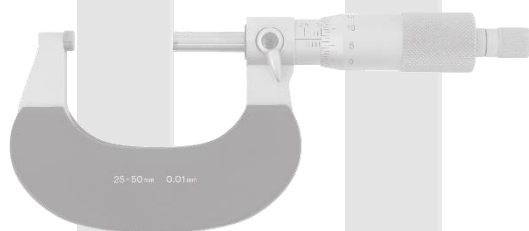


**pH-metre**

**UNDERVISNINGSELEMENT**

**K2**

—  
**UNDERVISNING  
I MÅLETEKNIK**



**metrologi.dk**

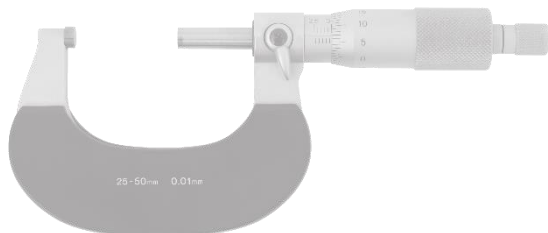


# pH-metre

Carsten Thirstrup og Sabrina R. Johannsen, DFM A/S

1. udgave – Maj 2017

2. udgave – Oktober 2019, redigeret af Mathias Geisler, DFM A/S



Copyright © 2017 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 – 2018. 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.

## Contents

<b>1 Måling af pH med et pH-meter .....</b>	<b>1</b>
Boks 1: Måling af pH ved brug af rødbedesaft .....	1
1.1 Baggrund.....	1
1.2 pH-målemetoder .....	1
1.3 Potentiometrisk målemetode.....	2
Boks 2: Sporbarhed til pH-målinger.....	3
1.3.1 Sporbarhed.....	3
1.4 pH-glaselektrode og referenceelektrode.....	4
1.4.1 Glaselektroden .....	4
1.4.2 Referenceelektroden.....	5
1.4.3 Nernst ligningen .....	6
1.5 pH-metret .....	7
1.6 Måling af pH i produktionsprocesser.....	9
<b>2 Vedligeholdelse af pH-elektroder .....</b>	<b>9</b>
2.1 Glaselektroden.....	10
2.2 Referenceelektroden .....	10
<b>3 Kalibrering af et pH-meter .....</b>	<b>11</b>
3.1 Temperaturkalibrering af pH-metret .....	13
3.2 Kontrol af pH-metret før brug .....	14
3.2.1 Temperatur .....	14
3.2.2 Nulpunktsafvigelse og følsomhed .....	14
3.2.3 Stabiliteten .....	14
3.2.4 Repeterbarhed .....	14
3.2.5 pH-elektroder .....	14
3.2.6 Asymmetripotentiale .....	14
<b>4 Usikkerhedsbudget .....</b>	<b>15</b>
Boks 3: Usikkerhedsbidrag fra digital aflæsning ..	15
<b>5 Opsummering .....</b>	<b>17</b>
<b>6 Ordliste .....</b>	<b>18</b>
<b>7 Litteratur.....</b>	<b>19</b>
<b>8 Læringsudbytte .....</b>	<b>20</b>

# 1 Måling af pH med et pH-meter

## 1.1 Baggrund

Undervisningselement K2 omhandler pH-metre og måling med pH-metre. Det forudsættes at den studerende enten har gennemgået undervisningselement K1 – pH-måling, eller har tilegnet sig tilsvarende viden om pH-skalaen og pH-målinger.

## 1.2 pH-målemetoder

I skolen har du muligvis prøvet at måle pH med indikatorpapir (se Figur 2), eller du har prøvet at udtrække saft fra et rødkålshoved og benyttet det som pH-indikator, se boks 1.

I dag er langt de fleste pH-målinger imidlertid baseret på en elektrokemisk målemetode. Ved denne måles en spænding i en elektrokemisk celle. Cellen minder om den, elektriske batterier består af. En sådan målemetode kaldes for en *potentiometrisk målemetode*. Når der i det følgende tales om pH-måling og pH-metre er det udelukkende den potentiometriske målemetode, der refereres til.



Figur 2: pH indikatorpapir.

## Boks 1: Måling af pH ved brug af rødkåbesaft



Figur 1: Rødkålssaft tilsat forskellige syrer og baser hvilket resulterer i et farveskift. Rødkålssaft kan altså benyttes som pH-indikator, idet en bestemt farve svarer til en bestemt pH-værdi (fotoğraf: Supermarkt!).

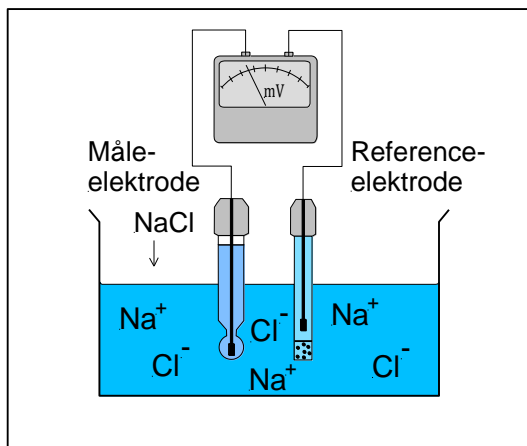
Når rødkålssaft blandes med væsker som citronsaft eller sodavand giver det en rødlig farve, mens rødkålssaften bliver blålig når den blandes med opvaskemaskinesæbe eller bagepulver (Figur 1).

Farveskiftet forekommer fordi rødkål indeholder anthocyaniner. Anthocyanin er et molekyle, som ved tilstedeværelsen af en syre eller en base ændrer struktur. Strukturændringen gør, at molekylets evne til at dæmpe bestemte farver ændres. Det betyder, at ved iblanding af væsker med forskellige surhedsgrader vil forskellige farver dæmpes. Derfor ændrer rødkålssaften farve, når den tilsættes syre eller base.

Måling af pH ved hjælp af rødkålssaft er en optisk metode til at måle pH. Dog er inspektion af en farve med det blotte øje ikke en særlig nøjagtig måde at måle pH-værdien. Der findes dog optiske sensorer, som baserer måling af pH på en optisk dæmpningsmåling af et pH-afhængigt farvestof.

### 1.3 Potentiometrisk målemetode

Metoden er baseret på måling af spændingsforskellen mellem to elektroder; en *indikatorelektrode* (*målelektrode*) og en spændingsstabil *referencelektrode*. Ved en pH-måling neddyppes de to elektroder i den væske, hvor pH-værdi skal måles (se Figur 3). Spændingsforskellen, som måles i et pH-meter, er proportionalt med pH-værdien. Mere herom i afsnit 1.4.1



Figur 3: Schematisk illustration af pH elektroder (målelektrode/indikatorelektrode og referencelektrode), som er neddyppet i en elektrolyt. I dette tilfælde består elektrolytten af natriumklorid (NaCl) opløst i vand.

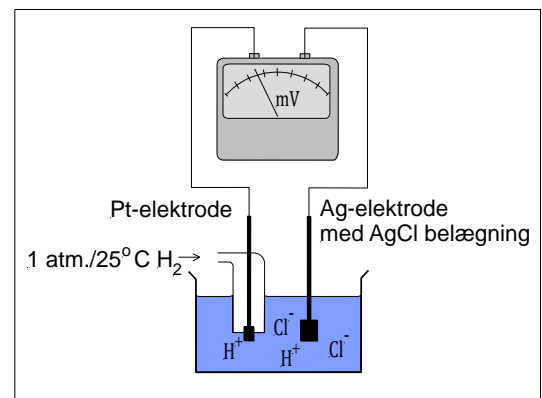
Væsken, som måles, indeholder frie positive og negative ioner, men vil samlet set være neutral. En sådan væske muliggør, at der kan løbe en elektrisk strøm og kaldes for en *elektrolyt*. De væsker, man måler med et pH-meter, er elektrolytter. Kun væsker, som kan lede en strøm, kan måles med et pH-meter.

Hver af de to elektroder i elektrolytten vil være af et metal som f.eks. platin, sølv eller kviksølv. Elektroderne sørger for elektrisk forbindelse mellem elektrolytten og det elektriske kredsløb, som udgør et målesystem. Målesystemet kaldes for et *pH-meter* (se afsnit 1.4).

For at sikre, at der over hele verden måles pH på samme måde, har den internationale organisation

IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) indført en standardmetode [1]. Denne standardmetode er baseret på en potentiometrisk målemetode, hvor en *standardbrintelektrode* defineres til at have en spænding på 0 V.

Figur 4 viser skematisk en standard brintelektrode, som består af en "platinum black" (Pt) elektrode neddyppet i en opløsning med brint. For at kunne måle en spændingsforskelle er standardbrintelektroden forbundet til en sølvkloridreferenceelektrode (AgCl). Kombinationen af standardbrintelektrode og sølvklorid-referenceelektrode kalder man også for en *Harned-celle*.



