



LABORATORIUM
POMIARU WIELKOŚCI NIEELEKTRYCZNYCH
METODAMI ELEKTRYCZNYMI

POMIARY STĘŻENIA JONÓW WODOROWYCH I KONDUKTYWNOŚCI

POMIARY STĘŻENIA JONÓW WODOROWYCH I KONDUKTYWNOŚCI

1. Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest poznanie budowy i własności czujników pH-metrycznych oraz metod pomiaru stężenia jonów wodorowych i konduktywności cieczy.

2. Podstawy teoretyczne

2.1. Wskaźnik pH

Przebieg wielu reakcji chemicznych i procesów biochemicznych zależy od właściwości ośrodka, określanych ogólnie mianem jego kwasowości lub zasadowości. Istotnym czynnikiem mającym wpływ na właściwości kwasowe lub zasadowe różnych roztworów wodnych jest zawartość w tych roztworach jonów wodorowych H^+(kationów), zawierających pojedynczy elementarny ładunek dodatni lub wodorotlenkowych OH^-(anionów), zawierających pojedynczy elementarny ładunek ujemny. W czystej wodzie ilość i stężenie jonów wodorowych i wodorotlenkowych są jednakowe.

$$c_{H+} = c_{OH-} \tag{1}$$

Rozpuszczenie w wodzie substancji o właściwościach kwasowych powoduje zwiększenia stężenia jonów wodorowych $c_{H+} > c_{OH-}$. Rozpuszczenie substancji zasadowych powoduje zwiększenie stężenia jonów wodorotlenkowych $c_{OH-} > c_{H+}$. Ponieważ stężenia jonów c_{H+} i c_{OH-} zarówno w czystej wodzie, jak i w słabo stężonych roztworach są małe, w porównaniu z pozostałą masą wody lub roztworu, można założyć, że c_{H2O} = const., a więc:

$$(c_{H+}) \cdot (c_{OH-}) = k = \text{const.} \tag{2}$$

przy czym:

k – zwane iloczynem jonowym wody jest wartością stałą w danej temperaturze.

Doświadczalnie stwierdzono, że w temperaturze 25°C wartość tej stałej wynosi $k=10^{-14}$ $[(\text{mol/litr})^2]$. Ponieważ wartość stężenia roztworów wyraża się w molach na litr, równanie (2) można uważać za czysto liczbowe.

$$(c_{H+}) \cdot (c_{OH-}) = 10^{-14} \tag{3}$$

W czystej wodzie, która pod względem kwasowo-zasadowym jest obojętna.

$$c_{H+} = c_{OH-} = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \tag{4}$$

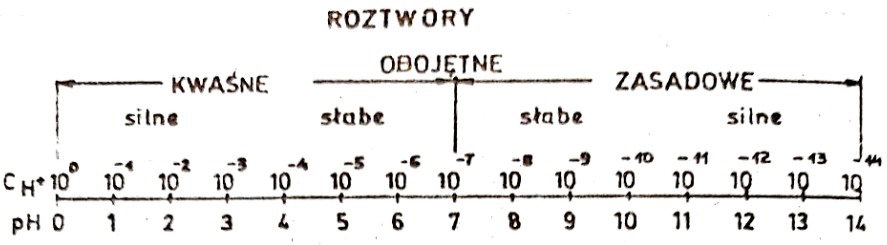
Dla roztworów kwasowych otrzymuje się $c_{H+} > 10^{-7}$, a dla zasadowych $c_{OH-} < 10^{-7}$. W praktyce stężenie jonów wodorowych określa się liczbowo przez ujemny logarytm stężenia jonów wodorowych, czyli tzw. wykładnik wodorowy nazywany wskaźnikiem pH.

$$\text{pH} = -\log(c_{H+}) = \log\left(\frac{1}{c_{H+}}\right) \tag{5}$$

Opierając się na definicji wskaźnika pH, można obliczyć stężenie jonów wodorowych ze wzoru

$$c_{H+} = 10^{-\text{pH}} \tag{6}$$

Dla roztworów obojętnych otrzymuje się więc pH = 7, dla kwaśnych pH <7, dla zasadowych pH >7. Na rys. 1. przedstawiono poglądowo zależności między wskaźnikami pH a stężeniem jonów wodorowych.



Rys. 1. Skala pH dla roztworów kwaśnych, obojętnych i zasadowych.

2.2. Potencjał elektrodowy i siła elektromotoryczna ogniwa

Jeżeli umieścić elektrodę metalową w wodzie, to zachodzi proces przechodzenia dodatnich jonów metalu do cieczy. Wskutek tego, elektroda będzie miała ujemny potencjał względem wody, która uzyskała ładunek dodatni. Powstała różnica potencjałów między elektrodą a wodą nosi nazwę potencjału elektrodowego. Potencjał elektrodowy hamuje dalsze przechodzenie jonów z metalu do wody, gdyż są one przyciągane przez ujemną elektrodę. Ustala się stan dynamicznej równowagi, tyle jonów przechodzi z metalu do wody, ile z wody do metalu.

Gdy tę samą elektrodę zanurzyć nie w czystej wodzie, ale w roztworze zawierającym jony metalu, to ilość jonów przechodzących z roztworu do metalu zwiększy się i ustali w warunkach równowagi różnica potencjałów między roztworem a elektrodą o zmniejszonej wartości.

Wartość oraz znak potencjału elektrodowego może być miarą stężenia jonów w roztworze. Różnicę potencjałów E pomiędzy elektrodą metalową a roztworem określa wzór Nernsta

$$E = \frac{RT}{nF} lnc_m - \frac{RT}{nF} lnc_x \tag{7}$$

przy czym:

R – stała gazowa (8,314 J/deg · mol),
F – stała Faradaya (96495 C/g jon),
T – temperatura [K],
n – liczba elektronów biorących udział w reakcji, wartościowość kationu,
c_m – stężenie jonów w metalu,
c_x – stężenie jonów metalu w roztworze.

Ponieważ stężenie c_m jest stałe, pierwszy składnik wyrażenia (7) ma wartość stałą E_o, zależność (7) można zapisać

$$E = E_o - \frac{RT}{nF} lnc_x = E_o - E_n lnc_x \tag{8}$$

gdzie:

E_n- współczynnik Nernsta.

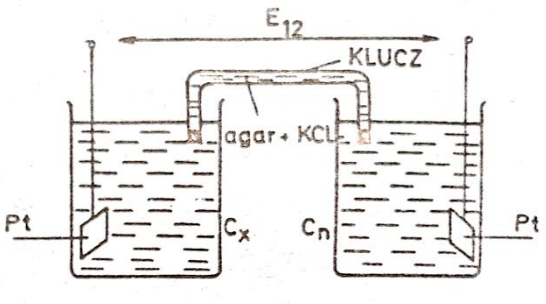
Dla stężeń $c_x<1$ oraz po uwzględnieniu wartości stałych otrzymuje się:

$$E = E_o + \frac{0{,}0001984T}{n} logc_x \tag{9}$$

natomiast w temperaturze 25°C:

$$E = \frac{RT}{nF} lnc_m - \frac{RT}{nF} lnc_x \tag{10}$$

W celu zmierzenia różnicy potencjałów E stosuje się dwie metody: stosując dwa półogniwa lub elektrodę odniesienia. Jeżeli dwa półogniwa stanowiące naczynia z roztworami zawierającymi sole metalu elektrod połączymy kluczem elektrolitycznym (rurka szklana w kształcie litery U, napełniona zakrzepniętym roztworem agaru, nasyconym KCl), to powstanie ogniwo stężeniowe (rys. 2).



