrů potřebné pro kalibraci pH metru.

*Kalibrace pH metru:*

1. Nejdříve opláchneme měrnou sondu destilovanou vodou, jelikož byla ponořena do uchovávajícího roztoku KCl (chlorid draselný).
2. Elektrodu ponoříme do kalibračního roztoku s hodnotou pH 7. Na pH metru nastavíme potenciometrem „KALIBRACE“ ve schématu číslo 3 hodnotu sedm.
3. Elektrodu opět opláchneme.
4. Pro měření roztoků o velikosti pH menší než 7 se musí provést kalibrace v kyselé oblasti. Tato kalibrace se provede ponořením elektrody do kalibračního pufru o hodnotě pH 4 a potenciometrem „CITLIVOST“ nastavíme hodnotu na displeji rovnou čtyřem.
5. Elektrodu opět opláchneme.
6. Pokud budeme provádět měření roztoků s pH větším než je hodnota 7 musíme provést kalibraci pro zásaditou oblast. Kalibraci uskutečníme ponořením elektrody do kalibračního pufru s hodnotou pH 10 a potenciometrem „CITLIVOST“ nastavíme na displeji požadovanou hodnotu rovné deseti.
7. Tímto je pH metr zkalibrovaný a připraven na měření.



*Měření titrační křivky:*

1. Do titrační baňky odpipetujeme 10 ml předem připraveného roztoku HCl, který doplníme 10 ml destilované vody.
2. Ponoříme kombinovanou elektrodu „HC 103“ a změříme hodnotu pH. Přibližná hodnota tohoto roztoku by měla mít hodnotu pH 1,9. Poznámka: ELEKTRODA MUSÍ BÝT PONOŘENA I S KERAMICKOU FRITOU.
3. Nyní přidáme pipetou 0,5 ml hydroxidu sodného a opět změříme hodnotu pH. Toto množství můžeme přidávat až do pH 3. Od hodnoty větší než pH 3 musíme přidávat 0,2 ml NaCl. Po dosažení hodnoty pH 10 můžeme množství titru zvětšit opět na 0,5 ml.
4. Titrační činidlo přidáváme až do stavu, kdy se alkalita roztoku téměř nemění. Tedy přibližně do hodnoty pH 11,5.
5. Titrační křivku získáme vynesáním hodnot množství spotřebovaného titru na vodorovnou osu a hodnoty pH na svislou osu. Do grafu vyneseme titrační křivku, z níž odečteme objem titračního činidla v bodě ekvivalence.
6. Pro vypočítání množství HCl je třeba znát molární hmotnosti NaOH ( $M_{\text{NaOH}} = 39,9\text{g}$ ), HCl ( $M_{\text{HCl}} = 36,45\text{g}$ ) a množství a molaritu spotřebovaného titru ( $T_{\text{NaOH}}$ ).

$$T_{(\text{NaOH})} = \frac{\text{množství spotřebovaného NaOH [ml]} \cdot 39,9}{1000} \text{ [g]} \quad (3.2)$$

$$\begin{array}{ccc} \uparrow & M_{(\text{NaOH})} \dots\dots\dots & M_{(\text{HCl})} \uparrow \\ & T_{(\text{NaOH})} \dots\dots\dots & X_{(\text{HCl})} \\ \hline \end{array}$$

$$X_{(\text{HCl})} = \frac{T_{(\text{NaOH})} \cdot M_{(\text{HCl})}}{M_{(\text{NaOH})}} = \frac{T_{(\text{NaOH})} \cdot 36,45}{39,9} \text{ [g]} \quad (3.3)$$

## 4 Závěr

Cílem práce bylo změřit parametry měřící elektrody pH a navrhnou laboratorní úlohu týkající se měření pH. Pro měření hodnot pH byl použit pH metr „pH 03“ a kombinovaná membránová měřící elektroda „HC 103“. Proto je v teoretické části mé práce kromě jiných elektrod kladen důraz na skleněnou membránovou elektrodu. Jedná se o nejpoužívanější typ elektrody pro měření hodnot pH.

