

Εισαγωγή στις εργαστηριακές πρακτικές στην Διαχείριση και Τεχνολογία πόσιμου νερού και υγρών αποβλήτων

Μέτρηση pH

Καθηγητής Π. Μελίδης
ΥΔ Α. Μακρή

Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος
Εργαστήριο Διαχείρισης και Τεχνολογίας
Υγρών Αποβλήτων

pH

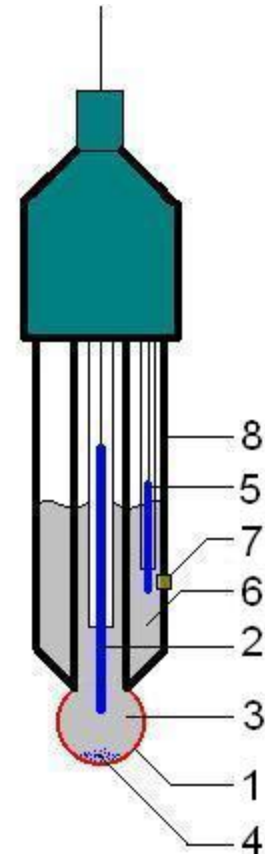
1. Αρχή μέτρησης του pH
2. Κατασκευή του pH
3. Ρύθμιση του pH μετρου
4. Μετρήσεις δειγμάτων

Οξέα - βάσεις

- Τα οξέα έχουν ένα σύνολο κοινών ιδιοτήτων που ονομάζονται όξινος χαρακτήρας, όπως η ξινή γεύση (όπως του ξιδιού και του λεμονιού), και το χρώμα που αποκτούν οι δείκτες όταν έρχονται σε επαφή με αυτά.
- Οι βάσεις έχουν ένα σύνολο κοινών ιδιοτήτων που ονομάζονται βασικός χαρακτήρας.
- Οι βάσεις έχουν χαρακτηριστική γεύση, αλλάζουν το χρώμα των δεικτών, και αντιδρούν με τα οξέα
- Γενικά τα οξέα και οι βάσεις είναι χημικές ενώσεις που τις χρησιμοποιούμε καθημερινά και τα διαλύματά τους είναι αγωγοί του ηλεκτρικού ρεύματος.

Αρχή μέτρησης του pH

4. Κατά τη χρήση του ηλεκτροδίου χλωριούχου αργύρου, μια μικρή ποσότητα AgCl μπορεί να καθιζάνει μέσα στο ηλεκτρόδιο υάλου
5. Ηλεκτρόδιο αναφοράς, συνήθως το ίδιο είδος, όπως το εσωτερικό ηλεκτρόδιο
6. Εσωτερικό διάλυμα ηλεκτροδίου αναφοράς, συνήθως $0,1 \text{ mol / L KCl}$
7. Σημείο επικοινωνίας με το διάλυμα προς εξέταση, συνήθως κατασκευασμένα από κεραμικό ή αμίαντο ή ίνες χαλαζία.
8. Σώμα του ηλεκτροδίου, κατασκευάζεται από μη αγώγιμο γυαλί ή πλαστικό.

