

pH Mõõtmine

Potentsiomeetria olulisim rakendus

28.10.2019

1

pH meetri tööpõhimõte

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

28.10.2019

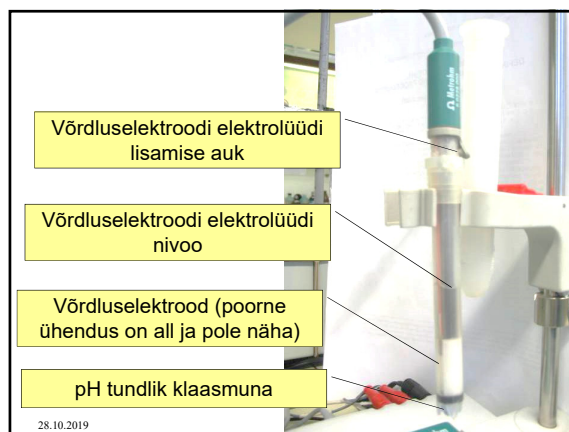
2

Elektroodid

- Kaks elektroodi:
 - Indikaatorelektrood, selleks on enamasti niinimetatud **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 elektroodi hoidmisel lahuses sees
- Tänapäeval on need enamasti samas kestad koos, mistõttu tihti räägitakse ühestainsast elektroodist
- Lisaks on selles kestad enamasti ka **temperatuurisensor**

28.10.2019

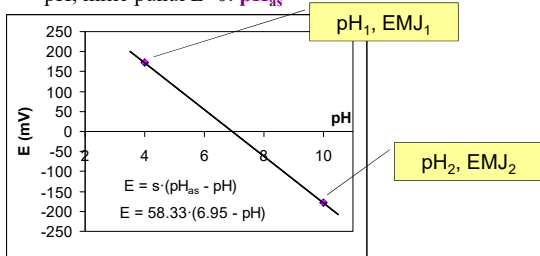
3



28.10.2019

Kalibreerimisgraafik

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



28.10.2019

5

pH mõõtmise täpsus

- **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 **lihtsates lahustes** võib pidada $\pm 0.06 \dots 0.15$ pH ühikut

28.10.2019

6

Mõõdetav pH väärtus

EMJ mõõdetavas lahuses

Null-punkti (pH 7.00) EMJ

$$pH_x = \frac{(E_{is} - E_x) \cdot (pH_1 - pH_2)}{(E_2 - E_1) \cdot (1 + \alpha \cdot \Delta t)} + \frac{E_1 - E_{is}}{E_2 - E_1} (pH_1 - pH_2) + pH_1 + \delta pH_{xm}$$

Tõusu temperatuurikoefitsient

Temperatuuride erinevus mõõtmisel ja kalibreerimisel

Kalibreerimislahuste EMJ väärtused

pH mõõtmise korduvus, loetavus, triiv

Kalibreerimislahuste pH väärtused

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

28.10.2019 8

Määramatuse allikad

- Kalibreerimislahused
 - Lahuste/standardainete "olemuslik" määramatus
 - Enamasti ± 0.02 pH ühikut
 - 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 CO_2)
 - Temperatuuriefekt
 - Kalibreerimislahuste pH väärtused sõltuvad temperatuurist

28.10.2019 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

28.10.2019 10

Eriolukorrad pH mõõtmisel

- pH väärtused **alla 2 ja üle 12**
 - Jääkdifusioonipotentsiaal suur
 - Kalibreerimislahused haruldased
- Pastad, suspensioonid, ...**
 - Näiteks piim, muld, liha, ...
- Suhteliselt **puhas vesi**
 - Puhvermahtuvus väga madal: pH läheb kergesti paigast
 - Juhtivus väga madal: pH meeter töötab halvasti
- Mittevesikeskkonnad**

28.10.2019 11

Klaaselektroodi hoidmine ja hooldamine

- Elektroodi tuleb hoida tootja poolt ette nähtud lahuses
 - See on tootjalt tootjale väga varieeruv
 - Kombineeritud elektroodi korral on soovitatav, et see on sama lahuse, 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!