Figur 4: Schematisk illustration af en standard brintelektrode som består af en platinelektrode (Pt) belagt med "platinum black". Elektroden er forbundet til en sølvklorid-referenceelektrode (AgCl), således at en spændingsforskelle kan måles.

Elektroderne er (typisk) neddyppet i en 0,01 mol/kg opløsning af saltsyre (HCl). Saltsyreopløsningen har en høj koncentration af brintioner (H<sup>+</sup>). Disse brintioner modtager elektroner fra platinelektroden, og omdannes derved til brintgas (H<sub>2</sub>).

Ved platinelektroden bobles brintgas (H<sub>2</sub>) ned i opløsningen af saltsyre (HCl). Brintmolekylerne i brintgassen afgiver elektroner til platinelektroden, hvorved brintmolekylerne omdannes til brintioner (H<sup>+</sup>). I HCl-opløsningen er der således en ligevægt mellem

1) brintgassen, som omdannes til brintioner, og

2) brintioner i selve opløsningen, som modtager elektroner fra platinelektroden, og omdannes til brintgas.

Reaktionen kan skrives på følgende måde;

*Ligning 1*



hvor  $aq$  = aqueous fortæller, at brintionerne er opløst i vand, og  $g$  = gas fortæller, at brinten er på gasform. Denne reaktion for standardbrintelektroden tillægges et *elektrodepotential* (spænding) på 0 V, som danner grundlag for, at andre pH-målinger kan kalibreres og spores tilbage til denne måling.

Elektrodepotentialet for en given elektrode er således spændingsforskellen mellem den pågældende elektrode og standardbrintelektroden. Da elektrodepotentialet for brint er konstant, kan vi anvende spændingsforskellen mellem en indikatorelektrode og en referenceelektrode som et mål for pH-værdien. Denne spændingsforskel varierer lineært med pH-værdien (se afsnit 1.4.3).

### 1.3.1 Sporbarhed

For at sikre, at de absolutte målte pH-værdier er korrekte, skal andre pH-målemetoder have sporbarhed til denne standardmetode indført af IUPAC. Danmarks Nationale Metrologi Institut (DFM) har et pH-system benævnt "primærnormal for pH", som er baseret på denne standard (Harned-celle). Derudover udfører DFM sammenlignende pH-målinger med andre metrologiinstitutioner i verden.

Med primærnormalen for pH kan man desuden måle på bufferopløsninger (se undervisningselement K1) og bestemme deres pH-værdi. Disse bufferopløsninger kan så efterfølgende give sporbarhed til andre (sekundære) pH-målinger, og derved være udgangspunkt for fremstilling af kommercielle bufferopløsninger (se boks 2).

## Boks 2: Sporbarhed til pH-målinger



Figur 5: Primærbuffer (a), og kommercielle buffere (b) og (c).

Før man kan lave en måling med et pH-meter skal pH-metrets elektrodens respons over for en given pH-værdi bestemmes. Det gøres ved at nedsænke pH-proben i minimum to bufferopløsninger med to forskellige pH-værdier. Derved kendes pH-probens opførsel mellem disse to pH-værdier, idet pH-probens elektrodeopførsel er lineær. Derved er elektroden kalibreret i det givne pH-område.

Til en sådan kalibrering benyttes kommercielle buffere. De kommercielle buffere fremstilles af akkrediterede virksomheder. Disse virksomheder får sporbarhed til primærnormalen for pH ved at købe primærbufferne fremstillet på et nationalt metrologi-institut, såsom DFM (a).

Primærbufferen og en anden certificeret buffer, hvis pH er kendt (b), benyttes derefter til at bestemme pH-værdien for en ukendt kommerciel bufferopløsning. Således er pH-værdien for den ukendte buffer bestemt, og et certifikat kan udstedes hvori pH-værdien er angivet (c). Bufferen kan nu benyttes til at kalibrere et pH-meters elektrodernes respons. Derved overføres sporbarhed fra primærbufferen til pH-metrets elektrode via den kommercielle buffer.

Da metoden baseret på standardbrintelektroden kræver håndtering af brintgasser og brug af reaktive testopløsninger, er denne metode ikke velegnet til daglig måling af pH. Den mest anvendte målemetode er således baseret på *glaselektroder*. Denne potentiometriske målemetode vil blive beskrevet i det følgende afsnit.

## 1.4 pH-glaselektrode og referenceelektrode

I Figur 6 er vist en skematisk tegning af et pH-meter med en glaselektrode som målelektrode. På figuren er glaselektroden og referenceelektroden fysisk adskilt. I faktiske pH-metre vil elektroderne normalt være integreret i en kombineret elektrodekonfiguration, som også kaldes også for en *pH-probe*.

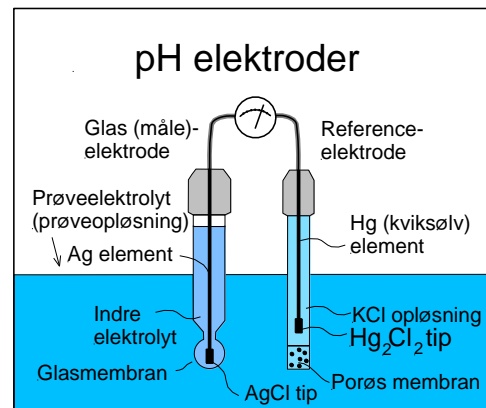
I det følgende afsnit vil både glaselektroden og referenceelektroden blive beskrevet. Derudover introduceres Nernst-ligningen, som benyttes til at bestemme pH-værdier ved en potentiometrisk måling.

### 1.4.1 Glaselektroden

Glaselektroden, som er vist skematisk i Figur 6, består af en glasbeholder som er fyldt med en væske. Væsken kaldes den *indre elektrolyt*. Oftest er den indre elektrolyt en KCl bufferopløsning med en pH-værdi på 7,0. En bufferopløsning er fremstillet til at have en konstant pH-værdi, uanset om der tilføres bufferen andre sure eller basiske væsker (se undervisningselement K1). Spændingsforskellen over den indre elektrolyt vil derfor altid være konstant.

I den indre elektrolyt er anbragt en elektrode. Elektroden er lavet af sølv (Ag) og har via en sølvkloridtip (AgCl) kontakt til den indre elektrolyt i glasbeholderen.

En særlig glasmembran forbinder den indre elektrolyt med *prøveelektrolytten*. *Prøveelektrolytten* er den elektrolyt, hvis pH-værdi vi ønsker at bestemme. Selve membranen er typisk lavet af silica ( $\text{SiO}_2$ ) med små mængder af metaloxider som f.eks.  $\text{Na}_2\text{O}$ . Metalionerne er mobile og kan diffundere gennem glasset ved at binde sig til forskellige oxygenatomer. Denne mobilitet muliggør, at vi kan måle en spændingsforskel på tværs af membranen.



Figur 6: Skematisk tegning af pH elektroder med glaselektrode og referenceelektrode.

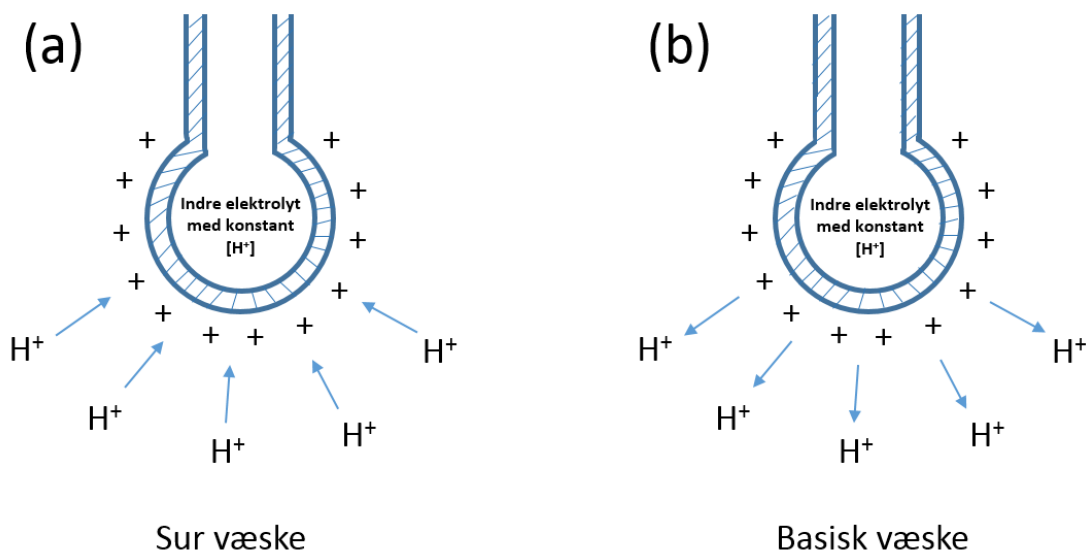
Når membranen kommer i kontakt med en elektrolyt, vil det øverste lag af glasoverfladen kvælde, dvs. svulme op som følge af optagelsen af vand, og et kvældningslag opstår. Kvældningslaget er meget tyndt, og der opstår på denne måde et lag på hver sin side af glasmembranen med "tørt" glas i midten. For at skabe kemisk ligevægt vil ioner fra de to opløsninger diffundere ind i eller ud af kvældningslagene.

