

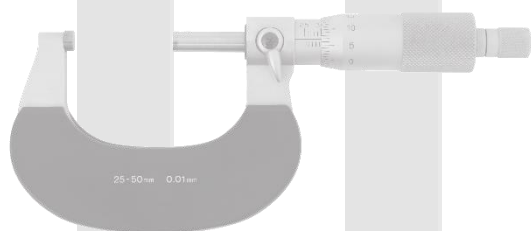
# PH-ELEKTRODEN I PRAKSIS

ØVELSE MED ARDUINO

UNDERVISNINGSELEMENT

# #03

—  
UNDERVISNING  
I MÅLETEKNIK

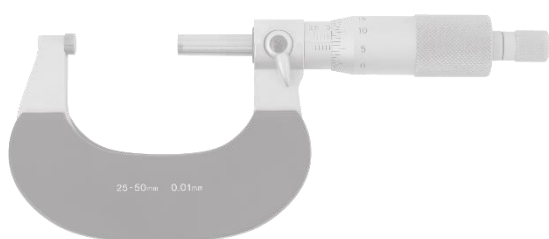




# PH-ELEKTRODEN I PRAKSIS

Jacob Larsen og Jesper Bjerge Christensen, DFM A/S

1. udgave – Oktober 2020



*Copyright © 2020 metrologi.dk – Materialet må ikke anvendes til kommercielt brug, uden tilladelse fra metrologi.dk.*

*Metrologi.dk er finansieret af Styrelsen for Forskning og Innovation i perioden 2016 – 2020. Materiale er udarbejdet i et samarbejde mellem GTS-institutterne DFM A/S, FORCE Technology og DELTA - a part of FORCE Technology.*

*Læs mere om projektet på [www.metrologi.dk](http://www.metrologi.dk).*

*Parterne i Metrologi.dk kan ikke gøres ansvarlig for fejl og mangler i indholdet af undervisnings materialet eller i indholdet på websitet, samt indholdet i de eksterne dokumenter og websites, der linkes til, medmindre andet følger af dansk rets almindelige regler.*

*Grafisk design af: Henriette Schäfer Høyrup og David Balslev-Harder.*

## Indholdsfortegnelse

1 Formål .....	1	5 Kalibrering .....	3
2 Forsøgskomponenter.....	1	6 Usikkerhedsbudget .....	5
3 Baggrund .....	1	7 Afrunding .....	6
4 Opsætning af pH-elektroden .....	2		

# 1 Formål

Målet med denne øvelse er at bygge og kalibrere en pH elektrode.

Gennemførelse af øvelsen bør resultere i

- fundamentalt kendskab til den matematiske model der beskriver sammenhængen mellem en målt spændingsforskel og pH værdi.
- fundamentalt kendskab til basal databehandling og lineær regression i Excel.
- fundamentalt kendskab til hvordan et usikkerhedsbudget opstilles.

Forsøget kan udføres i grupper af 2-3 eller solo.

# 2 Forsøgskomponenter

Til øvelsen vil der være brug for følgende:

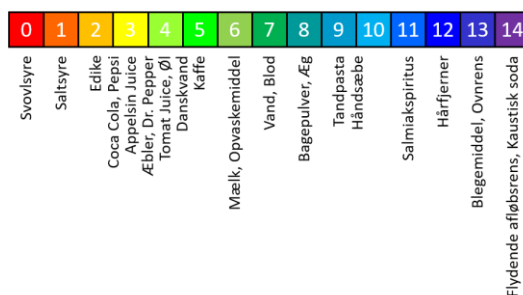
- En Arduino.
- En pH-elektrode (for eksempel: <https://arduinotech.dk/shop/ph-analytical-survey-electrode-sensor/>).
- pH-elektrodens styremodul (for eksempel: <https://arduinotech.dk/shop/ph-sensor-module-bnc/>).
- Sporbare pH referencer.