Praktická část je věnována kalibraci pH metru a zjištění základních parametrů skleněné sondy. V první části je uveden popis a technická data skleněné elektrody „HC 103“ a popis kalibrace pH metru „pH 03“. Následuje určení citlivosti, což je parametr, který udává kvalitu a souvisí se stářím elektrody. Odměřené statické charakteristiky s kalibrací i bez kalibrace pH metru vykazují lineární závislost výstupního napětí  $E$  na hodnotách pH. Následuje vyhodnocení chyby použité skleněné elektrody, kdy je zřejmá zásaditá chyba a větší kyselá chyba. Další část popisuje dynamické chování měřící sondy při skokové změně pufru pH 10 na pH 4. Tato změna je v rozmezí 300 mV. Z grafů je patrné ustálení požadované hodnoty za 5 sekund od počátku přechodového děje.

Na konci praktické části je navržena laboratorní úloha potenciometrické titrace, k jejíž realizaci je nutné pracovat s roztoky chemických látek. Hlavní překážkou pro ověření navržené úlohy bylo umístění pH metru a měřící sondy v laboratoři, ve které nebyly k dispozici potřebné kyseliny a zásady. Proto jsem po dohodě s vedoucím své bakalářské práce, pouze navrhl a popsal laboratorní úlohu na měření koncentrací chemických roztoků titrací bez jejího praktického ověření.

Navržená úloha, která je popsána na konci této bakalářské práce, může být do budoucna použita pro studijní účely jako laboratorní úloha. Bude sloužit studentům, kteří studují na Fakultě elektrotechniky a informatiky obor komunikační a mikroprocesorová technologie. Metody potenciometrie pro měření pH jsou v osnově předmětu Senzory a měření neelektrických veličin, který se zde vyučuje.

## Použitá literatura

- [1] ČÍHALÍK, J.: *Potenciometrie*. Praha: Československá akademie věd, 1961.
- [2] ČÍHALÍK, J.: *Příručka měření pH*. Praha: SNTL, 1985.
- [3] VÁŇA, J.: *Analyzátory plynů a kapalin*. 2. vyd. Praha: SNTL, 1984.
- [4] BATES, G. R.: *Determination of pH*. Canada: John Wiley & Sons, Inc, 1973. ISBN 0-471-05647-2.
- [5] VYTRÁS, K.: *Kapitoly ze současné potenciometrie*. Praha: ALIT, 1997.
- [6] KROFTA, J., a spol.: *Návody pro laboratorní cvičení z analytické chemie 2: potenciometrické měření pH* 5.vyd. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 1997. ISBN 80-7080-301-0.
- [7] Informace - potenciometrie. *Potenciometrické měření pH*. Procon [Online] [Citace: 9. 4 2010.] <http://www.procon.clnet.cz/informace/infpot2.htm>.
- [8] Elektrody II. *Elektrody*. [Online] [Citace: 29. 3 2010.] [www.spsul.cz/lib/exe/fetch.php/pro\\_studenty:elektrody\\_ii.ppt](http://www.spsul.cz/lib/exe/fetch.php/pro_studenty:elektrody_ii.ppt).
- [9] Potenciometrie. *Elektroanalytické metody*. [Online] [Citace: 1. 4 2010.] [fzp.ujep.cz/~synek/analytika/texty/1potenciometrie.doc](http://fzp.ujep.cz/~synek/analytika/texty/1potenciometrie.doc).
- [10] KTV. *Potenciometrie*. [Online] 10.5.2004[Citace: 10. 4 2010.] [fzp.ujep.cz/Ktv/uc\\_texty/inan/inan\\_11.doc](http://fzp.ujep.cz/Ktv/uc_texty/inan/inan_11.doc).
- [11] THETA. Elektrody: *Elektrochemická analytická čidla* [Online] 1990. [Citace: 25. 4 2010.] <http://www.2theta.cz/nabidka/spotrebni/elektrody.htm>.
- [12] Elektrochemie2. *Potenciometrie* [Online] 12.3.2010 [Citace: 23. 4. 2010.] <http://www.vscht.cz/fch/cz/pomucky/bartovska/05-Elektrochemie-2.pdf>.
- [13] Automa. *Prediktivní diagnostika senzoru pH základem efektivní údržby* [Online] 10/2001 [Citace: 10.5.2010] [http://www.odbornecasopisy.cz/index.php?id\\_document=33687](http://www.odbornecasopisy.cz/index.php?id_document=33687).