Det er primært  $\text{H}^+$ -ioner, som vil diffundere ind og ud, idet de er små og derfor kan bevæge sig hurtigere end andre ioner. Denne evne kaldes også for *bevægelighed*, og den vil variere fra ion til ion afhængigt af ionens størrelse samt antallet og fortegnet på ladningen.

Diffusionen af  $\text{H}^+$ -ioner skaber en ubalance til de negativt ladede ioner, og dermed vil en spændingsforskel over glasmembranen mellem den indre elektrolyt og prøveelektrolytten kunne måles i et elektrisk kredsløb forbundet til de to. Spændingsforskellen vil sænke hastigheden af den hurtige brintion, og der vil danne sig en ligevægt ved en bestemt spændingsforskel over glaselektroden. Størrelsen af denne spændingsforskel afhænger af:

- Glaselektrodens beskaffenhed
- Arten og koncentrationen af den indre elektrolyt
- Arten og koncentrationen af prøveelektrolytten





Figur 7: Skematisk tegning af diffusion af brintioner i en glaselektrode neddyppet i (a) en sur væske og (b) en basisk væske.

$H^+$ -ioner vil diffundere ind i kvældningslaget ved neddykning i sure væsker, som har overskud af  $H^+$ -ioner, mens en neddykning i basiske væsker vil medføre, at  $H^+$ -ioner diffunderer ud af kvældningslaget, da basiske væsker har underskud af  $H^+$ -ioner (se Figur 7). Spændingsforskellen er proportional med forskellen i pH-værdi for den indre elektrolyt og prøveelektrolytten, og vi kan derfor udlede pH-værdien ud fra størrelsen af denne spændingsforskel (med fortegn).

Glaselektroder findes i forskellige former, størrelser og typer, som er tilpasset anvendelserne. Derudover kan selve glasmembranen være lavet af forskellige glastyper ud over silica, hvilket primært bestemmer glaselektrodens reaktionstid og dens følsomhed over for andre ioner end  $H^+$ .

### Alkalifejl

Mindre ioner, såsom  $Li^+$  og  $Na^+$ , kan også diffundere ind i kvældningslaget. Dette kan ved høje pH-værdier ( $> pH 11$ ) forstyrre pH-målingen, idet den samlede ionkoncentration, som diffunderer ind i glaselektroden, bliver for høj. Denne fejl kaldes for *alkalifejl*, og giver som resultat en for lav pH-værdi.

### Asymmetripotentialet

Glaselektrodens indre elektrolyt har normalt en pH-værdi på 7, og den indre og ydre side af glasmembranen består af identiske materialer. Når glaselektroden dyppes i en neutral prøveelektrolyt, vil man derfor forvente, at den målte spændingsforskel er 0 V. Men da den fysiske udformning af den indre og ydre side af glaselektroden er forskellig, vil man for neutrale prøveelektrolytter ofte observere en spændingsforskel på nogle få millivolt eller mindre. Denne spændingsforskel kaldes for *asymmetripotentialet*. Dens effekt på pH-bestemmelsen kan normalt elimineres ved kalibrering.

Prøveelektrolytten kan også benævnes som *prøveopløsning*. I de følgende afsnit vil begge begreber blive benyttet.

### 1.4.2 Referenceelektroden

For at skabe et elektrisk kredsløb er en referenceelektrode nødvendig. Referenceelektroden bør udformes, så den skaber et stabilt potentiale, der er uafhængigt af prøveelektrolyttens indhold.

Forbindes elektroderne til et voltmeter vil der løbe en ganske lille strøm, og derved kan en spænding måles. En typisk *målestrøm* er omkring én picoampere ( $10^{-12}$  A). Mere herom i afsnit 1.5.

Som vist i Figur 6 består referenceelektroden af en kviksølv-elektrode (Hg) i kontakt med en kviksølvklorid-tip ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ) (også kaldet *kalomelektrode*). Denne elektrode er anbragt i et snævert glasrør neddyppet i et andet rør fyldt op med en *referenceelektrolyt*. Referenceelektrolytten er en mættet kaliumkloridopløsning (KCl). Bunden af elektroden består af en porøs membran af keramisk materiale eller lignende. Den virker som en såkaldt *saltbro*, som sikrer, at der kan løbe en elektrisk strøm ved at give forbindelse mellem KCl-opløsningen og prøveelektrolytten, uden at de to elektrolytter blandes sammen.

En referenceelektrode kan også formes af en Ag/AgCl-elektrode. Ag/AgCl-elektroden er almindeligvis mindre stabil end kalomelektroden, idet sølvioner i forhold til kviksølvioner har større tendens til at reagere med andre stoffer. Dette kan forårsage uønsket tilstopning mellem elektroden og prøveelektrolytten.

### Diffusionspotential

Den porøse, keramiske membran i referenceelektroden sikrer, at referenceelektrolytten har forbindelse med prøveelektrolytten. Der vil opstå en spænding henover membranen som følge af, at ionerne i referenceelektrolytten og prøveelektrolytten har forskellig bevægelighed (se afsnit 1.4.1). KCl er normalt valgt som referenceelektrolyt, fordi  $\text{K}^+$  og  $\text{Cl}^-$  har nogenlunde samme bevægelighed. Derimod kan bevægeligheden af ionerne i prøveelektrolytten være væsentlig forskellig, og dermed skabe en spænding. Man kalder denne spænding for *diffusionspotential*.

Der vil altid løbe en lille strøm ved spændingsmålingen, hvilket giver en ganske lille læk af  $\text{K}^+$ - og  $\text{Cl}^-$ -ioner fra referenceelektrodens elektrolyt gennem den porøse membran og ud i prøveelektrolytten.

Referenceelektrolytten bør derfor udskiftes med jævne mellemrum, og prøveelektrolytten kan normalt ikke genbruges.

I afsnit 2 er beskrevet, hvordan glaselektroder og referenceelektroder vedligeholdes.

### 1.4.3 Nernst-ligningen

Som illustreret på Figur 6 er en potentiometrisk måling en måling af en spændingsforskel mellem måleelektroden (glaselektroden) og referenceelektroden. Spændingen på måleelektroden kaldes for  $E_{ind}$  ("ind" for indikator) og spændingen på referenceelektroden for  $E_{ref}$ . Spændingsforskellen kan da udtrykkes ved følgende ligning, som kaldes *Nernst-ligningen*;

#### Ligning 2

$$E = E_{ind} - E_{ref} = E_T + 2,303 \cdot \frac{R \cdot T}{F} \log(a_{H^+}),$$

hvor

$E$  = Spændingsforskel mellem måleelektrode og referenceelektrode (V)

$E_T$  = temperaturafhængig konstant (V)

$R$  = gaskonstanten (8,3144 J/(mol·K))

$T$  = absolut temperatur (K), dvs.  $T = (273+25) \text{ K} = 298 \text{ K}$  for 25 °C

$F$  = Faraday konstant (96485,33 C/mol)

$a_{H^+}$  = brintionens aktivitet

Faktoren 2,303 stammer fra omsætning mellem den naturlige logaritme og titallogaritmen ( $\ln(10) = 2,303$ ).

Ved at indsætte udtrykket for pH ( $\text{pH} = -\log(a_{H^+})$ ); se undervisningselement K1) og indsætte værdierne for  $R$  og  $F$ , kan spændingsforskellen udtrykkes ved følgende omskrevne Nernst-ligning;

#### Ligning 3

$$E = E_T - \left( 1,98 \cdot 10^{-4} \frac{\text{V}}{\text{K} \cdot \text{pH-enheder}} \right) \cdot S \cdot T \cdot \text{pH}$$

hvor der er indført en *følsomhedsfaktor*  $S$ , som korrigerer for, at glaselektroden ikke er ideel. For ideelle elektroder er  $S = 1$ , men for praktiske elektroder er  $S < 1$ .

Nernst-ligningen udtrykker således sammenhængen mellem den spænding, som man måler med et pH-meter, og pH-værdien af prøveopløsningen. I afsnit 3 vil vi se nærmere på, hvordan man ud fra måling af spændingsforskellen kan udregne de parametre, som indgår i Nernst-ligningen (Ligning 3). Disse parametre er henholdsvis følsomhedsfaktoren  $S$  og konstanten  $E_T$  for en given temperatur.