# 3 Baggrund

Kemiske reaktioner der foregår i vandig opløsning er involveret i overvældende grad i mange forskellige brancher i industri, og mange af disse reaktioner skal foregå i enten et surt eller et basisk miljø. Fælles for disse er, at pH, som måler i hvilken grad et vandigt miljø er enten surt eller basisk, skal være kendt og skal kunne ændres på en kontrolleret måde. Derfor er det vigtigt at kunne bestemme pH i en vandig opløsning. De danske kemikere Søren Sørensen og Johannes Brønsted fastlagde pH begrebet i trediverne ud fra vands autohydrolyse. En hydrolyse er en kemisk reaktion mellem en syre og en base. Rent vand er en amfolyt, hvilket vil sige at vandmolekyler kan virke både som en syre og en base i en hydrolyse og den vil derfor reagere med sig selv. Reaktionskemaet for vands autohydrolyse er

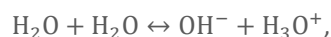
## Boks 1: pH i hverdagen

Målestørrelsen pH er defineret som et mål for surhedsgraden af en vandig opløsning. Endvidere kan pH kun måles på en meningsfuld måde i opløsninger, som har den egenskab, at tilsætning af en mindre, men dog signifikant, mængde syre eller base kun fører til en forsvindende lille ændring af opløsningens pH-værdi. Sådanne opløsninger kaldes puffere. Dog har de fleste opløsninger vi finder i vore hverdag en pH værdi. Nedenstående figur 1 viser et udvalg af disse.



Figur 1.

Ligning 1:

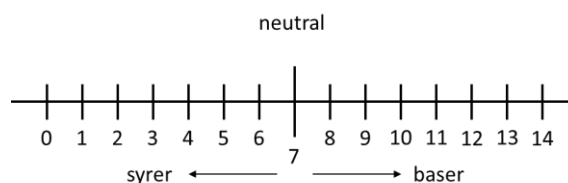


hvor ligevægt dikterer at der kun er få vandmolekyler der er omdannet til  $H_3O^+$  (Hydronium) og  $OH^-$  (Hydroxid). pH værdien er defineret som

Ligning 2:

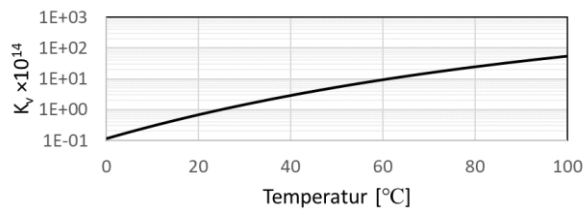
$$pH = -\log_{10}(a_{H_3O^+}),$$

hvor  $a_{H_3O^+}$  er koncentrationen af Hydronium. Hydronium dannes så snart en syre opløses i vand. Ved stuetemperatur betyder en pH på 7, at der er tale om en neutral vandig opløsning, mens højere og lavere pH indikerer hhv. basisk og sur som indikeret på pH skalaen i figur 2.



Figur 2. pH-skalaen.

Massevirkningsloven for vands autohydrolyse giver



Figur 3. Ligevægtskonstantens afhængighed af temperatur.

Ligning 3:

$$a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{OH}^-} = K_v(T),$$

hvor  $K_v(T)$  er ligevægtskonstanten for reaktionen.  $\text{H}_2\text{O}$  er ikke inkluderet i massevirknings-loven da det er antaget at koncentrationen af vand ikke ændre sig nævneværdigt under reaktionen og derfor gælder dette udtryk kun i fortyndede vandige opløsninger. Heldigvis foregår langt de fleste hydrolyser netop i fortyndede vandige opløsninger.

Ligevægtskonstanten afhænger, som det ses på figur 3, ganske svagt af temperaturen, men konventionelt fastlægger man pH værdien ved stuetemperatur på 25 °C.