Rys. 2. Ogniwo stężeniowe.

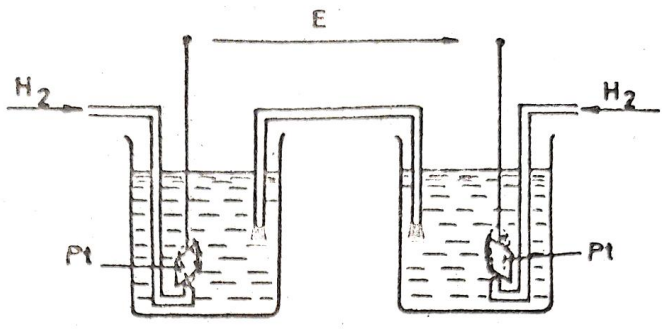
Napięcie E_{12} między elektrodami ogniwa stężeniowego wynosi:

$$E_{12} = E_1 - E_2 = \frac{0{,}059}{n} log \frac{c_x}{c_N} \tag{11}$$

Jeżeli stężenie c_N roztworu jednego półogniwa jest znane, to na podstawie pomiaru siły elektromotorycznej (SEM) E_{12} można wyznaczyć wartość stężenia c_x drugiego roztworu.

2.3. Czujniki pH–metryczne

Jeżeli zamiast elektrod metalowych w ogniwie stężeniowym zastosować elektrody wodorowe, to wartość różnicy potencjałów E_{12} takiego ogniwa zależeć będzie od stężenia jonów wodorowych, czyli pH roztworu ogniwa. Elektrodę wodorową stanowi platynowa blaszka pokryta czernią platynową omywana w sposób ciągły gazowym wodorem. Powierzchnia platyny absorbuje wodór, który reaguje z roztworem. Ogniwo stężeniowe z elektrodami wodorowymi przedstawiono na rys. 3. Elektroda wodorowa zanurzona w roztworze o znanym stężeniu c_{Hn} nosi nazwę elektrody porównawczej, natomiast elektroda zanurzona w roztworze o stężeniu mierzonym c_{Hx} stanowi elektrodę pomiarową.



Rys. 3. Ogniwa stężeniowe z elektrodami wodorowymi.

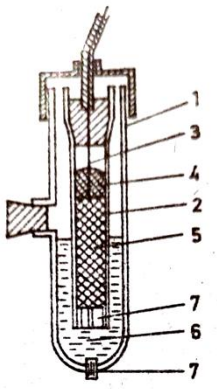
Wartość SEM ogniwa stężeniowego dla jednowartościowego jonu H^+ i dla roztworu o stężeniu $c_{H^+}=1$ zgodnie z zależnością (11) wynosi:

$$E_{12} = 0{,}059 log o_{Hx} \tag{12}$$

lub

$$E_{12} = -0{,}059 pHx \quad \text{(V/pH)} \tag{13}$$

W praktyce, mimo bardzo dobrej odtwarzalności i liniowości, elektrody wodorowe nie są stosowane. Wynika to z niedogodności w użyciu i z dużej wrażliwości tych elektrod na czynniki zakłócające pomiar.
Jako elektrodę porównawczą (odniesienia), zamiast wodorowej, stosuje się dogodniejsze elektrody kalomelowe lub chloro-srebrowe, a dla podwyższonych temperatur talamidowe. Mają one doskonale określoną i powtarzalną wartość potencjału, niezależną od stężenia jonów wodorowych badanego elektrolitu. Jako elektrodę pomiarową, do wszelkich roztworów, stosuje się najczęściej elektrodę szklaną.



Rys. 4. Budowa elektrody kalomelowej, 1 – naczynie, 2 – rurka szklana, 3 – drut platynowy, 4 – rtęć, 5 – kalomel (Hg_2Cl_2), 6 – roztwór KCl, 7 – korek.

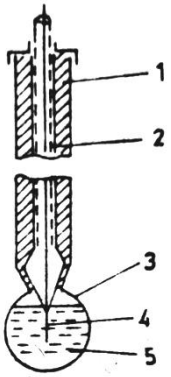
Elektroda kalomelowa jest najczęściej stosowaną elektrodą porównawczą. Jedną z konstrukcji takiej elektrody przedstawiono na rys. 4. W środku naczynia 1 jest umieszczona rurka szklana 2, z drutem platynowym 3, zanurzonym w rtęci 4. Drut ten odprowadza potencjał elektrody, powstający na granicy rtęci z kalomelem 5 (Hg_2Cl_2). Potencjał elektrody zależy od stężenia jonów Cl^-, a więc od stężenia roztworu KCl 6, wypełniającego naczynie. Potencjał ten, odniesiony do normalnej elektrody wodorowej C_{HN}=1 podano w tabeli 1. Korek lub nić azbestowa 7 tworzy klucz elektrolityczny z roztworem badanym. Potencjał dyfuzji klucza elektrolitycznego wprowadza niepewność pomiaru, która wynosi $\Delta pH > \pm$ 0,01 pH. Elektroda kalomelowa ma doskonałą stałość, może być stosowana do 70°C. Rezystancja elektrody wynosi 1 – 20 kΩ i zależy od stanu i rodzaju klucza elektrolitycznego. Najczęściej stosowane są elektrody z nasyconym roztworem KCl.

Tabela 1
Potencjały elektrod porównawczych względem normalnej elektrody wodorowej.

T	**°C**	0	10	20	25	30	40	50	60	70	80	90
$\mathbf{E_K}$	**mV**	255,7	250,2	244,4	241,1	237,9	232,3	224,3	-	-	-	-
$\mathbf{E_{AC}}$	**mV**	236,5	231,4	225,6	221,3	219	212,1	204,5	196,5	187,8	178,7	169,5

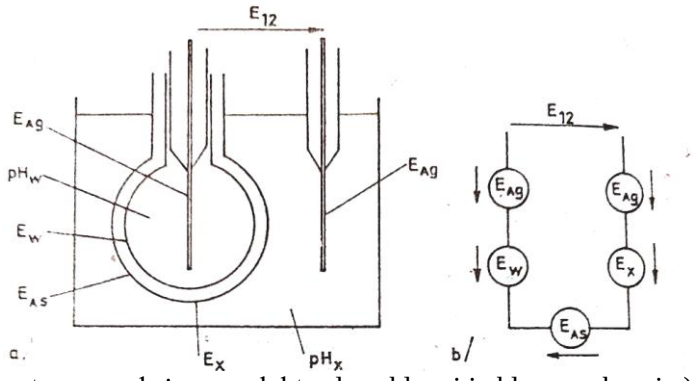
E_k – potencjał elektrody kalomelowej nasyconej,
E_{AC} – potencjał elektrody chloro-srebrnej.