Ud fra Ligning 3 kan det ses, at pH-værdien afhænger af temperaturen. Ved 25 °C, svarende til  $T = 298$  K (idet 0 °C = 273 K), fås ifølge Ligning 3 at

$$\left(1,98 \cdot 10^{-4} \frac{\text{V}}{\text{K} \cdot \text{pH} - \text{enheder}}\right) \cdot 298 \text{ K} = 0,05916 \text{ V.}$$

Dette svarer til 59,16 mV og dermed fås, ved indsættelse i Ligning 3, følgende;

Ligning 4

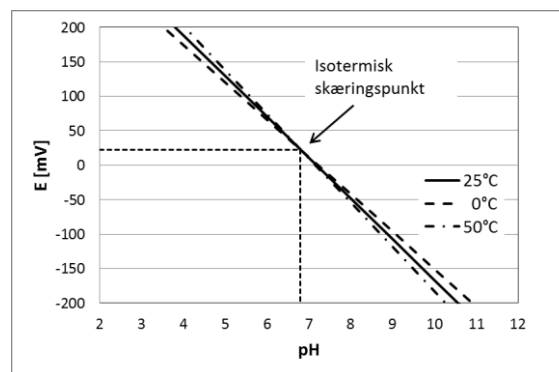
$$E = E_T - 59,16 \cdot S \cdot \left(\frac{\text{mV}}{\text{pH-enheder}}\right) \cdot \text{pH.}$$

-59,16· $S$  kaldes for *Nernst-hældningen*. Nernst-hældningen betyder, at spændingsforskellen ( $E$ ) teoretisk falder med 59,16 mV, når pH ændrer sig med 1 (for  $S = 1$ ). I praksis vil  $E$  dog falde med en mindre værdi, da  $S < 1$ .

På Figur 8 er vist den lineære sammenhæng mellem spændingsforskellen og pH-værdien ved tre temperaturer. Punktet, hvor de tre kurver skærer hinanden kaldes for det *isotermiske skæringspunkt*. Hvis dette punkt kendes, kan der kompenseres for pH-elektrodens temperaturafhængighed. For en ideel pH-elektrode ligger det isotermiske skæringspunkt i 0 mV ved en pH værdi på 7.

## 1.5 pH-metret

I dette afsnit beskrives virkemåden af et pH-meter. Det er udelukkende potentiometriske pH-metre, som er baseret på glaselektroder og referenceelektroder, der beskrives. Disse pH-metre måler spændingsforskellen mellem glaselektrode og referenceelektrode. Spændingsforskellens afhængighed af



Figur 8: Plot af spændingsforskel som funktion af pH ved tre forskellige temperaturer, 0 °C, 25 °C og 50 °C. Sammenhængen er lineær. Punktet, hvor de tre kurver skærer hinanden, kaldes for det isotermiske skæringspunkt.

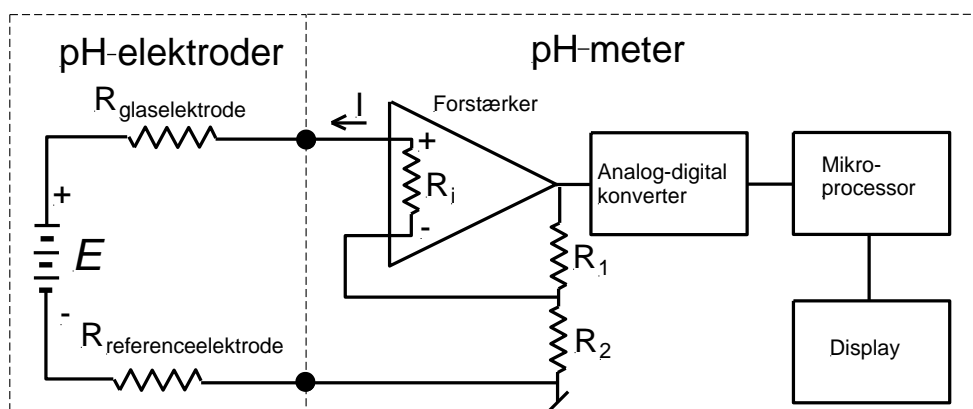
pH er givet ved Nernst-ligningen (se afsnit 1.4.3). På Figur 9 er vist et foto af et kommercielt pH-meter.



Figur 9: Kommercielt pH-meter. På displayet vises typisk parametre som pH, spænding i mV, følsomhed (eller "Slope") i procent, temperatur i °C, nulpunktsafvigelse (eller "offset") i mV som beskrives i afsnit 3. Desuden kan parametre for gemte bufferopløsninger ofte også vises på displayet.

Figur 10 viser et simplificeret diagram over et pH-meter, som er tilkoblet en glaselektrode og en referenceelektrode. Elektroderne er illustreret som elektriske modstande ( $R$ ). pH-metret er skitseret som et digitalt pH-meter.

De to elektroder skaber en spændingsforskel, som forstærkes af *forstærkeren* fra de to terminalpunkter angivet med to fyldte cirkelsymboler. Det ana-



Figur 10: Simplificeret diagram over et pH-meter, hvor en glaselektrode (målelektrode) og en referenceelektrode er tilkoblet. Målestrømmen  $I$  er ligeledes angivet.

logiske signal omsættes til et digitalt signal af en *analog-til-digital konverter*. En *mikroprocessor* beregner pH-værdien ud fra den målte (forstærkede) spændingsforskel ved hjælp af Nernst-ligningen. Resultatet af beregningen vises på en skærm på pH-metret (display). Antallet af cifre på den digitale aflæsning indgår i måleusikkerheden, men er normalt ikke et dominerende bidrag.

### Målestrømmen

For at opnå en måling af høj kvalitet er det vigtigt, at *målestrømmen* ( $I$ ) er så lille som mulig (se Figur 10). Det sikres ved at forstærkerens indre modstand ( $R_i$ ) er meget større end modstanden af glaselektroden ( $R_{glaselektrode}$ ) og referenceelektroden ( $R_{referenceelektrode}$ ). Normalt er  $R_{glaselektrode} \sim 10^8 \Omega$  og  $R_{referenceelektrode} \sim 10^3 \Omega$ . Således er det glaselektrodens modstand, som dominerer.

Det er desuden vigtigt, at der ikke sendes for stor strøm gennem glaselektroden, da dette kan give en fejl på den målte spænding. En målestrøm vil derfor typisk være på  $I = 10^{-12}$  A. Derved bør den indre modstand af forstærkeren være af størrelsesordenen  $R_i = 10^{12} \Omega$ , hvorved fejlmålingen kan udregnes ved brug af Ohms lov;

$$V_{fejl} = R_{glaselektrode} \cdot I = 10^8 \Omega \cdot 10^{-12} \text{ A} \\ = 10^{-4} \text{ V} = 0,0001 \text{ V} = 0,1 \text{ mV}$$

Fra Ligning 4 i afsnit 1.4.3 fandt vi at spændingsforskellen mellem glaselektroden og referenceelektroden ændrer sig med ca. 59,16 mV pr. pH-enheder. Så en fejlmåling på 0,1 mV svarer til

$$\frac{0,1 \text{ mV}}{59,16 \frac{\text{mV}}{\text{pH-enhed}}} = 0,0017 \text{ pH-enhed},$$

hvilket normalt er betydeligt lavere end andre fejlkilder i pH-målingen.

### Temperaturpåvirkning

Ydre parametre kan også påvirke den målte pH-værdi, herunder temperatur. Nogle pH-metre kan dog automatisk kompensere for temperaturen, idet de har en integreret temperatursensor, og kan genkende bestemte bufferopløsninger, hvis pH-metrets software er programmeret til det. pH-metret kender således bufferopløsningens pH ved den pågældende temperatur som temperatursensoren måler. Derved kompenserer pH-metret for forskellen i pH som følge af temperaturen.

En temperaturkompensering har dog sin begrænsning. Vi har i undervisningselementet K1 set, at pH-værdien er temperaturafhængig, og bufferopløsninger er temperaturafhængige. I afsnit 3.1 skal vi se, at pH-metrets elektroder også er temperaturafhængige. Det er vanskeligt at tage hensyn til alle temperaturparametre. En temperaturkompensation gælder derfor normalt kun for et begrænset

temperaturområde og begrænset pH-område omkring det isothermiske skæringspunkt (se afsnit 1.4.3, Figur 8). Ønskes pH-målinger af høj kvalitet, bør målingerne derfor foregå ved en veldefineret temperatur (normalt 25 °C) for både bufferopløsninger og prøveopløsninger.

## 1.6 Måling af pH i produktionsprocesser

I dag foregår den hyppigste anvendelse af pH-målesystemer i proceskontrol. Anvendelser kan findes inden for overvågning af drikkevandskvalitet, og i industrielle procesanlæg inden for en række brancher. Herunder hører den petrokemiske industri, fødevarer, drikkevarer, biotek, den farmaceutiske industri og miljøovervågning. Her vil terminologien ofte være pH-sensor for måle- og referenceelektroder og transmitter for pH-metret.