I helt rent vand forventer man at  $\text{H}_3\text{O}^+$  og  $\text{OH}^-$  skabes i forholdet 1:1 og hvis man måler de tilhørende koncentrationer ved 25 °C finder man

Ligning 4:

$$a_{\text{H}_3\text{O}^+} = a_{\text{OH}^-} = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L},$$

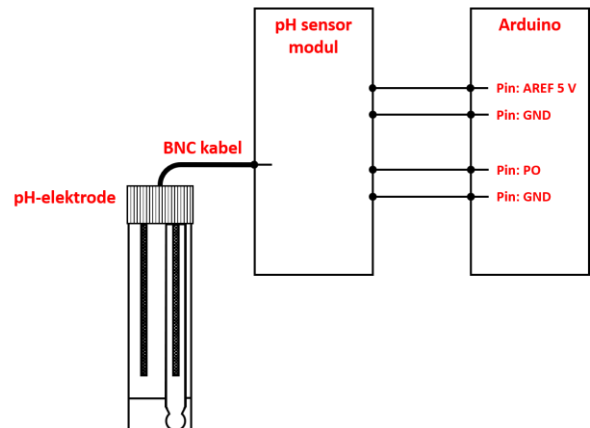
og derfor også  $K_v(25 \text{ °C}) = 1,0 \cdot 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2$ . I rent vand finder man derfor pH værdien

Ligning 5:

$$\text{pH} = -\log_{10}(1,0 \cdot 10^{-7}) = 7.$$

## 4 Opsætning af pH-elektroden

Opstillingen består af en pH-elektrode, et pH sensor modul og en Arduino. Dette ses på figur 4. pH-elektroden kobles til sensormodulet via et kabel med BNC (Bajonet Neill-Concelman) fatning. pH-sensor



Figur 4. Oversigt over tilslutningen af pH-elektroden.

modulet samt et eksempel på en pH-elektrode ses på figur 5.

### pH-elektroden

En pH-elektrode er et praktisk måleapparat der kan bruges til at bestemme pH-værdien af en given opløsning via en elektrisk spændingsforskel. pH-elektroden tillader således at en elektrisk spændingsmåling (i volt) kan omsættes til en pH-værdi via en tilnærmelsesvis lineær sammenhæng:

Ligning 6:

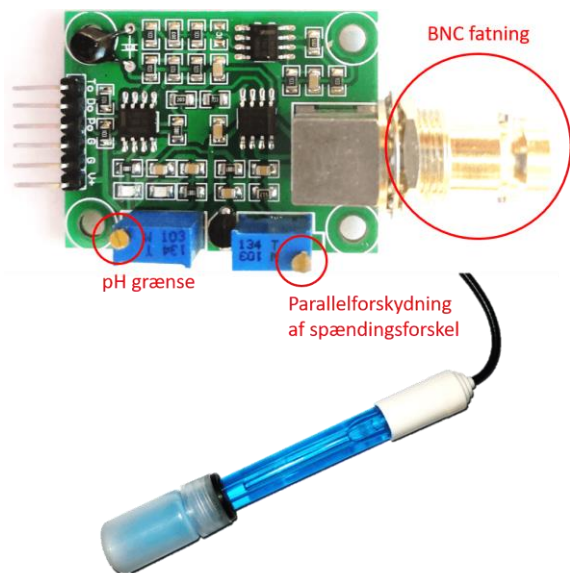
$$U = \alpha \cdot \text{pH} + \beta.$$

Apparatet er konstrueret således at elektroden primært er følsom overfor  $\text{H}^+$ -ioner. Dog, vil andre positive ioner (kationer), såsom  $\text{Na}^+$  og  $\text{K}^+$ , begynde at påvirke spændingspotentialen målt af pH-meteret hvis opløsnings  $\text{H}^+$ -koncentration er meget lav ( $\text{pH} > 11-12$ ). En anden ting man bør være opmærksom på når man bruger en pH-elektrode er at lineariteten tilsvarende også ophører ved måling på ekstremt syrlige opløsning ( $\text{pH} < 0$ ). Man kan læse meget mere om pH-elektroden og dens virkemåde i kompendiet "K2 – pH-metre".