Elektroda chloro-srebrna ma postać drutu srebrnego, pokrytego odpowiednio ukształtowaną warstwą chlorku srebra. Powtarzalność i stałość potencjału elektrodowego jest bardzo dobra (w granicach ułamków mV), do temperatury 100°C. Wartość potencjału elektrodowego podano w tabeli 1. Elektrody chloro-srebrne mogą być stosowane w roztworach nie rozpuszczających chlorku srebra lub w osłonach zawierających roztwór KCl, połączony z badanym elektrolitem kluczem elektrolitycznym.



Rys. 5. Budowa elektrody szklanej: 1 – izolator (szkło zwykłe), 2 – ekran, 3 – bańka szklana cienkościenna, 4 – elektroda odprowadzająca chlorko-srebrna, 5 – roztwór buforowy.

Szklana elektroda pomiarowa zbudowana jest najczęściej w postaci cienkościennej bańki szklanej 3, wewnątrz której znajduje się elektroda wyprowadzająca 4, zanurzona w zapełniającym bańkę roztworze buforowym 5 (rys. 5). Na cienkiej ściance bańki szklanej, po jej obydwu stronach, w wyniku skomplikowanych procesów elektrochemicznych, powstaje różnica potencjałów, zależna od stężenia jonów wodorowych roztworów. Łańcuch elektrolityczny elektrody szklanej, z chloro-srebrną elektrodą odniesienia i wyprowadzającą, wraz z występującymi potencjałami, przedstawiono na rys. 6.



Rys. 6. Czujnik pH-metryczny złożony z elektrody szklanej i chloro-srebrnej a) budowa, b) schemat zastępczy.

Potencjał tego łańcucha można zapisać:

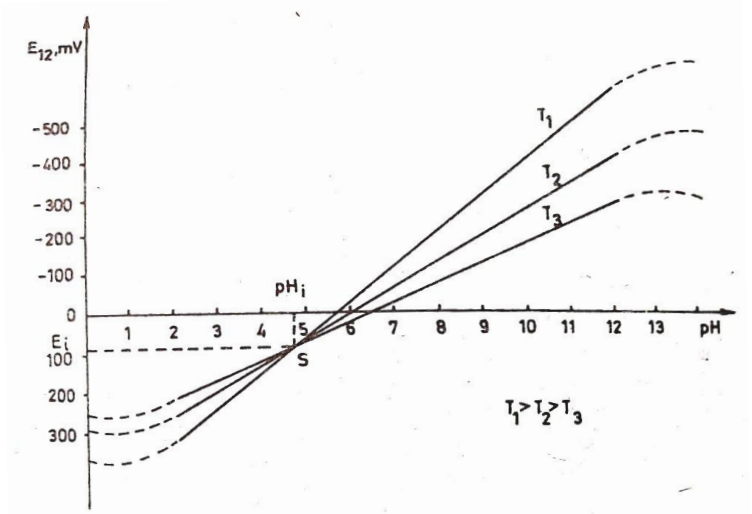
$$E_{12} = E_w - E_x - E_{AS} = E'_n(pHw - pHx) - E_{AS} \tag{14}$$

Potencjały E_x i E_w na wewnętrznej i zewnętrznej powierzchni elektrody są proporcjonalne do odpowiednich stężeń jonów wodorowych, przy czym współczynnik proporcjonalności $E'_n \sim RT/nF$, a dla niektórych gatunków szkła $E'_n = E_n = RT/nF$.

Potencjał E_{AS} zwany potencjałem asymetrii ma swoje źródło w samej membranie szklanej i jest zależny od gatunku szkła, grubości i historii membrany. Największy wpływ na własności elektrody szklanej ma samo szkło. Podstawowym szkłem stosowanym do budowy elektrod szklanych jest łatwe topliwe szkło sodowe. Ma ono stosunkowo niską rezystancję właściwą i charakterystykę przetwarzania o dosyć szerokim zakresie liniowości. Liniowa zależność charakterystyki przetwarzania $E_{12}=f(pH)$ elektrody ze szkła sodowego zawiera się w granicach 2 – 10 pH, a dla specjalnych szkieł litowych do 12,5 pH.

Na rys. 7 przedstawiono charakterystyki przetwarzania $E_{12} = f(pH)$ elektrody szklanej dla różnych temperatur. Charakterystyki te przecinają się w punkcie izopotencjalnym S o współczynnikach (p_{H1}, E_1).

Wokół tego punktu następuje obrót prostoliniowych odcinków charakterystyki. Nachylenie prostoliniowego odcinka charakterystyki wynosi $dE/dpH=RT/nF=E_n$ i dla t=20°C ma wartość 58,17mV/pH_o. Punkt zerowy elektrod pH_o (przesunięcie charakterystyki przetwarzania z osią odciętych) nie jest wartością stałą.



Rys. 7. Charakterystyki przetwarzania $E_{12} = f$ (pH) elektrody szklanej.

Temperatura ma istotny wpływ na charakterystyki przetwarzania elektrody szklanej. Można ten wpływ przedstawić w postaci dwóch składników: zmiany współczynnika Nernsta E_N z temperaturą oraz zmiany potencjału asymetrii E_{AS}, co powoduje zmiany punktu zerowego elektrody pH_o.
Zależność współczynnika Nernsta od temperatury określa wzór

$$E_{N(T)} = E_{N(T=0)} \cdot (1 + \alpha T) \tag{15}$$

przy czym

$$\alpha = \frac{1}{E_{N(T=0)}} \frac{dE_N}{dT} = \frac{Rln10}{FE_{N(T=0)}} \approx 3{,}66 \cdot 10^{-3}/k \tag{16}$$

$$E_{N(T)} = 54{,}19(1 + 3{,}66 \cdot T) \tag{17}$$

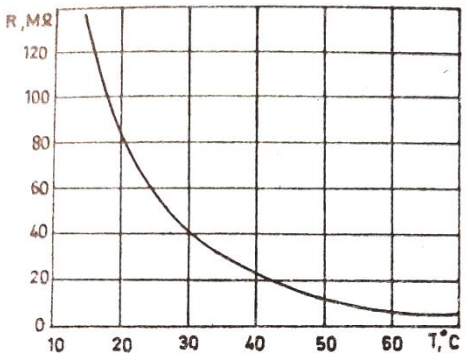
Przyrost temperatury o 10°C powoduje wzrost potencjału elektrycznego o około 2mV. Rezystancja elektryczna elektrody szklanej zależy od grubości i powierzchni membrany, rezystancji właściwej szkła i temperatury. Rezystywność stosowanych szkieł zawiera się w przedziale 0,5 ÷ $50 \cdot 10^{10}$ Ω cm, stąd rezystancja przemysłowych elektrod szklanych w temperaturze T = 20°C zawiera się w przedziale 1 ÷ 500 MΩ.
Zależność rezystancji elektrod od temperatury ma postać wykładniczą:

$$R_T = R_o e^{B \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_o}\right)} \tag{18}$$

stała B ≈ 6000 zależy od gatunku szkła.

