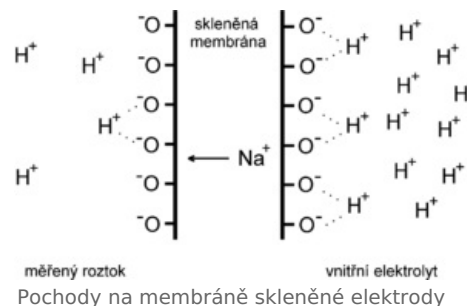


Skleněná elektroda/podrobnosti

Skleněná elektroda je iontově selektivní elektroda (ISE), která se používá pro měření aktivity iontů vodíku H^+ , v praxi tedy ke stanovení pH roztoku.

Na poměrně pravidelnou křemičitanovou krystalovou mřížku skla se elektrostatickými silami váží ionty, především vodíku a alkalických kovů (zejména sodíku). Při styku s roztokem se na povrchu vytváří solvatovaná vrstvička, ve které dochází k výměně vodíkových iontů (ale také např. sodíku) mezi roztokem a sklem. Skleněná elektroda se tedy liší od většiny ISE tím, že u ní vznik potenciálu není výsledkem redoxních pochodů, nýbrž dějů výměnných, probíhajících mezi ionty v krystalové mřížce skla a ionty v roztoku.



Jak již bylo řečeno, nejvýznamněji se na dějích na povrchu skleněné elektrody podílejí ionty vodíku a sodíku. Ponoříme-li elektrodu do určitého roztoku a vyčkáme ustavení rovnováhy, můžeme rovnovážný stav popsat vztahem

$$K_s = \frac{a_{H^+}^* \cdot a_{Na^+}}{a_{Na^+}^* \cdot a_{H_2O}}$$

(* značí fázi skla)

K_s je tzv. *konstanta selektivity*, která ukazuje, jak selektivně elektroda reaguje na jeden nebo druhý iont.

Ze vztahu uvedeného výše vyplývá, že pro potenciál indikační elektrody bude (zjednodušeně) platit:

$$E = \text{konst} + \frac{RT}{F} \cdot \ln(a_{H_3O^+} + K_s \cdot a_{Na^+}) \doteq \text{konst} + \frac{RT}{F} \cdot \ln a_{H_3O^+}$$

(„konst“ neodpovídá přesně standardnímu redukčnímu potenciálu, ale zahrnuje v sobě i druh a složení skla, způsob přípravy elektrody, kvalitu povrchu i vnitřní náplň elektrody).

Úpravou dostaneme

$$E = \text{konst} - 2,303 \cdot pH.$$

Závislost potenciálu elektrody na pH, chyby měření

Potenciál indikační elektrody je tedy lineárně závislý na pH měřeného roztoku. V reálných podmínkách poroste napětí na elektrodě s rostoucím pH o něco pomaleji, než by odpovídalo teoretickým předpokladům. Pro korekci takovýchto odchylek se provádí u pH-metrů kalibrace (ve dvou či více hodnotách pH) a automaticky se podle ní vypočítává *směrnice kalibrační přímký* (angl. *slope*, citlivost elektrody). Současně se provádí i korekce na teplotu. Poměr skutečné a teoretické směrnice se za optimálních podmínek pohybuje kolem 98 %, s opotřebením a znečištěním elektrody klesá. Při hodnotách pod 95 % je třeba elektrodu vyčistit a stanoveným postupem ošetřit.

Známe-li funkci skleněné elektrody, je snadné vysvětlit některé chyby měření s ní. **Alkalická (pozitivní) chyba** je způsobena tím, že selektivita skleněné elektrody není ideální. Při velmi nízkých koncentracích H^+ , tj. v silně alkalické oblasti, začnou hrát roli i přítomné ionty Na^+ . Podle použitého skla a kvality jeho zpracování se sodíková chyba projevuje při pH roztoku nad 8–14; změřené pH bude nižší, než skutečné. Uvádí se, že při práci s roztoky o pH kolem 10 a s koncentrací Na^+ $0,1 \text{ mol} \cdot l^{-1}$ se změřená hodnota může lišit od skutečného pH až o 0,4. V silně kyselém prostředí (pH pod 1–2) naopak dojde k nasycení povrchu skla protony a elektroda přestane být k dalšímu snižování pH citlivá, tj. naměříme vyšší výsledek než by tomu mělo být ve skutečnosti; v tomto případě mluvíme o **kyselém (negativní) chybě** (pH < 1).

Je také zřejmé, že přesuny iontů na membráně jsou relativně pomalé, zvláště za přítomnosti koloidních látek v měřeném roztoku, z čehož vyplývá poměrně dlouhá doba do ustálení elektrody – zpravidla kolem 15 až 60 s (v kyselých roztocích jsou odezvy rychlejší než v alkalických).

Další chyby měření mohou být způsobené vlastnostmi měřených roztoků a manipulací s elektrodou. Pokud elektroda oschne, poškodí se povrchová vrstvička hydratovaného gelu a její obnovení trvá řadu hodin. Rovněž některé látky se mohou na gel vázat a ovlivnit jeho vlastnosti („otrávení elektrody“). Důsledky mechanických nečistot na membráně není třeba rozebírat.

Odkazy

Související články

- Skleněná elektroda
- Elektrodový potenciál
- Elektrodové děje
- Standardní vodíková elektroda