### pH-modulet

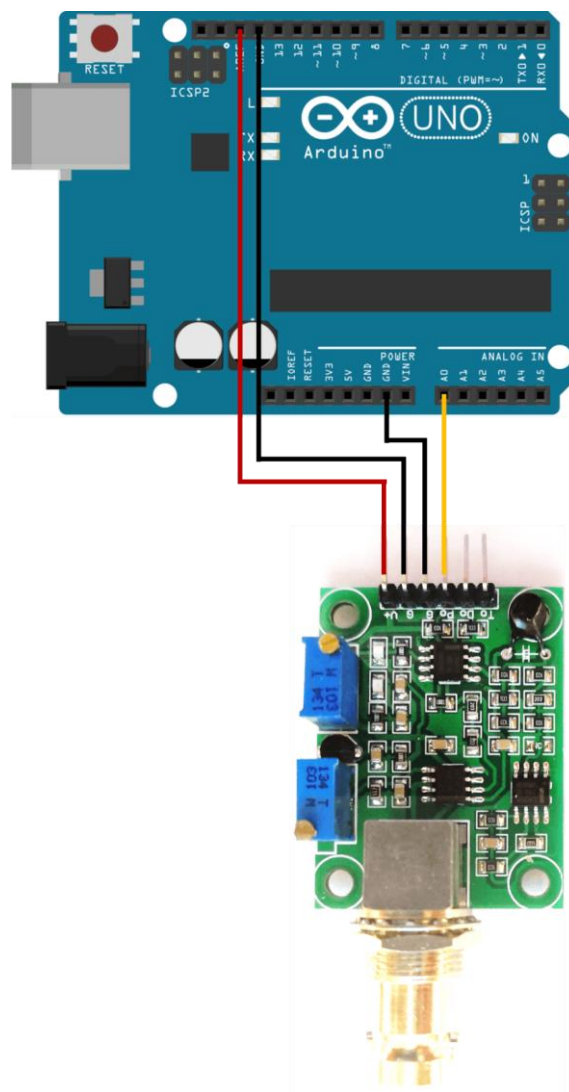
pH-modulet bruges primært til at interface pH-elektroden med Arduinoen. Modulet har 2 skruer som er fremhævede på figur 5. Den skrue der sidder tættest på BNC stikket har formålet at man kan parallelforskyde den spændingsforskel som der udlæses på PO stikket (dvs. en ændring af  $\beta$  i Ligning 6). Når man tager modulet i brug første gang, står denne skrue på

en tilfældig position, og hvis denne forskydning er meget stor kan det ske at Arduinoens spændingsområde ikke er i stand til at afdække det undersøgte pH-interval. Derfor kan det være nødvendigt at begynde med at indstille denne skrue så en pH på 7 svarer til ca. 2,5 V.



Figur 5. Billede af pH-sensor modulet og pH-elektroden.

pH-modulet har 6 elektriske pins benævnt med TO, DO, PO, G, G og V+. TO er udlæsningen af den termistor der sidder på sensormodulet. Hvis målingen af pH foregår ved stuetemperatur, hvilket anbefales, kan denne pin efterlades uforbundet. Sensormodulet har en rød LED som lyser når pH udlæsningen kommer over en vis værdi, kaldet pH grænsen. Når dette sker løftes spændingsforskellen på DO til 3,3 V. Ligeledes behøves denne pin ikke at forbindes til Arduinoen da den blot kan monitoreres ved modulets røde LED. Hvis denne lyser justeres skruen længst fra BNC-stikket indtil LED'en slukker. PO er spændingsudlæsningen, og denne forbindes til en analog pin på Arduinoen (fx A0). Derudover er der G, som er jord til pH udlæsningen, G, som er jord til sensormodulet og V+, som forbindes til Arduinoens 5V DC forsyningsspænding. Figur 6 viser en skematisk fremstilling af hvordan pH-modulet kan kobles til Arduinoen.



Figur 6. Forbindelse mellem Arduino Uno og pH-sensor modulet.