Wzrost temperatury o 60°C powoduje około 100-krotny spadek rezystancji (rys. 8). Trwałość elektrod szklanych zależy w znacznym stopniu od temperatury użytkowania i maleje wykładniczo z temperaturą. Dla elektrod z normalnego szkła sodowego, przy temperaturach pracy nie przekraczających 50°C, trwałość wynosi od kilku do kilkunastu miesięcy.

Warunkiem powstania potencjału elektrodowego w elektrodzie szklanej jest nawilżenie elektrody. Osiąga się to przez długotrwałe zanurzenie elektrody w wodzie, przed pomiarem. Czas nawilgocenia zależy od grubości membrany i rodzaju szkła i wynosi od 1 ÷ 7 dni. Czujnik pH-metryczny stanowi zestaw elektrody pomiarowej i porównawczej. Siła elektromotoryczna pomiędzy elektrodami czujnika pH, zanurzonego w badanym roztworze, jest miarą stężenia jonów wodorowych pH. Ze względu na istnienie kilku typów, zarówno elektrod porównawczych jak i pomiarowych, budowane są różne czujniki pH odpowiednie do pomiarów pH różnych roztworów i w różnych zakresach temperatur. Najczęściej stosowany w praktyce pomiarowej jest czujnik pH z elektrodą pomiarową szklaną i kalomelową elektrodą porównawczą.



Rys. 8. Zależność rezystancji R elektrody szklanej od temperatury T.

2.4. Układy pomiarowe pH–metrów

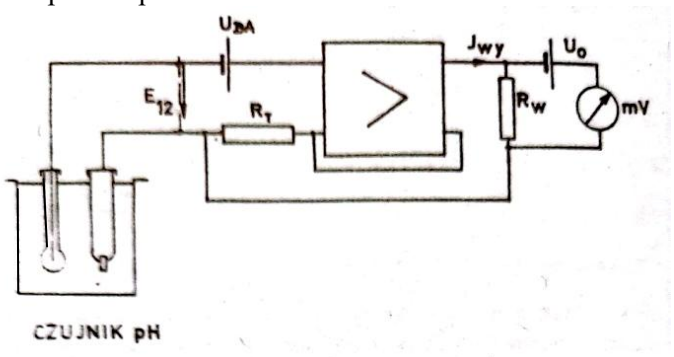
Pomiar stężenia jonów wodorowych sprowadza się do pomiaru siły elektromotorycznej czujników pH. Do realizacji tego zadania służą pH-metry, budowane w układach kompensacyjnych, porównawczych

lub w układach miliwoltomierzy elektronicznych o specjalnych właściwościach. Ph-metr, w układzie miliwoltomierza elektronicznego musi mieć:

- bardzo dużą rezystancję wejściową > $10^{12}\Omega$ (ze względu na bardzo dużą rezystancję czujnika pH, najczęściej stosowane są elektrody pomiarowe szklane),
- układy umożliwiające dopasowanie przyrządu do elektrod, ze względu na różnice charakterystyk przetwarzania elektrod (skalowanie i korekcja).

Poszczególne egzemplarze elektrod mogą znacznie różnic się między sobą, zarówno położeniem punktu zerowego pH, jak i nachyleniem charakterystyki przetwarzania. Na rys. 9. przedstawiono podstawowy schemat pH-metru zawierający wzmacniacz ze sprzężeniem zwrotnym. Dla uzyskania pełnego zakresu pH na mierniku wyjściowym 0 ÷ 14 pH, przesuwa się jego punkt zerowy, do położenia bliskiego zera elektrod. Jest to zero miernika. Przesunięcie zera miernika uzyskuje się włączając szeregowo z miernikiem dodatkowe napięcie U_o.

Napięcie U_{BA} dołączone do wejścia pH-metru służy do korygowania różnic między zerem elektrod a zerem przyrządu. Dobór wzmocnienia wzmacniacza, a więc zmianę nachylenia charakterystyki przetwarzania pH-metru, zgodną z charakterystyką stosowanego czujnika, uzyskuje się przez zmianę rezystancji sprzężenia zwrotnego R_T. Większość przyrządów ma rezystor R_T wyskalowany w °C, co pozwala na korygowanie ręczne wpływu temperatury na pomiar pH.



Rys. 9. Schemat blokowy parametru wychyłowego.

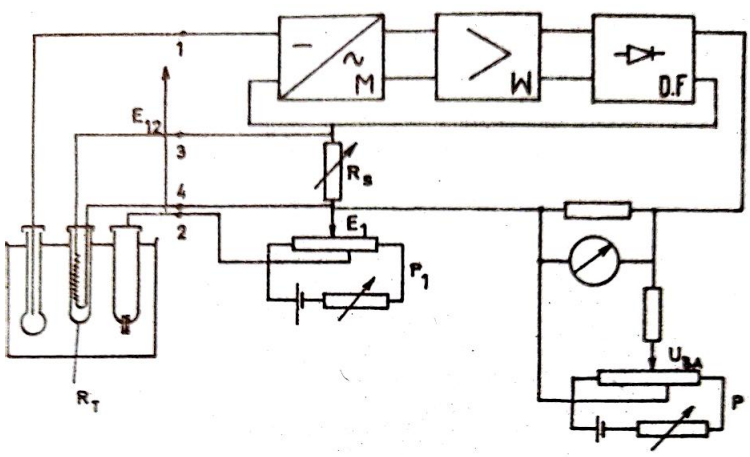
W wielu pH-metrach stosuje się automatyczną korekcję błędu temperaturowego, wnoszonego przez czujnik.

Wprowadzenie poprawki wpływu temperatury wymaga przeprowadzenia następujących operacji:

a) sprowadzenie punktu izopotencjalnego S na oś odciętych, przez dodanie w obwodzie czujnika potencjału równego E_i,
b) uzgodnienie zera miernika pH-metru z wartością pH_i, przy której E = 0,
c) takiej zmiany czułości układu pomiarowego w zależności od temperatury, aby jego nachylenie zawsze odpowiadało wartości $E_{N(T)}=(dE/d(pH))$ czujnika pH.

Schemat pH-metru ze wzmacniaczem o sprzężeniu zwrotnym (z automatyczną kompensacją temperatury) przedstawiono na rys. 10. Dzielnik napięcia P_1, służy do wprowadzenia w obwód czujnika potencjału, a dzielnik napięcia P_2 do przesunięcia zera wskaźnika pH do punktu odpowiadającego pH.