Ved målinger af pH i proceskontrol sættes ofte en nedre og øvre acceptgrænse, inden for hvilke de målte pH-værdier skal ligge. Så længe målingerne er inden for grænserne, forløber processen normalt og man siger, at processen er i kontrol. Hvis den målte pH-værdi ligger uden for grænserne, er processen uden for kontrol. Den procesansvarlige må således foretage nødvendige indgreb i processen for at bringe den i kontrol igen. I automatiserede processer vil en regulering automatisk sørge for, at processen er i kontrol. Hvad enten processen styres manuelt eller er automatiseret, er det vigtigt, at den ansvarlige person forstår, hvordan målinger foretages, hvordan udstyret kalibreres, og hvordan man identificerer og retter opståede fejl.

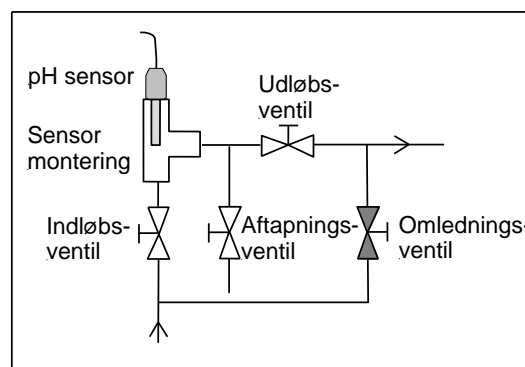
For at mindske hyppigheden af fejl er det i produktionsanlæg vigtigt at have stabile og robuste pH-sensorer, som let kan vedligeholdes og udskiftes.

Eksempel: Af den skematiske illustration i Figur 11 ses det, hvordan en pH-sensor kan monteres i et rør hvor igennem den væske, man ønsker at måle på, strømmer. Der er tale om en *in-line* måling, idet pH-

sensorer kontinuerligt kan måle pH-værdien af væsken, som strømmer igennem røret.

På illustrationen i Figur 11 ses ligeledes tre ventiler, indløbs-, udløbs- og omledningsventiler. De tre ventiler muliggør, at man kan lukke for væskestrømmen til pH-sensoren ved at åbne for omledningsventilen, og lukke for indløbsventilen og udløbsventilen. Derefter kan man tage pH-sensoren fra produktionsanlægget og foretage udskiftning, kalibrering eller vedligeholdelse af pH-sensoren. Med aftapningsventilen kan man desuden tømme røret, som pH-sensorer er monteret i, for væske. Der findes også proces-udtrækelige pH-sensorer, som kan fjernes og monteres i én proces uden at skulle ændre på væskens vej i systemet.

I næste afsnit vil vi gennemgå, hvordan glas- og referenceelektrode skal vedligeholdes, så man sikrer pålidelige målinger.



Figur 11: pH-sensor installeret i et rør i en produktionsproces. Systemet indeholder ligeledes tre ventiler, som benyttes, hvis pH-sensoren skal fjernes fra produktionslinjen.

## 2 Vedligeholdelse af pH-elektroder

For at sikre, at der opnås korrekte pH-målinger, er brugen og vedligeholdelsen af pH-elektroderne vigtig. Passende vedligeholdelse giver hurtigere måle-

resultat, mere pålidelige målinger og længere levetid af elektroderne [2]. Glaselektroden og referenceelektroden behandles forskelligt. Nedenstående



Figur 12: Kombineret elektrodekonfiguration med integrerede glaselektroder og referenceelektroder i en pH-probe.

gælder også for kombinerede elektrodekonfigurationer med integrerede glas- og referenceelektroder i en pH-probe. I praksis udformes pH-metre ofte med en sådan konfiguration, se Figur 12.

## 2.1 Glaselektroden

Glasmembranen bør altid være ren. For målinger i vandige opløsninger er det oftest tilstrækkeligt at rense elektroden i destilleret vand. Glasmembranen aftørres normalt ikke.

Man skal være opmærksom på følgende ved vedligeholdelse af glaselektroder:

1. Elektroden bør opbevares i destilleret vand eller i en svag sur bufferopløsning, hvis den benyttes igen efter få dage. Hvis elektroden ikke benyttes i længere tid, bør den opbevares tørt.
2. Glaselektroden nedslides hurtigere end referenceelektroden, især ved målinger på væsker med meget lave eller meget høje pH-værdier. Nedslidningen sker også hurtigere ved måling ved høje temperaturer [3]. Desuden skal man passe på med at måle på selv svage opløsninger af flussyre (HF), som ætser glas.

3. Det er vigtigt at sikre sig, at der ikke er luftbobler omkring sølv/sølvkloridelektroden af glaselektroden, da det vil give upålidelige resultater. Luftbobler kan ofte fjernes ved at banke forsigtigt på glaselektroden. Alternativt kan det gøres ved forsigtig opvarmning i et vandbad til maksimalt ti grader under den maksimale temperatur, elektroden er specificeret til at kunne klare [2].
4. Asymmetripotentialet, som omtalt i afsnit 1.4.1, kan holdes nede på et minimum ved passende vedligeholdelse af glaselektroden. Ved kalibrering kan der kompenseres for asymmetripotentialet, men hvis det overskrider det måleområde, hvor instrumentet kan kompenseres for asymmetri, må glaselektroden udskiftes. Instrumentets kompensationsområde kan normalt findes i manualen.
5. Når en ny eller tør glaselektrode tages i brug, skal dens glasmembran opblødes. Dette gøres ved at lade den stå i destilleret vand eller en sur bufferopløsning i et døgn tid.
6. Hvis det observeres, at glaselektroden har en lang responstid/reaktionstid, kan man forsøge at rense glaselektroden (mere herom i afsnit 3.2.3). Det sker ved at dyppe glaselektroden ét minut i en 10 % ammonium bifluorid-opløsning efterfulgt af 15 sekunder i en 6 M HCl opløsning. Glaselektroden bør derefter renses og henstå i destilleret vand eller sur bufferopløsning et døgn [2].

En glaselektrode vil under normale betingelser have en levetid på 1-2 år.

## 2.2 Referenceelektroden

Oftest er det referenceelektroden, som skaber problemer ved pH-målinger.

Man skal især være opmærksom på, at:

1. Det er vigtigt at holde referenceelektroden ren, og man skal sørge for, at den aldrig tørrer ud og næsten altid er fyldt op med den mættede referenceelektrolyt. For en elektrode med mættet KCl elektrolytopløsning, hvilket er det mest almindelige, skal man derfor sikre, at der altid er KCl krystaller i referenceelektrodens opløsning og udskifte opløsningen om nødvendigt.
2. Referenceelektroden kan renses på samme måde som glaselektroden (se afsnit 2.1) [2].
3. Den porøse membran er den mest kritiske komponent i referenceelektroden. Den er følsom overfor forurening med tungmetaller og natriumioner ( $\text{Na}^+$ ). Ydermere kan den tilstoppes på grund af udfældet elektrolyt, dvs. at krystaller udskilles fra elektrolytten og aflejres på membranen. Det kan derfor være nødvendigt at rense membranen f.eks. ved at stille referenceelektroden i koncentreret salpetersyre ( $\text{HNO}_3$ ), eller med en iblødsætning i koncentreret ammoniakvand. Efter rensning af membranen bør elektrolytten også udskiftes.
4. På samme måde som for glaselektroden kan der opstå luftbobler i referenceelektrodens elektrolyt. Dette kan ligeledes afhjælpes ved enten at banke forsigtig på elektroderøret eller ved forsigtig opvarmning.
5. I referenceelektroden vil den normale retning, som væsken strømmer, være fra elektroden til prøveopløsningen. Dog vil der også diffundere ioner ind gennem referenceelektrodens membran, som derved forurener referenceelektrolytten. Derfor bør referenceelektrolytten skiftes jævnlige, typisk nogle gange årligt. Der kan være flere indikationer på, at det er på tide at skifte elektrolyt, herunder (1) langsom stabilitet af spændingsforskellen mellem glaselektroden og referenceelektroden, (2) vanskelighed med kalibrering eller (3) fejlagtig visning af in-

strumentet, hvilket ses på måling af standardbufferopløsninger med kendt pH-værdi (se afsnit 3).

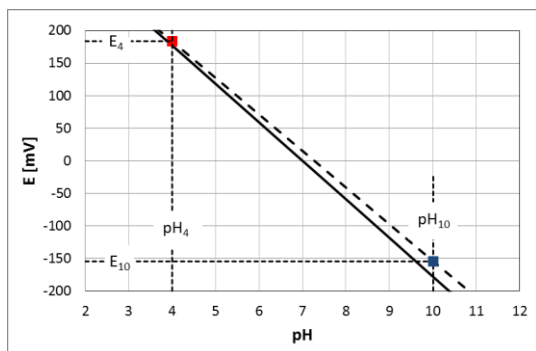
Hvis ovenstående anbefalinger følges, burde en kalibrering let kunne udføres, og stabilitet af pH-målingen burde være opnået efter et minuts måling i prøveopløsningen. I modsat fald er det tegn på, at elektroden er i dårlig tilstand, og man skal derfor overveje at udskifte den.