## 5 Kalibrering

I denne øvelse skal I kalibrere en pH-elektrode ved hjælp af (mindst) 3 referencevæsker med velkendt pH. En referencevæske har en pH-værdi der er sporbar til en primærnormal og er således den type væske man kalder en pH-puffer. Som nævnt ovenfor udlæser pH-elektroden ikke pH direkte, men derimod spændingsforskellen imellem glaselektroden og en referenceelektrode. Fremgangsmåden for kalibreringen er som følgende:

Hæld de forskellige pH referencevæsker op. Gerne nogle med pH under 7, en med pH på 7 og nogle med pH over 7.



Figur 7. Forskellige pH-buffere klargjort til kalibrering af pH-elektrode.

Start med den neutrale opløsning med en pH på omkring 7 og indstil skruen der parallelforskyder spændingsforskellen, så der opnås en spændingsforskel på omtrent 2,5 V.

Brug nedenstående kode til at udlæse spændingsforskellen med Arduino-UNO enheden.

```
// Introducer de nødvendige konstanter
int ADCpH;
float UpH;
float pH;

void setup() {
  Serial.begin(9600);
}

void loop() {
  // DAQ udlæsning
  ADCpH = analogRead(A0);
  // beregner spændingsforskellen
  UpH = 5.0 / 1023.0 * ADCpH;
  // Skriv den aktuelle værdi til 'Serial Monitor'
  Serial.print("Spændingsforskel: ");
  Serial.print(UpH, 3);
  Serial.println(" ");
  // kun for at gøre det lettere at se udlæsningen.
  delay(1000);
}
```

Mål nu spændingsforskellen i de forskellige pH-puffer (skyl gerne elektroden i vand mellem hver måling), og noter resultaterne samt de tilhørende pH-værdier i et skema som vist nedenunder.

Tabel 1. Indsæt jeres kalibreringsmålinger her.

Analog udlæsning	Spændingsforskel [V]	pH

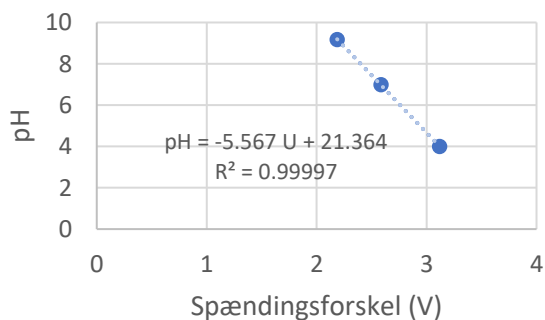
På grund af virkemåden af pH-elektroden, så forventer man at sammenhængen mellem spændingsforskel,  $U$ , og pH er lineær

Ligning 7:

$$\text{pH} = a \cdot U + b,$$

hvor koefficienterne  $a$  og  $b$  findes ved lineær regression (se kompendiet "A2a Introduktion til usikkerhedsbudgetter, regneark").

Resultatet skulle gerne ligne nedenstående graf.



Figur 8. Kalibreringskurve for pH-elektrode ved brug af 3 forskellige pH-pufferopløsninger.

Det sidste der mangler er nu at opdatere koden som vist herunder. Indsæt selv kalibreringskoefficienter i den anviste linje.

```
// Introducer de nødvendige koefficienter
int ADCpH;
float UpH;
```



```
float pH;

void setup() {
  Serial.begin(9600);
}

void loop() {
  // DAQ udlæsning
  ADCpH = analogRead(A0);
  // beregner spændingsforskellen
  UpH = 5.0 / 1023.0 * ADCpH;
  // beregner pH ud fra lineær model
  pH = 21.364 - 5.567 * UpH; // Indsæt her
  // Skriv den aktuelle værdi til 'Seriel Monitor'
  Serial.print("pH: ");
  Serial.println(pH, 3);
  // kun for at gøre det lettere at se udlæsningen.
  delay(1000);
}
```