Rezystor sprzężenia zwrotnego R_{34} składa się z części zależnej od temperatury R_T (czujnik platynowy) oraz z części stałej R_s, co zmienia stosunek napięcia zwrotnego, a więc i wzmocnienie wzmacniacza, w zależności od temperatury badanego elektrolitu. Napięcie E_{12} czujnika pH-metrycznego zamieniane jest w napięcie zmienne w przetworniku napięcia stałego na zmienne (w postaci kondensatora dynamicznego czy z tranzystorem polowym), a następnie wzmocnione we wzmacniaczu i prostowane w demodulatorze fazoczułym.

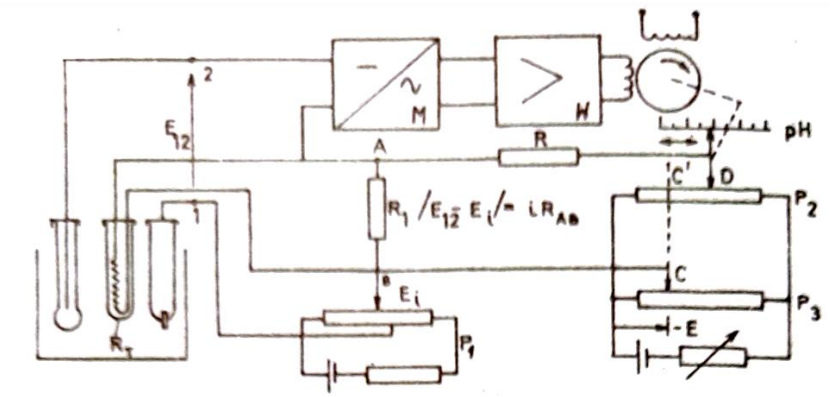


Rys. 10. Schemat blokowy ph-metru wychyłowego z kompensacją temperatury. M – modulator, W – wzmacniacz, DF – detektor fazoczuły.

Schemat blokowy pH-metru kompensacyjnego z automatyczną korekcją wpływu temperatury pokazano na rys. 11. Do wejścia przetwornika napięcia stałego na zmienne doprowadzane jest napięcie $E'=E_{12} - E_1$. Gdy wartość prądu w obwodzie ABCDA spełnia równanie:

$$R_{AB} \cdot i = E_{12} - E_i \tag{19}$$

to E' jest skompensowane i układ jest w równowadze.



Rys. 11. Schemat blokowy pehametru kompensacyjnego z automatyczną korekcją wpływu temperatury.

Wartość prądu i zależy od położenia styku D, w stosunku do C i C'. Punkt C i C' jest tak dobrany, aby układ miał elektryczne zero (tj. E = 0) dla pH_i. Zatem potencjały punktów C i C' równają się wprowadzeniu na potencjometrze napięcia - E_i.
Gdy równanie (19) nie jest spełnione, sygnał błędu, odpowiednio wzmocniony, powoduje ruch silnika w kierunku zmniejszającym błąd. Przy założeniu stałości mierzonego pH i zmianie temperatury z T_o na T, różnica potencjału czujnika pH osiągnie wartość

$$(E_{12} - E_i) = (E_{12} - E_i)_{\mathrm{To}}[1 + \alpha(T - T_o)] \tag{20}$$

przy czym:

α - temperaturowy współczynnik łańcucha elektrolitycznego.

Warunkiem prawidłowej kompensacji wpływu temperatury jest i = const., co wymaga spełnienia warunku:

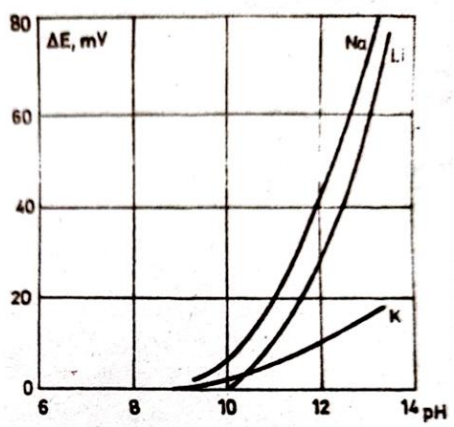
$$(R_{AB})_{\mathrm{T}} = (R_{AB})_{\mathrm{To}}[1 + \alpha(T - T_o)] \tag{21}$$

Wartość α zastępczego rezystora R_{AB} złożonego z R_t i R_1, można dobrać przez regulację wartości rezystora R_1.

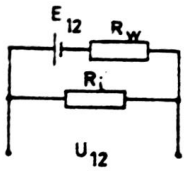
Pomiar pH, przy pomocy przedstawionych układów pH-metrów, można praktycznie zrealizować z błędem ±0,05 ÷ ±0,1 pH, przy zmianach temperatury w przedziale 0 ÷ 60°C.

2.5. Błędy występujące w pomiarach pH

Znaczny wpływ na własności czujników pH ma temperatura. Od temperatury zależy zarówno wartość współczynnika Nernsta (nachylenie charakterystyki), jak i wartość potencjału asymetrii. W praktycznych układach pH-metrów, wpływy temperatury na czujniki pH eliminuje się ręcznie lub automatycznie. Przy pomiarach stężeń jonów wodorowych czujnikami pH, z elektrodami szklanymi, w roztworach zasadowych zawierających jony Na, K lub Ca powstaje błąd o znaku ujemnym. Błąd ten zwany błędem alkalicznym (lub sodowym) rośnie wraz z temperaturą, wartością pH i stężeniem jonów zakłócających. Błąd alkaliczny zależy od gatunku szkła i jest mały dla szkła sodowego. Na rys. 12. przedstawiona jest zależność błędu alkalicznego w zależności od wartości pH. Czujniki pH z elektrodami szklanymi wykazują również błąd kwasowy w zakresie małych wartości pH (<2). Błąd ten jest stosunkowo nieznaczny. Przy bardzo dużej rezystancji wewnętrznej czujników pH z elektrodami szklanymi powstaje błąd pomiarowy w wyniku pogorszenia się izolacji między elektrodami czujnika.



Rys. 12. Błąd alkaliczny elektrody ze szkła sodowego.



Rys. 13. Wpływ rezystancji izolacji międzyelektrodowej na wartość napięcia czujnika pH.

Jeżeli rezystancja izolacja R_i jest porównywalna z rezystancją wewnętrzną czujnika pH, to napięcie U_{12} na elektrodach będzie mniejsze od siły elektromotorycznej E_{12} (rys.13):

$$U_{12} = \frac{E_{12}}{R_i + R_w} R_i \tag{22}$$

a więc błąd bezwzględny, wynosi:

$$\Delta E = E_{12} - U_{12} \frac{Rw}{R_i + R_w} E_{12} = \frac{1}{1 + \frac{R_i}{R_w}} E_{12} \tag{23}$$

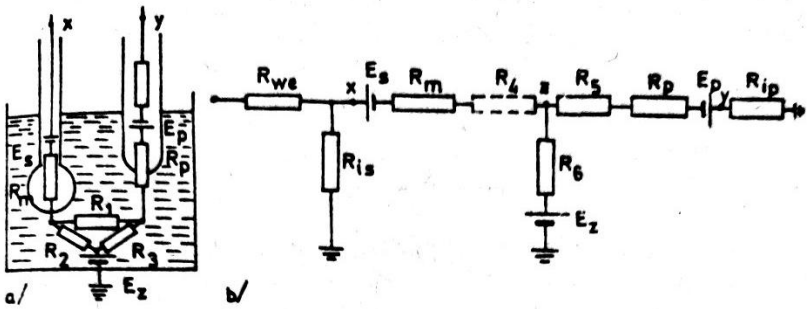
Utrzymanie właściwego stanu izolacji czujnika pH jest warunkiem poprawnego pomiaru.

