

Määramatus pH mõõtmisel

Ivo Leito
TÜ Katsekoda
Ivo.leito@ut.ee

03.02.2005

1

pH meetri tööpõhimõte

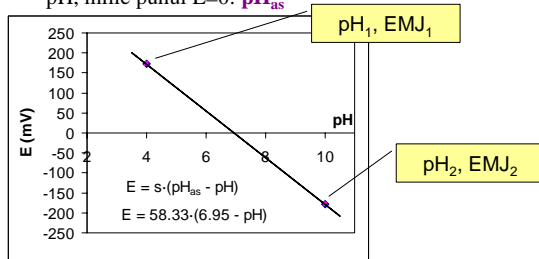
- Siin vaatleme vaid potentsiomeetrilist pH mõõtmist
- **Olemus:**
 - pH meeter on sisuliselt millivoltmeeter, mis mõõdab tema külge ühendatud elektroodisüsteemi elektromotoorjõudu (e. pinget elektroodide vahel)
 - pH meetri kalibreerimise ajal salvestatakse pH meetrisse **kalibreerimisgraafik**
 - kalibreerimisgraafiku järgi arvutab pH meeter pärast tundmatute lahuste pH mõõtmisel mõõdetud millivoltide järgi lahuse pH

03.02.2005

2

pH meetri tööpõhimõte

- Enamasti salvestab pH meeter
 - tõusu s (toatemperatuuril ca 59 mV/pH)
 - pH, mille puhul $E=0$: pH_{as}



03.02.2005

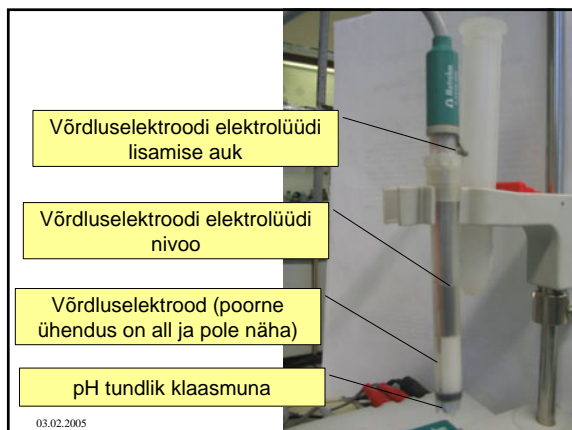
3

Elektroodid

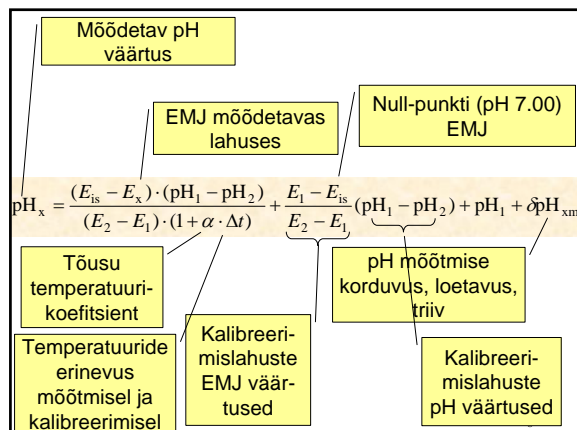
- Kaks elektroodi:
 - Indikaatorelektrood, selleks on enamasti niimetatud **klaaselektrood**
 - pH-tundlik osa on elektroodi allosas asuv klaasmuna
 - **Võrdluselektrood**
 - See elektrood on lahusega ühendatud poorse ühenduse kaudu, mis näeb välja täpi moodi (elektroodi küljel või all)
 - See täpp peab olema mõõtmisel ja hoidmisel lahuses sees
- Tänapäeval on need enamasti samas kestas koos, mistõttu tihti räägitakse ühestainsast elektroodist
- Lisaks on selles kestas enamasti ka **temperatuurisensor**

03.02.2005

4



03.02.2005



pH mõõtmise määramatus

- **pH mõõtmise määramatus EI OLE sama, mis pH meetri viimase komakoha täpsus!**
- pH mõõtmise määramatus sõltub paljudest faktoritest (järgmised slaidid)
- Täiesti normaalseks määramatuseks pH mõõtmisel võib pidada $\pm 0.04 \dots 0.06$ pH ühikut