### 3 Kalibrering af et pH-meter

Ved kalibrering af et pH-meter anvendes normalt to bufferopløsninger, som har pH-værdier omkring det område, hvor pH-metret skal anvendes. Derved kendes pH-elektrodens opførsel mellem disse to pH-værdier, idet sammenhængen mellem den spænding, elektroden måler, og pH-værdien er lineær.

Desuden bør man sikre sig at,

- Kalibreringen foretages ved en bestemt temperatur, typisk  $25\text{ }^\circ\text{C}$ , idet både spændingsforskellen mellem elektroderne og bufferopløsninger afhænger af temperaturen, som beskrevet i henholdsvis afsnit 1.4.3 og i undervisningselement K1. Derudover vil den enkelte prøve, som måles på, også være afhængig af temperaturen og denne afhængighed vil oftest være ukendt. Det er derfor vigtigt, at pH-meter, bufferopløsninger og prøveopløsninger har samme temperatur, eller at temperaturforskellen er mindre end typisk  $2\text{-}5\text{ }^\circ\text{C}$ , afhængigt af den krævede nøjagtighed.
- Opløsningerne har en ensartet og konstant fordeling af ionerne. Det betyder, at såvel kalibrering som selve målingen foregår ved samme (konstante) omrøring.



Figur 13: Kalibreringskurve for kalibrering af pH-meter; stiplede linje er kalibreringskurve for et reelt pH-meter, mens den fuldt optrukne line er for et ideelt pH-meter med en følsomhed  $S = 1$ .

Figur 13 viser skematisk en kalibreringskurve opnået ved en kalibrering af et pH-meter hvor spændingsforskellen,  $E$ , måles som illustreret i Figur 10.

Som nævnt i afsnit 1.5 kan vi normalt se bort fra  $R_{\text{glaselektrode}}$  og  $R_{\text{referenceelektrode}}$ .  $E$  er derfor den spænding, som måles mellem de to fyldte cirkelsymboler i Figur 10 og vises på displayet.

På Figur 13 er den målte spændingsforskel og den tilhørende pH-værdi angivet på akserne. Kalibreringen er foretaget med IUPAC bufferopløsninger (se boks 8 i undervisningselement K1) med pH-værdier på henholdsvis 4,005 (angivet som  $\text{pH}_4$ ) og 10,012 (angivet som  $\text{pH}_{10}$ ). Kalibreringskurven trækkes som en ret linje gennem de to kalibreringspunkter (stiplede linje på Figur 13).

Nernst-ligningen (se Ligning 4 fra afsnit 1.4.3) fortæller, hvordan spændingsforskellen ( $E$ ) afhænger af pH:

Ligning 4

$$E = E_T - 59,16 \cdot S \cdot \left( \frac{\text{mV}}{\text{pH-enheder}} \right) \cdot \text{pH},$$

hvilket vi også kan skrive som

Ligning 5

$$(a) E = E_T + \alpha_{\text{Nernst}} \cdot \left( \frac{\text{mV}}{\text{pH-enheder}} \right) \cdot \text{pH}$$

$$(b) \alpha_{\text{Nernst}} = -59,16 \cdot S.$$

Nernst-ligningen er indtegnet i Figur 13 som den fuldt optrukne linje. Denne linje repræsenterer en måling af spændingsforskellen foretaget med et ideelt pH-meter.

De to parametre  $E_T$  og  $S$  i (Ligning 5) bestemmer henholdsvis, hvor linjen skærer y-aksen (dvs. hvor  $\text{pH} = 0$ ) og hældningen af linjen. For det ideelle pH-meter er følsomheden  $S = 1$ , og linjen skærer x-aksen, svarende til  $E = 0$  mV, ved en pH-værdi på 7 (se fuldt optrukne linje).

Den stiplede linje som er indtegnet i Figur 13 er for et reelt pH-meter. Linjen skærer ikke præcis x-aksen ( $E = 0$  mV) ved  $\text{pH} = 7$ . Dette kaldes for nulpunktsafvigelsen. Denne afvigelse kan bestemmes ud fra den stiplede linje i Figur 13 ved at beregne  $E_T$  og  $S$ .

### Beregning af følsomheden, $S$

Med de to måleværdier for spændingsforskellen  $E_4 = 183,41$  mV ved  $\text{pH}_4 = 4,005$  (rød firkant i Figur 13) og  $E_{10} = -154,19$  mV ved  $\text{pH}_{10} = 10,012$  (blå firkant i Figur 13) kan hældningen af den stiplede linje udregnes som;

$$\begin{aligned} \alpha_{\text{Nernst}} &= \frac{E_{10} - E_4}{\text{pH}_{10} - \text{pH}_4} \\ &= \frac{(-154,19 - 183,41) \text{ mV}}{(10,012 - 4,005) \text{ pH-enheder}} \\ &= -56,20 \frac{\text{mV}}{\text{pH-enhed}} \end{aligned}$$

og følsomheden er dermed ifølge (Ligning 5b);

$$S = \frac{\alpha_{\text{Nernst}}}{-59,16} = \frac{-56,20}{-59,16} = 0,95$$

På nogle kommercielle pH-metre angives følsomhed eller "Slope" på displayet som en procentdel, hvilket i ovenstående eksempel vil være 95%.

### Beregning af konstanten, $E_T$

For at beregne  $E_T$  kan det ene målepunkt, f.eks.  $E_{10} = -154,19$  mV ved  $\text{pH}_{10} = 10,012$ , indsættes i



Nernst-ligningen (Ligning 5a). Derudover indsættes også den fundne hældning,  $\alpha_{Nernst} = -56,20$ ;

$$\begin{aligned} -154,19 \text{ mV} &= E_T + (-56,20) \cdot \left( \frac{\text{mV}}{\text{pH-enheder}} \right) \\ &\quad \cdot 10,012 \text{ pH-enheder} \Rightarrow \\ E_T &= -154,19 \text{ mV} + 56,20 \cdot 10,012 \text{ mV} = \\ &= 408,48 \text{ mV}. \end{aligned}$$

### Beregning af nulpunktsafvigelsen

Nulpunktsafvigelsen for pH-metret kan da bestemmes ved at sætte  $E = 0 \text{ mV}$  i (Ligning 5a) og indsætte de fundne værdier  $E_T = 408,48 \text{ mV}$  og  $\alpha_{Nernst} = -56,20 \frac{\text{mV}}{\text{pH-enheder}}$ ;

$$0 \text{ mV} = E_T + \alpha_{Nernst} \cdot \left( \frac{\text{mV}}{\text{pH-enheder}} \right) \cdot \text{pH} \Rightarrow$$

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \frac{-E_T}{\alpha_{Nernst} \cdot \left( \frac{\text{mV}}{\text{pH-enheder}} \right)} \\ &= \frac{-408,48 \text{ mV}}{-56,20 \frac{\text{mV}}{\text{pH-enheder}}} = 7,27 \end{aligned}$$

Det vil sige at der er en forskel på 0,27 pH-enheder fra den ideelle værdi på 7,00. Dette svarer til en forskel i målt spændingsforskul på,

$$0,27 \text{ pH - enheder} \cdot 56,20 \frac{\text{mV}}{\text{pH-enheder}} = 15 \text{ mV}.$$

Normalt vil man acceptere nulpunktsafvigelser på  $\pm 30 \text{ mV}$  svarende til ca.  $\pm 0,5 \text{ pH-enheder}$  og en følsomhed, som er større en 0,95.

Mange fabrikanter af pH-metre sætter elektrodenulpunktet lidt lavere end pH 7,0 (ca. pH 6,8), idet nulpunktet har tendens til at drive opad som følge af aldringsprocessen. Som beskrevet under Figur 9 kan nulpunktsafvigelsen i mV ofte aflæses på displayet på et pH-meter.

Når nulpunktsafvigelsen kendes, kan pH-metret justeres. I en mikroprocessorbaseret pH-meter (se



Figur 14: Operatør tjekker parametre for pH-meter.

Figur 10) kan pH-bufferværdierne indtastes i pH-metret, hvorefter pH-metret automatisk vil justere hældning og nulpunktsværdi så pH-udlæsningen stemmer med bufferens pH-værdi. Det gælder for mange pH-metre, at bufferværdier er gemt i instrumentet, og kalibrering kan da foretages automatisk uden indtastning af pH-værdi.

### 3.1 Temperaturkalibrering af pH-metret

I afsnit 1.4.3 i Figur 8 så vi, hvordan pH-værdien afhænger af temperaturen, og at der er et isothermisk skæringspunkt, hvor pH-værdien er uafhængig af temperaturen. For at foretage pH-målinger af høj kvalitet skal dette skæringspunkt bestemmes.

Det kan i princippet gøres ved at varme bufferopløsninger op til forskellige temperaturer, og foretage en kalibrering ved hver temperatur, som beskrevet i forrige afsnit. Den målte spænding fra pH-metret kan da indtegnes i et koordinatsystem som funktion af pH for hver temperatur som vist i Figur 8. Således fås en kalibreringskurve for hver temperatur. Den kalibreringskurve, som er målt ved den temperatur, man foretager sin måling ved, kan dernæst anvendes til at aflæse den pågældende pH ved den målte spænding. Derved er målingen kompenseret for temperaturforskelle.