W naczyniu z elektrolitem, w którym zanurzony jest czujnik pH, istnieje możliwość powstania potencjału E_z między elektrolitem a naczyniem (ziemią). Potencjał E_z, może być źródłem błędów. Jego wartość bywa większa niż siła elektromotoryczna czujnika pH i osiąga wartość do 2V.

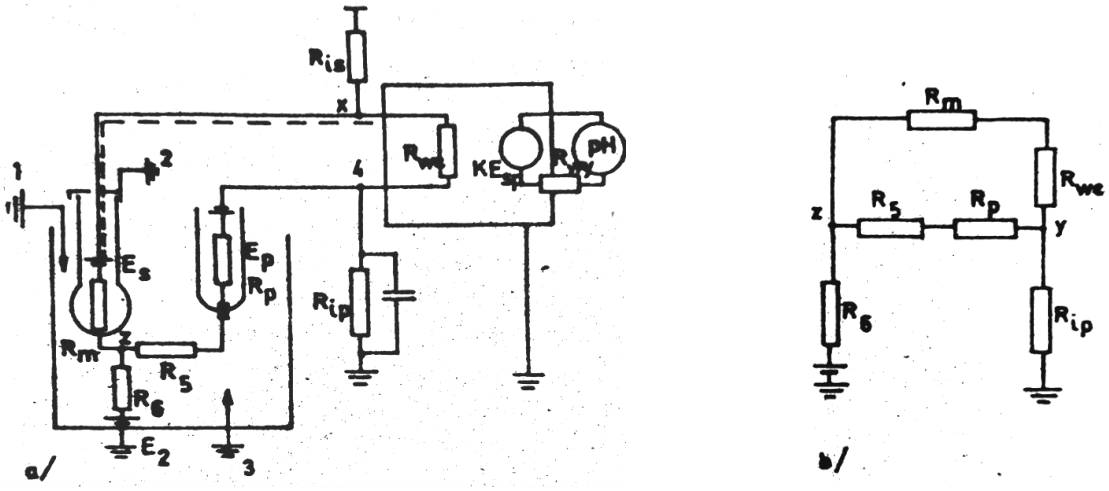
Na rys. 14 a) przedstawiono czujnik pH wraz z rezystancjami elektrolitu, a na rys. 14 b) układ zastępczy rezystancji elektrolitu, przy czym $R_5 = R_1 \cdot R_2/R'$, $R_5 = R_1 \cdot R_3/R'$, $R_6 = R_2 \cdot R_3/R'$, $R' = R_1 + R_2 + R_3$. Ponieważ zwykle $R_4 << R_m$, zatem rezystancję R_4 można pominąć. Schemat układu pH-metru wraz z czujnikiem pH, przewodami doprowadzającymi oraz obwód, w którym oddziałuje potencjał E_z, pokazano na rys. 15. Obwód $E_z - R_6 - Z - R_m - E_s - R_w - Y - R_{ip}$ ma bardzo dużą rezystancję, zatem oddziaływanie E_z

jest bez znaczenia. Natomiast w obwodzie $E_z - R_6 - Z - R_5 - R_p - Y - R_{ip}$ wpływ potencjału E na potencjał punktu Y, w stosunku do Z, można zapisać wzorem (rys. 15 b):

$$E_Y = \frac{E_Z(R_5+R_4)}{R_6+R_5+R_p+R_{ip}} \tag{24}$$



Rys. 14. Układ rezystancji i SEM czujnika pH z elektrodą szklaną w naczyniu: a) schemat zasadniczy, b) schemat zastępczy: E_a, E_p, E_z – różnice potencjałów elektrody szklanej, porównawczej i między elektrolitem a ziemią; R_1, R_2, R_3 – rezystancje elektrolitu, R_m, R_p – rezystancje membrany szklanej i elektrody porównawczej, R_{is} – rezystancja izolacji wejścia wzmacniacza od strony elektrody szklanej, R_{we} – rezystancja wejścia wzmacniacza.



Rys. 15. Schematy zastępcze pehametru: a) całości, b) układu oddziaływania potencjału E_z, R_{we}, R_{wy}, R_{is}, R_{ip} – rezystancje: wejściowa wzmacniacza, wyjściowa wzmacniacza, izolacji wejścia od strony elektrody szklanej, izolacji wejścia od strony elektrody porównawczej, 1, 2, 3 – uziemienia.

Na wartość rezystancji elektrolitu zwykle nie można mieć wpływu. Rezystancja R_p zależy od konstrukcji elektrody porównawczej, powinna być możliwie mała, przy czym zwykle wynosi 10 - 20 kΩ. Wielkością, na którą najłatwiej wpłynąć jest rezystancja izolacji R_{ip} wejścia wzmacniacza od strony elektrody porównawczej, łącznie z rezystancją izolacji przewodu E_p – Y, musi być bardzo duża. Stąd wymaga się, aby obydwa wejścia wzmacniacza były dobrze izolowane w stosunku do ziemi.

Dla zmniejszenia wpływu rozkładu potencjału cieczy, zwłaszcza w przypadkach jej złej przewodności, wskazane są dodatkowe uziemienia: uziemienie w pobliżu elektrody szklanej, uziemienie armatury, uziemienie cieczy (1, 2, 3 rys. 15 a).

2.6. Właściwości dynamiczne czujników pH

O właściwościach dynamicznych czujników pH decydują zasadniczo dwa, w sposób istotny, odmienne rodzaje zjawisk:

- zjawiska makroskopowe, głównie transport i mieszanie,
- zjawiska mikroskopowe, charakterystyczne dla właściwego procesu przetwarzania.

Zjawiska transportu i mieszania występują w pomiarach przepływowych stężeń pH. Tego typu układy pomiarowe zawierają elementy o typowych właściwościach dynamicznych. Do elementów tych zaliczamy rurociągi, o małej średnicy w stosunku do długości i komory pomiarowe. Te elementy układu nie obciążają się wzajemnie, transmitancja całego układu jest iloczynem transmitancji elementów. Wystarczy więc poznać właściwości dynamiczne poszczególnych elementów.

Rurociągi o małej średnicy, przy normalnie stosowanych prędkościach przepływu, można w pierwszym przybliżeniu rozpatrywać jako elementy opóźniające o opóźnieniu T_m.

$$T_m = \frac{l \cdot q}{Q} \tag{25}$$

przy czym:

l, q – długość i przekrój rurociągu,

Q – objętościowe natężenie przepływu.