03.02.2005

7

Määramatuse allikad

- pH meeter ja elektroodisüsteem
 - Korduvus
 - Triiv
 - pH meetri või elektroodisüsteemi omadused muutuvad kalibreerimise ja mõõtmise vahelisel ajal
 - Loetavus
 - Tõusu temperatuurikoefitsient
 - Tuleb jõuliselt märgu, kui kalibreerimise ja mõõtmise temperatuurid on erinevad
 - **Jääkdifusioonipotentsiaal**
 - Tekib, kui kalibreerimislahuste ja mõõdetava lahuse ioonne koostis pole sama
 - Sõltub elektroodi tüübist, mõõdetavast lahusest, segamise kiirusest jne

03.02.2005

8

Määramatuse allikad

- Kalibreerimislahused
 - Lahuste/standardainete “olemuslik” määramatus
 - Valmistamise mitte-ideaalsusest tingitud määramatus
 - Vee puhtus
 - Kogused
 - Kalibreerimislahuste **võimalikust riknemisest** tingitud määramatus
 - pH 4.00 säilib väga hästi
 - pH 7.00 mõnevõrra halvemini
 - pH 10.00 tuleb hoolega hoida õhu eest ja ka siis kipub pH langema (neelab õhust CO₂)
 - Temperatuuriefekt
 - Kalibreerimislahuste pH väärtused sõltuvad temperatuurist

03.02.2005

9

Määramatuse allikad

- Uuritav proov
 - **pH-meeter mõõdab proovi sellisena, nagu see mõõtmise ajal on**
 - Proovi pH võib olla selleks ajaks muutunud
 - pH on kaunis muutlik suurus
 - Proovi mõõtmise ajal võib proovi pH muutuda
 - Segamine peab olema mõõtmisel ja kalibreerimisel samamoodi tehtud

03.02.2005

10

Eriolukorrad

- pH väärtused **alla 2 ja üle 12**
 - Jääkdifusioonipotentsiaal suur
 - Kalibreerimislahused haruldased
- **Pastad, suspensioonid, “mõglad”**
- Suhteliselt **puhas vesi**
 - Puhvermahtuvus väga madal: pH läheb kergesti paigast
 - Juhtivus väga madal: pH meeter töötab halvasti
- **Mittevesikeskkonnad**

03.02.2005

11

pH määramatuse arvutaja veebis

- Aadress:
<http://www.ut.ee/katsekoda/ph/>

03.02.2005

12

Eeldused

- Töökorras ja hooldatud seade
- Korrektnen mõõtmine
 - Näidu püstitumine oodatakse ära
 - Ei esine proovi ülekandmist eelmisest mõõdetud lahusest
 - Elektrod on sukeldatud õige sügavuseni
- Proovi pH ei muutu ajas
- Kalibreerimislahused värsked

03.02.2005

13

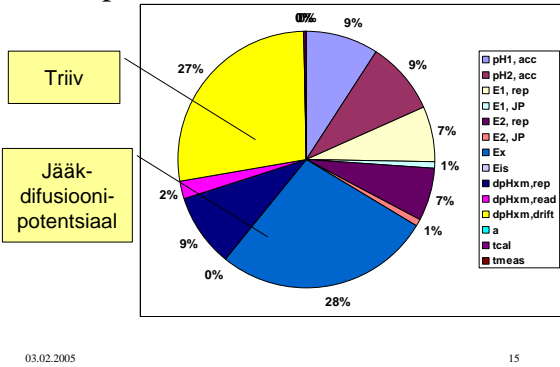
Näited

- Igati “tavaline” pH mõõtmine
- Lähteolukord:
 - Kahe punkti kalibreerimine 4.00 ja 10.00 puhvritega
 - Mõõtmine ja kalibreerimine sama temperatuuri juures
 - Uuritava lahuse pH = 7.00

03.02.2005

14

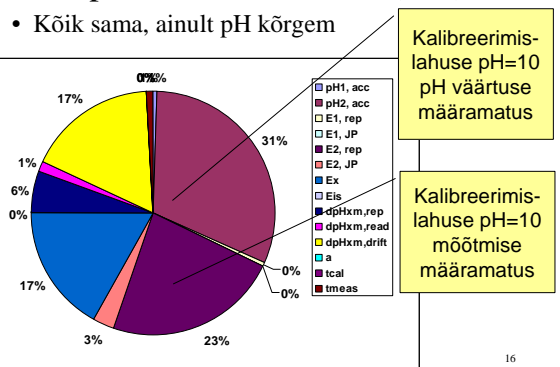
pH = 7.000 ± 0.038 (k=2)



