

pH-metrie

Pravděpodobně největšího věhlasu se dostalo elektrochemii díky možnosti měřit pH prostřednictvím tzv. **skleněné elektrody**. I v tomto případě měříme potenciál mezi dvěma poločládky, tj. měrnou (indikační) a referentní elektrodou. V praxi bývá referentní elektroda často zabudovaná do jednoho těla společně s měrnou elektrodou – mluvíme o kombinované pH-metrické elektrodě.

Na rozdíl od výše popsaných elektrochemických článků, kde vzniká napětí v důsledku propojení různých kovů (redukce a oxidace), u skleněné elektrody je napětí produkováno v důsledku výměnných dějů. Ty probíhají mezi ionty „usazenými“ v krystalové mřížce skla (membráně) a ionty v roztoku. Na poměrně pravidelné křemičitanové krystalové mřížce skla jsou elektrostatickými silami vázány ionty, především vodíku a alkalických kovů (např. sodíku). Při styku s roztokem se na povrchu vytváří solvatovaná vrstvička, ve které dochází k výměně iontů alkalických kovů (např. sodíkových) a vodíkových iontů mezi roztokem a sklem.

 *Podrobnější informace naleznete na stránce Skleněná elektroda.*

Pro skleněnou vodíkovou elektrodu platí rovnice (9):

$$E = konst + \frac{RT}{F} \cdot \ln(a_{H^+} + K_S \cdot a_{Na^+}) \doteq konst + \frac{RT}{F} \cdot \ln a_{H^+} = konst. - 2,3 \cdot pH \quad (9)$$

kde K_S je konstanta selektivity, která ukazuje, jak selektivně elektroda reaguje na jeden nebo druhý iont. Při její dostatečně nízké hodnotě lze zanedbat člen rovnice (9), který ji obsahuje, a použít zjednodušený tvar. Výraz „konst.“ zahrnuje standardní redukční potenciál, způsob přípravy elektrody, druh a složení skla, kvalitu povrchu, „stáří“ i vnitřní náplň elektrody. Pro zjednodušení se používá u většiny přístrojů dekadický logaritmus a proměnné se shrnou do jedné „konstantní“ číselné hodnoty 2,3 (pro teplotu 25 °C).

Při konstantním potenciálu referentní elektrody je měřené napětí přímo úměrné pH analyzovaného roztoku ve velké části celého rozsahu možných pH. Ve skutečnosti se nelze spolehnout na teoretické kalibrační parametry a je potřeba provést kalibraci pomocí dvou či tří roztoků o známých hodnotách pH. Moderní přístroje podle změřených hodnot vypočítají *směrnici kalibrační přímky (slope)*, obecně pro nelineární závislosti citlivost elektrody, současně se provádí i korekce na teplotu. Tyto „kalibrační parametry“ si přístroj „zapamatuje“ a změřená data podle nich zpracuje. Kalibrace se musí pravidelně opakovat, a to tím častěji, čím je elektroda starší. Zároveň je třeba dbát na to, aby kalibrace probíhala za stejných podmínek jako reálné měření (vodné prostředí, nevodné prostředí, obsah alkoholu apod.). Další nepřesností, které je třeba brát v potaz, se dopouští skleněná elektroda v kyselé a alkalické oblasti pH (*Alkalická (pozitivní) chyba* – v silně alkalické oblasti a *kyselé (negativní) chyba* při pH < 1).

Důležitým parametrem je též časová konstanta odpovědi, u skleněné elektrody zpravidla kolem 15 až 60 s. Délka odpovědi může být negativně ovlivněna i složením roztoku – např. koloidy a koncentrací měřeného iontu – rovnováha se ustaluje mnohonásobně déle.

Odkazy

Související články

- pH
- pH slabých kyselin a zásad
- pH silných kyselin a zásad
- Měření pH
- pH pufrů
- pH moči
- pH solí