W rzeczywistości, wskutek nierównomiernego rozkładu prędkości, w przekroju rurociągu oraz zjawisk adsorpcji, na powierzchni rurociągu następuje rozmycie czoła skokowej zmiany natężenia. Powstaje przebieg o charakterze wykładniczym, o stałej czasowej proporcjonalnej do długości rurociągu.

$$T = k \cdot l \tag{26}$$

przy czym:

k – stała.

Operatorowa transmitancja rurociągu opisana jest z dostateczną dokładnością wzorem:

$$G(s) = \frac{1}{1+sT} e^{-sT_m} \tag{27}$$

W warunkach normalnie spotykanych w praktyce $T < T_m$, zatem człon inercyjny można często pominąć.
Właściwości dynamiczne komory pomiarowej, w której następuje intensywne mieszanie i w której w dowolnym czasie i miejscu stężenie mierzonego roztworu jest identyczne, można wyznaczyć następująco. Przez komorę pomiarową o objętości V przepływa płyn o objętościowym natężeniu przepływu Q. W chwili t_0 stężenie dopływającego składnika mierzonego z wartości ustalonej c_o wzrośnie skokowo o Ω_o do wartości c_1. W czasie dt wzrośnie w komorze objętościowa zawartość składnika o

$$dV = Q(c_1 - c)dt \tag{28}$$

co spowoduje wzrost stężenia składnika w komorze

$$dc = \frac{dV}{V} \tag{29}$$

po wyeliminowaniu z równań (28) i (29) dV otrzymujemy

$$\frac{Q}{V} dt = \frac{do}{c_1 - c} \tag{30}$$

Po scałkowaniu w granicach od $t_o = 0$ do t i c_o i do c_t i po przekształceniu otrzymamy

$$c_1 - c_t = (c_1 - c_o) e^{\frac{-Q}{V} t} \tag{31}$$

Niech $\Delta_c = c_1 - c_t$ oznacza przyrost stężenia od chwili t_o

$$\Delta_c = \Delta_{c1} \left(1 - e^{\frac{-t}{T}}\right) \tag{32}$$

lub w postaci operatorowej

$$G(p) = \Delta_c \frac{1}{1+pT} \tag{33}$$

przy czym

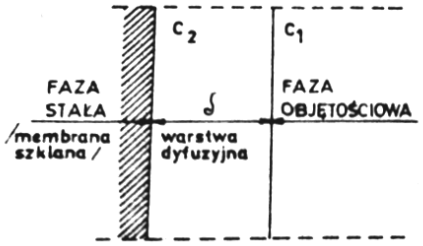
$$T = \frac{V}{Q} \tag{34}$$

Tak więc komorę pomiarową, w której następuje intensywne mieszanie, można traktować jako element inercyjny pierwszego rzędu. Wpływ zjawisk mikroskopowych, na właściwości dynamiczne

czujników pH rozważymy na przykładzie elektrody szklanej. Decydujące znaczenie mają w tym przypadku dwa procesy:

a) proces dyfuzji jonów w warstwie przy ściernej (dyfuzyjnej),
b) proces zachodzący wewnątrz membrany szklanej, związany z powstawaniem SEM.

W przypadku, gdy roztwór otaczający membranę elektrody szklanej porusza się z pewną prędkością, wokół membrany powstaje warstwa dyfuzyjna. Jony przenoszone są przez tę warstwę drogą dyfuzji. Analiza dynamiczna procesu dyfuzji jonów opiera się na badaniu zmian stężenia jonów wodorowych c_2 (lub pH_2) na granicy; warstwa dyfuzyjna faza objętościowa (rys. 16). Stężenie c_1, traktowane jako sygnał wymuszenia, a stężenia c_2 jest sygnałem odpowiedzi.



Rys. 16. Warstwy przyelektrodowe elektrody szklanej.

Proces dyfuzji jonów w warstwie dyfuzyjnej można opisać następującym równaniem różniczkowym:

$$T_1 \frac{do_2}{dt} = c_1 - c_2 \tag{35}$$

przy czym:

$T_1 = \delta^2/2\ D$,
δ - grubość warstwy dyfuzyjnej,
D - współczynnik dyfuzji zależny od stężenia c_2.

Stała czasowa T_1 jest rzędu sekund.

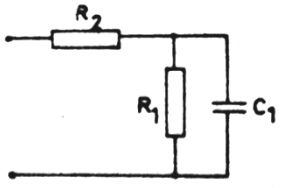
Dynamikę procesu zachodzącego wewnątrz membrany elektrody szklanej, określa zależność zmian SEM czujnika pomiarowego od zmian stężenia jonów wodorowych znajdujących się na granicy: faza stała - warstwa dyfuzyjna. Opisuje ten proces równanie:

$$T_2 \frac{dE}{dt} = \frac{RT}{F} ln \frac{c_x}{c_w} - E \tag{36}$$

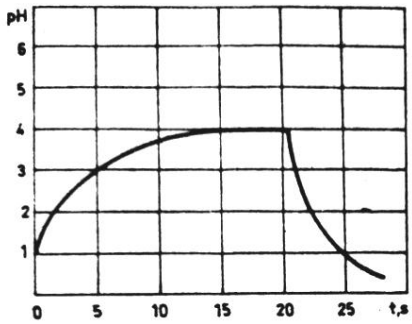
przy czym:

T_2 - stała czasowa (kilkadziesiąt milisekund),
c_x - stężenie jonów wodorowych znajdujących się na granicy fazy stałej - warstwa dyfuzyjna,
c_w- stężenie jonów wodorowych w roztworze buforowym wewnątrz elektrody szklanej,
E - siła elektromotoryczna (SEM) czujnika pH.

Porównując wielkości stałych czasowych w obydwu procesach można stwierdzić, że czynnikiem decydującym o właściwościach dynamicznych czujnika pH z elektrodą szklaną są przebiegi w warstwie dyfuzyjnej.
Elektryczny układ zastępczy czujnika pH z elektrodą szklaną przedstawiono na rys. 17. Wartość stałej czasowej R_1C_1 jest rzędu sekund. Rezystor R_2 odwzorowuje proces dyfuzji. Na rys. 18. przedstawiono rzeczywisty przebieg wskazań pH-metru z elektrodą szklaną na skok jednostkowy stężenia jonów wodorowych.



Rys. 17. Układ zastępczy odwzorowujący właściwości dynamiczne elektrody szklanej.



Rys. 18. Przebieg zmian wskazań pH-metru z elektrodą szklaną po skokowej zmianie stężenia jonów wodorowych kwasu.