03.02.2005

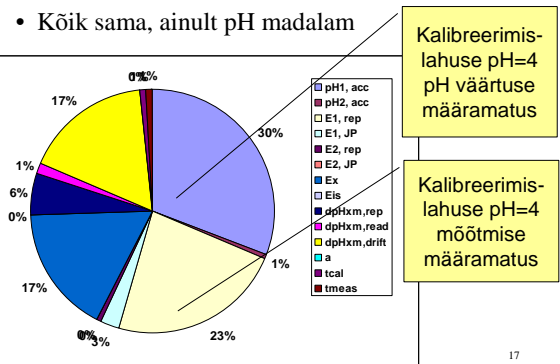
15

pH = 11.000 ± 0.048 (k=2)



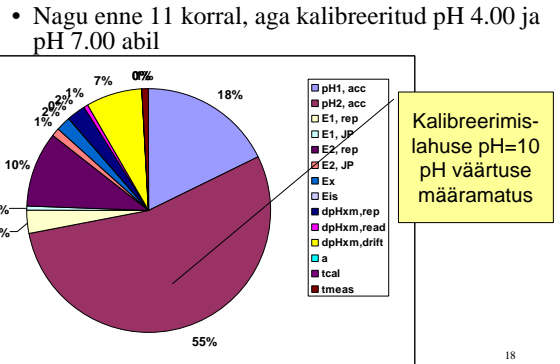
16

pH = 3.000 ± 0.049 (k=2)



17

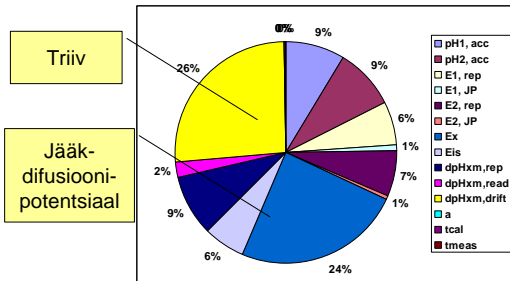
pH = 11.000 ± 0.073 (k=2)



18

$$\text{pH} = 7.000 \pm 0.039 \quad (k=2)$$

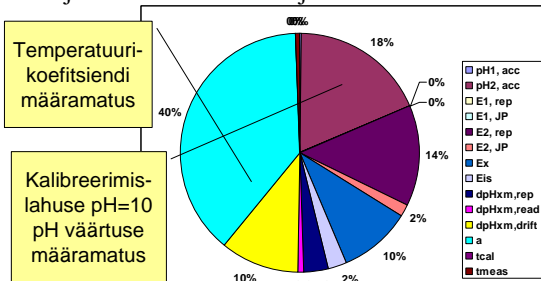
- Nagu enne pH = 7, ainult nüüd kalibreeritud 25 ja mõõdetud 35 kraadi juures



03.02.2005

$$\text{pH} = 11.000 \pm 0.062 \quad (k=2)$$

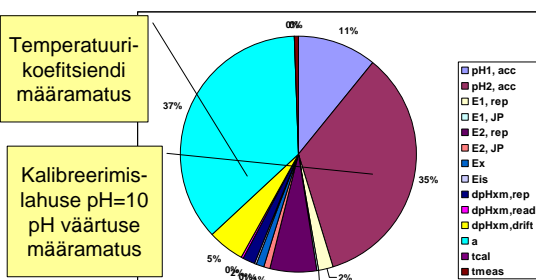
- Nagu esimene pH = 11, ainult nüüd kalibreeritud 25 ja mõõdetud 35 kraadi juures



03.02.2005

$$\text{pH} = 11.000 \pm 0.090 \quad (k=2)$$

- Nagu eelmine, kalibreeritud pH 4.00 ja pH 7.00 abil



03.02.2005

Klaaselektroodi hoidmine

- Elektroodi tuleb hoida tootja poolt ette nähtud lahuses
 - See on tootjalt tootjale väga varieeruv
 - Kombineeritud elektroodi korral on soovitatav, et see on sama lahus, mis on võrdluselektroodis (sageli 3 M KCl, vahel ka küllastunud KCl)
- Tuleb vältida lahuse kuivamist!**
 - Kui see on juhtunud, siis enne mõõtmist tuleks elektroodi leotada ca 24 h
- Võrdluselektroodi lahuse tase peab olema kõrgemal kui elektroodi säilituslahuse tase!