Moderne mikroprocessorbaserede pH-metre (se Figur 10) vil oftest være designet, så dette skæringspunkt ligger så tæt som muligt på pH-værdien

7. Derudover har disse pH-metre en integreret temperatursensor og en automatisk genkendelse af buffere, hvor pH-værdien af bufferen ved en række temperaturer er gemt i instrumentet. Kompensation for temperaturen foretages da automatisk af instrumentet. Kompensationen kan dog kun være delvis, idet temperaturafhængigheden af prøveopløsningen normalt ikke er kendt. Det er kun bufferens afhængigheden af temperaturen som kendes.

Alternativt kan målinger foretages under kontrolleret temperaturstyring. I tilfælde af, man har behov for nøjagtige målinger, kan målingerne foretages i et vandbad ved 25 °C.

### 3.2 Kontrol af pH-metret før brug

Før ibrugtagning af et pH-meter bør en række parametre tjekkes [3]. Det er vigtigt, at operatøren (se Figur 14) er opmærksom på disse parametre, da det ellers kan resultere i fejlagtige pH-målinger.

#### 3.2.1 Temperatur

Det sikres, at temperaturen af bufferopløsninger, pH-elektroder og prøveopløsninger er stabiliseret og ligger inden for det acceptable temperaturinterval, typisk  $\pm 2-5$  °C.

#### 3.2.2 Nulpunktsafvigelse og følsomhed

Ved kalibrering af pH-metret, som beskrevet i afsnit 3, undersøges det, at nulpunktsafvigelsen ligger inden for  $\pm 30$  mV og at følsomheden er større end 0,95. Kalibreringen kan evt. kontrolleres ved at måle på en bufferopløsning, som ikke er medtaget i kalibreringen.

#### 3.2.3 Stabiliteten

Tiden, der går fra pH-elektroden er neddyppet i en buffer, til pH-metrets visning er stabil, betegnes *stabilitetstiden* (undertiden også responstiden). For pH-metret bør stabilitetstiden være under 30 sekunder. Det undersøges ved at måle med pH-

elektroden i to minutter i en bufferopløsning med pH 7,00. Efter de to minutter skylles pH-elektroden i demineraliseret vand, hvorefter målingen gentages men denne gang måles stabilitetstiden.

I en periode på ca. fem minutter noteres den udlæste pH-værdi 4-5 gange pr. minut. For en stabil pH-elektrode, bør pH-værdien ikke ændre sig mere en 0,015 pH-enheder pr. minut.

#### 3.2.4 Repeterbarhed

Repeaterbarhed er et mål for forskellen mellem måleresultater gentaget over en kortere tid. En måling af repeaterbarheden kan bestå i, at man gentager pH-målingerne ca. syv gange. pH-værdien aflæses efter stabilisering, og efter hver måling renses pH-elektroden i demineraliseret vand. Standardafvigelsen af målingerne kan f.eks. beregnes ved brug af et Excel-regneark.

#### 3.2.5 pH-elektroder

Renheden af glaselektroden og referenceelektroden kontrolleres som beskrevet i afsnit 2.

#### 3.2.6 Asymmetripotentialer

Som beskrevet i afsnit 1.4.1, kan der ved kalibrering delvist kompenseres for asymmetripotentialer. I praksis bør asymmetripotentialer dog ikke være større end  $\pm 47$  mV ( $\sim \pm$  pH 0,8) ved pH 7.

Ovennævnte parametre er opsummeret i Tabel 1. Disse parametre og andre parametre er kilder til usikkerhed på en pH-måling. De indgår derfor i beregning af usikkerheden på en pH-måling, som vi skal se på i næste afsnit.

Tabel 1: Liste over parametre, som bør tjekkes før ibrugtagning af et pH-meter.

Parameter	Kontrol
Temperatur	Typisk variation < 2-5°C
Nulpunkt	< ± 30 mV
Følsomhed	> 0,95
Stabilitetstid	< 30 s
Repeterbarhed	Standardafvigelse udregnes og sammenlignes med den ønskede nøjagtighed
Renhed	pH-elektroderne skal være rene
Asymmetri-potentiale	< ± 47 mV ved pH 7

## 4 Usikkerhedsbudget

Der er en række parametre/kilder, som bidrager til usikkerheden på målingen af pH. I det følgende angives nogle af de vigtigste usikkerhedsbidrag. Usikkerhedsbudgettet er stærkt simplificeret. En mere detaljeret gennemgang findes f.eks. i reference [4].

Som et eksempel vil vi antage, at vi måler på en regnvandsprøve, som har en pH-værdi på omkring 6,7. Vi har indsamlet syv regnvandsprøver fra en opsamlingsstank og hældt dem op i syv flasker. Flaskerne er blevet akklimatiseret i et klimaskab ved 25,0 °C, og pH-værdien er målt for hver prøve. Måleresultaterne er:

6,70; 6,69; 6,70; 6,71; 6,70; 6,69; 6,69

### Standardafvigelse på prøverne

Middelværdien er 6,697 pH og standardafvigelse på måling af prøverne kan vi beregne til 0,008 pH; så

$$u(pH_{prøver}) = \pm 0,008 \text{ pH},$$

hvor vi har indført bogstavet  $u$  til at angive usikkerheden.

Beregning af middelværdi og standardafvigelse gennemgås i undervisningselement A2 – Introduktion til usikkerhedsbudgetter.

### Usikkerhed fra pH-metret

Dernæst vurderer vi, hvor meget instrumentet selv bidrager til usikkerheden. For simpelhedens skyld antager vi, at usikkerhedsbidraget fra instrumentet domineres af den digitale aflæsning på pH-metret (afsnit 1.5). Med en digital opløsning på ± 0,01 pH-enheder bliver usikkerhedsbidraget

$$u(pH_{\text{instrument}}) = \pm 0,01 \text{ pH}.$$

Dette er en grov vurdering af usikkerhedsbidraget. Se boks 3 for en mere korrekt vurdering.

### Usikkerhed fra temperatur

Temperaturen under målingerne holdes konstant på 25,0°C af et klimaskab. For at medtage temperaturbidraget har vi under målingen vurderet, at stabilitet og måleusikkerhed på temperaturen er  $u(T) = 0,5^\circ\text{C}$ . Ved en pH-værdi på 6,697 kan vi ud fra Nernst-ligningen (afsnit 1.4.3) beregne temperaturforskellens betydning for pH-værdien;

$$u(E) = (-59,16 \cdot S) \cdot \frac{u(T)}{T_{25}} \left( \frac{\text{mV}}{\text{pH-enheder}} \right) \cdot \text{pH}.$$

Vi ved fra afsnit 1.4.3, at dette udtryk for Nernst-ligningen gælder ved 25,0 °C. Vi antager derefter at  $S = 0,95$ . Indsætter vi talværdier, får vi

### Boks 3: Usikkerhedsbidrag fra digital aflæsning

For et pH-meter, som viser en pH-værdi med to decimaler, dvs. ± 0,01 "pH-enheder", er usikkerhedsområdet i virkeligheden mindre end dette. Viser pH-metret en værdi  $pH_0$ , vides det ud fra usikkerhedsområdet, at pH kan antage værdier mellem  $pH_0 - 0,01$  (min.) og  $pH_0 + 0,01$  (max.).

Vi ved ikke, hvor i intervallet fra  $pH_0 - 0,01$  til  $pH_0 + 0,01$  den faktiske pH-værdi er, idet pH-metret ikke kan måle det med flere decimaler end to. Alle pH-værdier i dette interval er altså lige sandsynlige. Dette kaldes for en *rektangulær fordeling*. Ved hjælp af sandsynlighedsregning kan man beregne, at usikkerheden for en rektangulær fordeling er maksimalværdien minus minimalværdien divideret med  $2 \cdot \sqrt{3}$ . Usikkerheden bliver derfor  $(0,02 \text{ "pH"}) / (2 \cdot \sqrt{3}) = 0,006$  snarere end 0,01.

$$u(E) = (-59,16 \cdot 0,95) \cdot \frac{0,5 K}{293 K} \left( \frac{\text{mV}}{\text{pH-enheder}} \right) \cdot 6,697$$

$$= -0,64 \text{ mV.}$$

Den fundne ændring i spændingen på -0,64 mV som følge af måleusikkerheden på temperaturen kan nu benyttes til at beregne den tilsvarende ændring i pH-værdien. Dette gøres ved at dividere med Nernst-hældningen,  $\alpha_{Nernst}$ . Derved fås følgende bidrag fra temperaturen til usikkerheden på pH-målingen:

$$u(\text{pH}_T) = \frac{u(E)}{\alpha_{Nernst}}$$

$$= \frac{\mp 0,64 \text{ mV}}{-59,16 \cdot 0,95 \frac{\text{mV}}{\text{pH-enheder}}} = \pm 0,011 \text{ pH.}$$

$E_T$  fra Nernst-ligningen afhænger også af temperaturen. Ligeledes er pH også afhængig af temperaturen via bufferopløsningens pH-værdi (afsnit 3.1). Det ses der dog bort fra her.