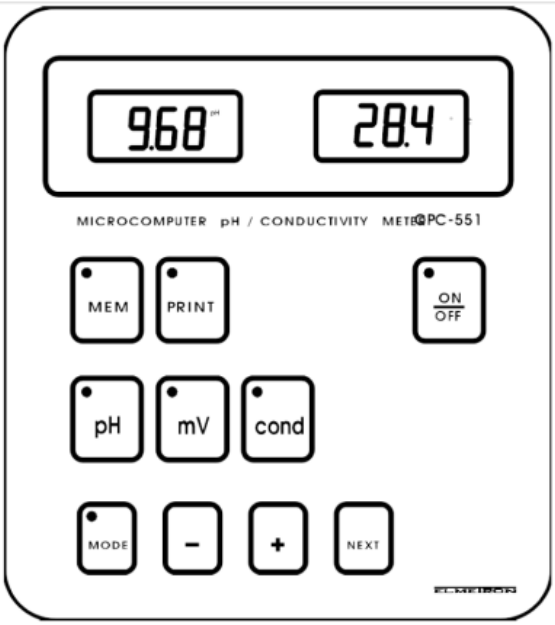
3. Pomiary

1. Wyznaczyć charakterystyki przetwarzania E = f(pH) w temperaturze otoczenia następujących czujników pH:

a) elektroda szklana S–201 + elektroda kalomelowa K–201,
b) elektroda szklana SP–201 + elektroda kalomelowa KP–201,
c) elektroda szklana Sp–201/2 (punkt zerowy dla pH = 2) + elektroda kalomelowa KP–201,
d) elektroda szklana SP–201 + elektroda chloro–srebrna KP–201 T,
e) czujnik kombinowany typu SA.

Zadawanie wartości pH dokonać za pomocą roztworów buforowych. Elektrody przed każdorazowym użyciem należy opłukać wodą destylowaną. Jako miliwoltomierz należy zastosować pH-metr cyfrowy typ CPC-551, umożliwiający pomiar SEM czujników pH w zakresie 0-700 mV z niedokładnością 0,1 mV w warunkach znamionowych. Na podstawie przeprowadzonych pomiarów określić: nachylenia charakterystyk badanych czujników pH, nieliniowość charakterystyki przetwarzania oraz punkty zerowe.

Przed przystąpieniem do pomiarów zapoznaj się z instrukcją obsługi pH-metru CPC-551, na rys. 19 przedstawiono jego panel.



Rys. 19. Panel mikrokomputerowego pH/konduktometr CPC-551.

2. Wyznaczyć wpływ temperatury na charakterystykę przetwarzania E = f(pH) wybranego czujnika pH. Podgrzać roztwory buforowe o wartościach pH: 2, 6 i 10 do temperatur: T_{ot}+10 K, T_{ot}+20 K i przeprowadzić pomiary SEM czujnika jak w punkcie 3.1, T_{ot} - temperatura otoczenia. Pomiary SEM czujnika wykonać dla następujących kombinacji usytuowania elektrod czujnika:

a) obie elektrody czujnika zanurzone w roztworze buforowym pH_N,

b) o temperaturze $T_{ot}+\Delta T$,
c) elektroda pomiarowa zanurzona w roztworze pH o temperaturze $T_{ot}+\Delta T$, elektroda odniesienia zanurzona w roztworze pH_N o temperaturze T_{ot}',
d) elektroda pomiarowa zanurzona w roztworze pH_N o temperaturze T_{ot}, elektroda odniesienia zanurzona w roztworze pH_N o temperaturze $T_{ot}+\Delta T$.

Na podstawie przeprowadzonych pomiarów wyznaczyć współrzędne punktu izopotencjalnego czujnika badanego, zależność czułości czujnika od temperatury (współczynnik α) i porównać ją z zależnością teoretyczną (17). Określić wymagania dotyczące korekcji charakterystyki pH-metru.

3. Wyznaczyć rezystancję wewnętrzną czujnika pH. Ze względu na bardzo dużą rezystancję elektrody szklanej, pomiar rezystancji wewnętrznej czujnika pH z tego typu elektrodą pomiarową można wykonać metodą pośrednią. Dla roztworu buforowego o pH różniącym się znacznie od pH, wykonać pomiar SEM E_1 czujnika pH z wykorzystaniem pH-metru CPC-551. Następnie zbocznikować wejście pehametru znaną rezystancją R_{obo} = 10 - 100 MΩ i ponownie zmierzyć wartość SEM E_2 czujnika pH.

Rezystancję wewnętrzną czujnika wyznaczyć z zależności:

$$R_{wew} = R_{obo}\frac{E_1-E_2}{E_1} \tag{37}$$

Takie same pomiary wykonać dla temperatur roztworu buforowego:
T_{ot} + 10 K, T_{ot} +20 K, T_{ot} + 30K. Wykreślić zależność R_{wew}=f(T) badanego czujnika pH.

4. Wyznaczyć wpływ parametrów korekcyjnych na charakterystykę pH-metru pH=f(U):
a) korekcji wzmocnienia (nachylenia): 94%, 97%, 100%, 101%,
b) ręcznej kompensacji temperatury: 0°C, 30°C, 50°C.

5. Wyznaczyć jakość działania ręcznej i automatycznej kompensacji temperatury dla temperatur: 15°C, 25°C, 35°C i roztworów buforowych pH = 2, 6, 10. Obliczyć wartość współczynnika γ jakości kompensacji temperatury dla poszczególnych temperatur i roztworów buforowych. Współczynnik γ jakości kompensacji określić jako stosunek błędu pomiaru ΔpH_k przy zastosowaniu kompensacji do błędu pomiaru ΔpH bez kompensacji.

$$\gamma = \frac{\Delta_k pH}{\Delta pH} \tag{38}$$

6. Zmierz konduktywność 100 ml wody destylowanej oraz roztworu powstających poprzez dosypywanie od 0,5g do 10 g NaCl (soli kuchennej), zwiększaj masę rozpuszczanej soli co 0,5g.

Przed przystąpieniem do pomiarów zapoznaj się z instrukcją obsługi konduktometr w mierniku CPC-551.

Literatura:

1. Piotrowski J. (red.): Pomiary. Czujniki i metody pomiarowe wybranych wielkości fizycznych i składu chemicznego, wyd. I, WNT, Warszawa, 2009; wyd. II, PWN, Warszawa, 2017;
2. Kampik M., Zakrzewski J: Sensory i przetworniki pomiarowe, wyd. I, Wyd. Politechniki Śląskiej 2013;
3. Zakrzewski J.: Czujniki i przetworniki pomiarowe, Wyd. Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2004;
4. Miłek M.: Metrologia elektryczna wielkości nieelektrycznych, Oficyna Wydawnicza Uniwersytetu Zielonogórskiego, Zielona Góra, 2006;
5. Brzózka Z., Wróblewski W.: Sensory chemiczne, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa, 1999;
6. Lapiński M.: Pomiary elektryczne i elektroniczne wielkości nieelektrycznych. Warszawa: WNT, 1971;
7. Modrzejewski B.: Pomiary pH. Warszawa: WNT, 1971;
8. Romer E.: Miernictwo przemysłowe. Warszawa: PWN, 1978;