## 6 Usikkerhedsbudget

Med den kalibrerede pH-elektrode er det muligt at måle pH-værdien af ukendte opløsninger. Dog er det vigtigt at tage i betragtning at de nye målingers præcision afhænger af mere end blot usikkerheden på de nye spændingsmålinger – der er nemlig også en væsentlig usikkerhed forbundet med de fundne kalibreringskoefficienter. Disse findes i forbindelse med den lineære regression foretaget med "A2a Introduktion til usikkerhedsbudgetter, regneark". Et eksempel på dette ses i figur 10, hvori vi har fundet standardusikkerhederne  $u(a) = 0.029 \text{ V}^{-1}$  og  $u(b) = 0.077$  på kalibreringskoefficienterne  $a = -5.567 \text{ V}^{-1}$  og  $b = 21.364$ .

Som eksempel antages det nu at vi laver en ny måling på en væske bestående postevand. Der foretages 7 målinger som giver en gennemsnitlig spændingsaf-læsning på 2.59 V og med en tilhørende standardafvigelse på 0.02 V. Den tilsvarende pH-værdi samt usikkerheden på denne kan nemt udregnes via DFM's GUM ark (se kompendium "A3 – Regneark til usikkerhedsbudgetter"). Dette er gjort i figur 10.

Alternativt kan pH-værdien udregnes som:

$$pH_{\text{eksempel}} = -5.567 \text{ V}^{-1} \cdot 2.59 \text{ V} + 21.364 = 6.95,$$

LINEST output: $y = a \cdot x + b$			
A	-5.567003	21.363984	B
Std Err A	0.029025	0.077104	Std Err B
R2	0.999973	0.019157	Std Err y
F	36787.433630	1.000000	degfree
Ssreg	13.500650	0.000367	Ssresid

Figur 9. Lineær regression indeholdende standardusikkerheder på hældningskoefficienten  $a$  og skæringen  $b$ .

GUM-ark for øvelse med pH-elektrode					
$i$	Målestørrelse (enhed)	Fordeling	$x_i$	$u(x_i)$	$u_i(y)$
1	Målt spændingsforskel (V)	Normal	2.59	0.02	-0.11134
2	Kalibreringskoefficient, a (1/V)	Normal	-5.567	0.029	0.07511
3	Kalibreringskoefficient, b	Normal	21.364	0.077	0.077
4					
5					
6					
7					
8					
9					
10					
11					
12					
13					
14					
15					
<b>y</b>	Navn på beregnet målestørrelse (enhed)	Normal	6.94547	0.154813	
DFM-GUM ver. 2.2a		Conf. level =	95.45%	k =	2.0000
		Result =	6.95	U =	0.31
Model: $Y = X_1 \cdot X_2 + X_3$					

Figur 10. pH-værdi og tilhørende usikkerhed beregnet via DFM's GUM.

og ( $k=1$ ) standardusikkerheden på dette kan regnes som:

$$u(pH_{\text{eksempel}}) = \sqrt{(0.02 \cdot (-5.567))^2 + (0.029 \cdot 2.59)^2 + (0.077)^2} = 0.155,$$

hvilket altså resulterer i et resultat med en dækningsgrad på 95% ( $k=2$ ):

$$pH_{\text{eksempel}} = 6.95 \pm 0.31.$$

## 7 Afrunding

- Den kalibrerede pH-elektrode er nu et pH-meter, hvilket betyder at det kan bruges til at etablere pH-værdien af andre opløsning. Hvad er fx pH-værdien af Coca Cola, Pepsi, eddikkesyre og æblejuice?
- I det brugte eksempel ovenfor fås heldigvis en neutral pH som indeholder 7.0 i konfidensintervallet. Diskuter usikkerhedsbidragene og overvej hvad der kunne gøres for at nedbringe den samlede usikkerhed på resultatet.
- Er den udmålte spændingsforskel varierende eller stabil i tid? Brug evt. Arduino-IDE'ens plotter til at observere den udlæste spændingsværdi.