### Usikkerhed fra kalibrering af pH-metret

For at sikre kvaliteten af målingerne er pH-metret, som vi har benyttet til at måle på regnvandsprøverne, blevet kalibreret med bufferopløsninger. Kalibreringens bidrag til usikkerheden skal vi også medtage. Det vedrører bidrag fra:

- Diffusionspotentialet (afsnit 1.4.2)
- Asymmetri potentialet (afsnit 1.4.1)
- pH-værdien af bufferopløsningerne (afsnit 3)
- Spændingskalibrering med bufferopløsninger (afsnit 3)
- Afrunding ved digital aflæsning af spændingen på pH-metret (afsnit 1.5).

Bidraget skyldes, at diffusionspotentialet fra prøveopløsningen er forskelligt fra diffusionspotentialet fra bufferopløsningerne. Bidraget er normalt af størrelsesordenen  $\pm 0,02$  pH-enheder, så vi sætter usikkerheden fra kalibrering af pH-metret til

$$u(\text{pH}_{kal}) = \pm 0,02 \text{ pH.}$$

### Beregning af samlet usikkerhed

Sidste trin i usikkerhedsberegningen er at beregne den samlede usikkerhed. Her lægger vi de enkelte kilder til usikkerhed sammen. Da de enkelte kilder antages at være uafhængige af hinanden, lægger vi dem sammen i *kvadratur*. Det betyder, at vi først tager kvadratet på hvert af usikkerhederne, derefter summen af kvadraterne og endelig kvadratroden af resultatet af summen. Udregningen ses nederst på siden.

Den samlede usikkerhed ( $u(\text{pH})$ ) er således beregnet til  $\pm 0,026$  pH-enheder.

Det er standardusikkerheden, som her er angivet. Den fortæller, at der er 68% sandsynlighed for, at en given måling ligger inden for dette interval. Ofte ønsker man at angive usikkerheden med 95% sandsynlighed. Man skal da multiplicere usikkerheden med 2, hvilket giver  $\pm 0,052$  pH og omtales som 95% konfidensinterval. Da måleresultatet er  $\text{pH} = 6,697$  kan resultatet med 95% konfidensinterval angives til;

$$\text{pH} = (6,697 \pm 0,052).$$

Dette er vores slutresultat.

$$u(\text{pH}) = \sqrt{(u(\text{pH}_{\text{prøver}}))^2 + (u(\text{pH}_{\text{instrument}}))^2 + (u(\text{pH}_T))^2 + (u(\text{pH}_{kal}))^2}$$

$$= \sqrt{(0,008)^2 + (0,01)^2 + (0,011)^2 + (0,02)^2} = 0,026 \text{ pH}$$

Vi antager her for enkelthedens skyld, at usikkerheden på kalibreringen domineres af diffusionspotentialet, hvilket oftest er det dominerende bidrag ved kalibrering af pH-metre.

## 5 Opsummering

pH-metret er et af de mest anvendte instrumenter i et kemilaboratorium. I dette kompendie er opbygningen og funktionen af et pH-meter beskrevet. For at få pålidelige målinger med et pH-meter er det vigtigt at vedligeholde pH-metret korrekt og kalibrere pH-metret inden brug. Proceduren for dette er ligeledes beskrevet.

En pH-måling er altid behæftet med en måleusikkerhed, og et simplificeret usikkerhedsbudget er således også gennemgået.

De væsentligste begreber som blev introduceret i dette kompendium er opsummeret på næste side.

## 6 Ordliste

Begreb	Forklaring	Afsnit
<b>Elektrode</b>	En elektrisk leder i et kredsløb, som giver elektrisk forbindelse til en ikke-metallisk del af kredsløbet (f.eks. en elektrolyt).	1.3
<b>Elektrolyt</b>	Væske, som indeholder frie ioner og som muliggør en proces (f.eks. at der kan løbe en strøm i pH-metret).	1.3
<b>Glaselektrode</b>	En elektrode af halvgennemtrængeligt glas, som for en pH-elektrode tillader diffusion af brintioner ind i (men ikke igennem) elektroden, men ideelt ikke andre ioner.	1.4.1
<b>Indikatorelektrode</b>	Den elektrode vis spænding måles i forhold til referenceelektroden (omtales også som målelektrode eller glaselektrode).	1.3
<b>Nernst-ligning</b>	Ligning som fortæller, hvordan pH-probens målte spændingsforskel afhænger af pH-værdien.	1.4.3
<b>pH-meter</b>	Instrument til at bestemme pH-værdi ved at måle spændingsforskellen mellem en indikatorelektrode/glaselektrode og en referenceelektrode i en pH-probe.	1.5
<b>pH-probe</b>	Kombineret indikatorelektrode/glaselektrode og referenceelektrode.	1.4
<b>Potentiometrisk</b>	En potentiometrisk målemetode er baseret på målingen af en spændingsforskel. I pH måles spændingsforskellen mellem en indikatorelektrode og en referenceelektrode. Sammenhængen mellem pH og den målte spændingsforskel er givet ved Nernst-ligningen.	1.3
<b>Prøveelektrolyt</b>	Den elektrolyt (opløsning) som vi ønsker at bestemme pH værdien af.	1.4
<b>Prøveopløsning</b>	Se under prøveelektrolyt.	1.4.1
<b>Referenceelektrode</b>	Spændingsstabil elektrode som benyttes sammen med indikatorelektroden/glaselektroden i et pH-meter til at måle en spændingsforskel over en prøveopløsning.	1.4.2

## 7 Litteratur

- [1] R. P. Buck et al., »Measurement of pH. Definition, standards, and procedures (IUPAC Recommendations 2002),« *Pure Appl. Chem.*, årg. 74, nr. 11, pp. 2169-2200, 2002.
- [2] Radiometer Analytical S.A., »pH Theory and Practice,« 2001. [Online]. Available: [www.radiometer-analytical.com](http://www.radiometer-analytical.com).
- [3] Erhvervsakademi Sjælland, »5. Potentiometri,« i *Analyse Teknik*, pp. 77-88.
- [4] I. Leito, L. Strauss, E. Koort og V. Pihl, »Estimation of uncertainty in routine pH measurement,« *Accred. Qual. Assur.*, årg. 7, pp. 242-249, 2002.

## 8 Læringsudbytte

### Læringsudbytte:

Læseren skal opnå forståelse for pH-målingers anvendelser og begrænsninger samt være i stand til at kalibrere et pH-meter med passende udvalgte bufferopløsninger og kunne opstille et usikkerhedsbudget for pH-målinger.

### Læringsmål:

Inden for følgende tre hovedområder skal læseren efter fuldført undervisningsforløb være i stand til at:

- 1) Foretage målinger med pH-metre baseret på glaselektroder:
  - a. Forklare den potentiometriske målemetode for pH-måling.
  - b. Redegøre for Nernst-ligningen som udgangspunkt for spændingsmåling i pH-metre.
  - c. Redegøre for opbygning af ionselektive glaselektroder, deres fysiske udformning med to halvceller bestående af måleelektrode og referenceelektrode.
  - d. Redegøre for glaselektrodens målefunktion: Hvad sker der, når elektroden dyppes i sur væske og hvad sker der når den neddyppes i basisk væske?
  - e. Forklare hvordan glaselektroden og glasmembranen renses, ibrugtages, opbevares og vedligeholdes.
  - f. Redegøre for, hvilke typer kemikalier man bør undgå at udsætte glaselektroder for.
  - g. Redegøre for parametre, som har indvirkning på pH-metrets aflæsning og er vigtige at tjekke før ibrugtagning af pH-metret (nulpunkt, følsomhed, responstid, stabilitet, repeterbarhed samt renhed af glaselektroderne)
  - h. Forklare, hvordan asymmetripotentialer opstår og måder til at afhjælpe det.
- i. Forklare, hvordan alkalifejl opstår og måder til at afhjælpe fejlene.
- 2) Kalibrere et pH-meter herunder at
  - a. Forklare vigtige forhold ved kalibrering (eksempelvis passende valg af standardbufferopløsninger).
  - b. Redegøre for, hvordan kalibrering foretages af et pH-meter, og hvordan målepunkter hensigtsmæssigt fastlægges.
  - c. Forklare, hvordan man kontrollerer, at kalibreringen er korrekt.
- 3) Udarbejde et usikkerhedsbudget ved pH-måling herunder at
  - a. Liste de væsentligste kilder til usikkerhed på en pH-måling.
  - b. Redegøre for usikkerhedsbudget for måling af pH på ukendt opløsning.