28.10.2019 12

pH meetri kalibreerimine ja pH mõõtmine

- Kalibreerimise sagedus sõltub
 - Rakendusest
 - Sellest, kui kaua on elektrod käigus olnud
- Kui kasutatav elektrod 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

28.10.2019

13

pH meetri kalibreerimine ja pH mõõtmine

- Kalibreerimislahuste pH väärtused peaksid 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 standardpuhvid **4.00 ja 7.00**
 - Puhverlahuste **4.00 ja 10.00** kasutamine on universaalsem, aga 10.00 korral peab olema eraldi hoolas:
 - See lahus vananeb kiiremini
 - Standardlahuste valimisel tuleb arvestada, millise pH-ga lahused on konkreetse pH meetri jaoks ette nähtud

28.10.2019

14

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
- Kalibreerimislahused ei säili igavesti
 - Hoida külmas, pimedas
 - Eluiga tasub ise määrata

28.10.2019

15

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 meetrit 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

28.10.2019

16

pH meetri kalibreerimine ja pH mõõtmine

- Nii mõõtmisel kui ka kalibreerimisel tuleb elektrod 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!

28.10.2019

17

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 möra
 - elektrihäired (staatiliselt laengud riietest, mürad elektrivõrgust, magnetsegajast): proovida maandamist
 - Proovi pH muutub mõõtmise käigus
 - Proov halvasti puhverdatud
 - Proovi juhtivus madal

28.10.2019

18

Probleemid pH mõõtmisel

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

28.10.2019

19

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

28.10.2019

20

Ioon-selektiivsed elektrodid (ISE)

Võimalik on määrata paljusid ioone ja ka mõnesid neutraalseid aineid

28.10.2019

21

ISE tööpõhimõte

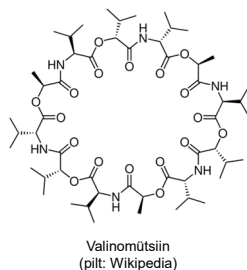
- Ei ole põhimõttelist erinevust pH mõõtmisega
 - Klaaselektrod on sisuliselt ka ISE
- Töötav element on enamasti **membraan**, mis
 - laseb selektiivselt läbi määratavaid ioone ja
 - takistab muude ionide läbiminekut
- Membraani materjal võib olla:
 - Klaas (nt pH)
 - Kristall (nt F⁻)
 - Polümeer (nt K⁺)
 - Milles on lahustatud ionofoor

28.10.2019

22

Näide: K⁺-selektiivne elektrod

- Membraan on poolvedelast polümeerist
- Selles on lahustatud ionofoor Valinomütsiin
 - toimib K⁺ transporterina läbi membraani
- Muus osas on tööpõhimõte nagu pH mõõtmiseks kasutataval klaaselektroodil



28.10.2019

23

Segavad ioonid potentsiomeetrias

- ISE mõõtmisel on rohkem tegemist **segavate ioonidega** kui pH mõõtmise juures
- **Segavateks ioonideks** nimetatakse potentsiomeetrias selliseid ioone, mis
 - mõjutavad ioonselektiivse elektroodi potentsiaali, kuid
 - mille määramiseks ei ole see ioonselektiivne elektrod ette nähtud
- Näide:
 - K⁺ ionide määramisel on tavalistest ionidest segava toimega NH₄⁺ ja Na⁺

28.10.2019

24

Nikolski-Eisenman'i võrrand

- Võimaldab kirjeldada segavate ionide mõju:

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \left[a_i + \sum_j (K_{ij} a_j^{z_i/z_j}) \right]$$

- a_i – määratavaiooni aktiivsus
- a_j – j -nda segavaiooni aktiivsus
- K_{ij} – selektiivsuskoefitsient j -nda segavaiooni suhtes
- z_i – määratavaiooni laeng
- z_j – segavaiooni laeng

28.10.2019

25

ISE-de eelised ja puudused

- Eelised
 - Odav ja kiire, miniaturiseeritav
 - Saab mõõta otse kohapeal, monitoorimise režiimil
 - Saab töötada värviliste või sogaste lahustega
 - Tiitrimisena: täpne
 - Lai dünaamiline diapsoon 4-5 suurusjärku (võrdluseks: spektrofotomeetria: 2 suurusjärku)
- Puudused
 - **Vilets selektiivsus**
 - Kui pole eelnevalt eraldatud
 - Enamasti liiga aeglane kromatograafia detektoriks
 - Kapriisne
 - Otsese potentsiomeetriana: vilets täpsus
 - Piiratud rakendusala
 - Nt fosfaat ja sulfaat ionid on väga halvasti määratavad

28.10.2019

26

Rakendused

- pH
- Na⁺, K⁺ (iseäranis kliinilise keemia automaat-analüsaatorites)
- Nitraat
- Fluoriid
- Kloriid



28.10.2019

27