03.02.2005

22

pH meetri kalibreerimine ja pH mõõtmine

- Kalibreerimise sagedus sõltub rakendusest
- Kui kasutatav elektrood on alles uus, siis kindlasti iga päev kalibreerida
- Kaval on monitoorida elektroodi olekut, siis saab näha, kui sageli kalibreerida
- Kalibreerida tasub **vähemalt kahe punkti** järgi, kui pole just väga vähenõudlik rakendus
- Standardlahuste valimisel tuleb arvestada, millise pH-ga lahused on konkreetse pH meetri jaoks ette nähtud

03.02.2005

23

pH meetri kalibreerimine ja pH mõõtmine

- Kalibreerimislahuste pH väärtused peaksid olema ideaalis olema sellised, et uuritavate lahuste pH väärtused jääksid nende vahele
- Kui mõõdetakse mõõdukalt happelisi pH väärtusi või mitte palju üle 7, siis vast parim variant on standardpühvrid 4.00 ja 7.00
- Puhverlahuste 4.00 ja 10.00 kasutamine on universaalsem, aga 10.00 korral peab olema eraldi hooldus

03.02.2005

24

pH meetri kalibreerimine ja pH mõõtmine

- Kalibreerimine ja pH mõõtmine peavad toimuma, kui vähegi võimalik, samades tingimustes:
 - Mõlemal juhul enam-vähem sama segamiskiirus
 - Segamine on kindlasti soovitatav
 - Tuleb silmas pidada, et segaja ei lööks vastu elektroodi
 - Lähedane lahuse temperatuur

03.02.2005

25

pH meetri kalibreerimine ja pH mõõtmine

- Lahuse nivoo nii mõõtmise kui ka kalibreerimise juures peab olema selline, et klaaselektroodi klaasmuna ja võrdluselektroodi poorne ühendus oleksid lahusega kaetud
- Nii mõõtmise kui ka kalibreerimise juures tuleb silmas pidada, et **pH meetri näit ei püstitu silmapilkselt**
 - aega võib minna ka mitu minutit
 - Eriti kaua võib aega minna pastade, muda, halvasti juhtivate lahuste, bioloogiliste objektide puhul
 - pH meetrite sisse-ehitatud indikaatorid, mis peaksid näitama, kas näit on stabiilne, on tihti liiga optimistlikud

03.02.2005

26

pH meetri kalibreerimine ja pH mõõtmine

- Nii mõõtmisel kui ka kalibreerimisel tuleb elektrood enne järgmisesse lahusesse sukeldamist hoolikalt loputada ning ettevaatlikult paberiga veetilgad eemaldada
- Nii mõõtmisel kui ka kalibreerimisel tuleb avada elektroodi ülaosas olev auk (kui seda on)
- **Klaaselektroodi klaasmuna on väga õrn** - seda ei tohi mingil juhul kuhugi vastu lüüa!

03.02.2005

27

Probleemid pH mõõtmisel

- Näit ujub või hüppab:
 - Elektroodisüsteemi elektriline takistus on kõrge
 - pistik on halvasti sees
 - Võrdluselektroodi poorne ühendus on ummistunud (seda esineb bioobjektide mõõtmisel)
 - Klaasmuna sees on mõra
 - elektrihäired (staatiliselt laengud riietest, mürad elektrivõrgust, magnetsegajast): proovida maandamist
 - Proovi pH muutub mõõtmise käigus
 - Proov halvasti puhverdatud
 - Proovi juhtivus madal

03.02.2005

28

Probleemid pH mõõtmisel

- Näit ei reprodutseeru
 - Elektrood on alles kasutusele võetud ja pole piisavalt kaua leos olnud
 - Proovi pH muutub mõõtmise käigus
 - Proov halvasti puhverdatud

03.02.2005

29

Probleemid pH mõõtmisel

- Näit on stabiilne ja reprodutseerub, kuid on ilmselgelt vale
 - midagi on juhtunud kalibreerimisel, võimalik, et:
 - puhvrid on sassi aetud
 - mõni puhver on vananenud
- Lisaks nendele probleemidele on veel terve rida probleeme, mis väljenduvad mitmesugustes pH meetri veateadetes
- Need sõltuvad konkreetsest pH meetrist

03.02.2005

30