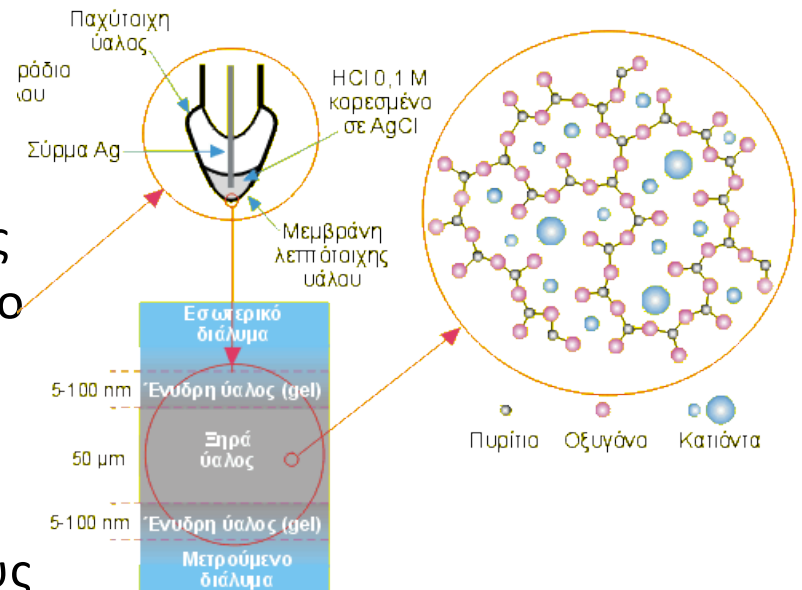


Αρχή μέτρησης του pH

Τα ηλεκτρόδια υάλου είναι εξαιρετικά ευαίσθητα και απαιτούν ιδιαίτερη προσοχή και φροντίδα κατά τη χρήση αλλά και όταν δεν χρησιμοποιούνται:

(α) Απαιτείται προσοχή κατά τις μετρήσεις γιατί μπορεί εύκολα να σπάσει το ευαίσθητο τμήμα τους από απότομη τοποθέτηση στο ποτήρι μέτρησης ή από τον μαγνητικό αναδευτήρα.

Υπενθυμίζεται ότι στο ευαίσθητο τμήμα τους η υάλινη μεμβράνη έχει πάχος μόλις 0,1-0,2 mm



Αρχή μέτρησης του pH

(β) Μετά τη μέτρηση πρέπει να διατηρούνται σε δοκιμαστικούς σωλήνες που να περιέχουν νερό ή αραιό διάλυμα HCl (π.χ. 0,01 - 0,1 M).

(γ) Οι μετρήσεις pH (που έχουν σχετική σημασία) σε καθαρούς οργανικούς διαλύτες ή μίγματα τους με νερό πρέπει να πραγματοποιούνται κατά το δυνατόν ταχύτατα, να μην μένει το ηλεκτρόδιο μέσα στα μετρούμενα διαλύματα περισσότερο από λίγα δευτερόλεπτα ώστε να αποφευχθεί η αφυδάτωση της κρίσιμης (για τη σωστή λειτουργία τους) στιβάδας γέλης ("ζελέ") πυριτίας ("**ένυδρη ύαλος**") από υδατόφιλους διαλύτες (π.χ. αιθανόλη). Μετά τη χρήση αμέσως πρέπει να εκπλυθούν με νερό

Αρχή μέτρησης του pH

- (δ) Τα ηλεκτρόδια δεν πρέπει να μείνουν στον "αέρα" για περισσότερα από 1-2 λεπτά για τον ίδιο λόγο, δηλ. για να μην "στεγνώσει" η στιβάδα γέλης.
- (ε) Αν γίνουν μετρήσεις σε διαλύματα που περιέχουν πρωτεΐνες, λίπη, πολυσακχαρίτες και άλλες παρόμοιες ουσίες (π.χ. μετρήσεις pH σε βιολογικά δείγματα, τρόφιμα) απαιτείται σχολαστική έκπλυση. Ίσως χρειαστεί επεξεργασία με διάλυμα αμμωνίας ή ανθρακικού νατρίου (με ένα μέτρια αλκαλικό διάλυμα για τη διαλυτοποίηση ιχνών των ουσιών αυτών που μπορεί να φράξουν τον πορώδη σύνδεσμο του ηλεκτροδίου αναφοράς).

Αρχή μέτρησης του pH

(στ) Το ίδιο και αν γίνουν μετρήσεις σε ισχυρώς αλκαλικά διαλύματα (π.χ. $\text{pH} > 11$).

Τα αλκαλικά διαλύματα μπορεί να έχουν καταστροφικά αποτελέσματα στην υάλινη μεμβράνη (διαλύουν τη γέλη πυριτίας), οι μετρήσεις πρέπει να είναι σύντομες και απαιτείται άμεση έκπλυση με αραιό διάλυμα HCl .

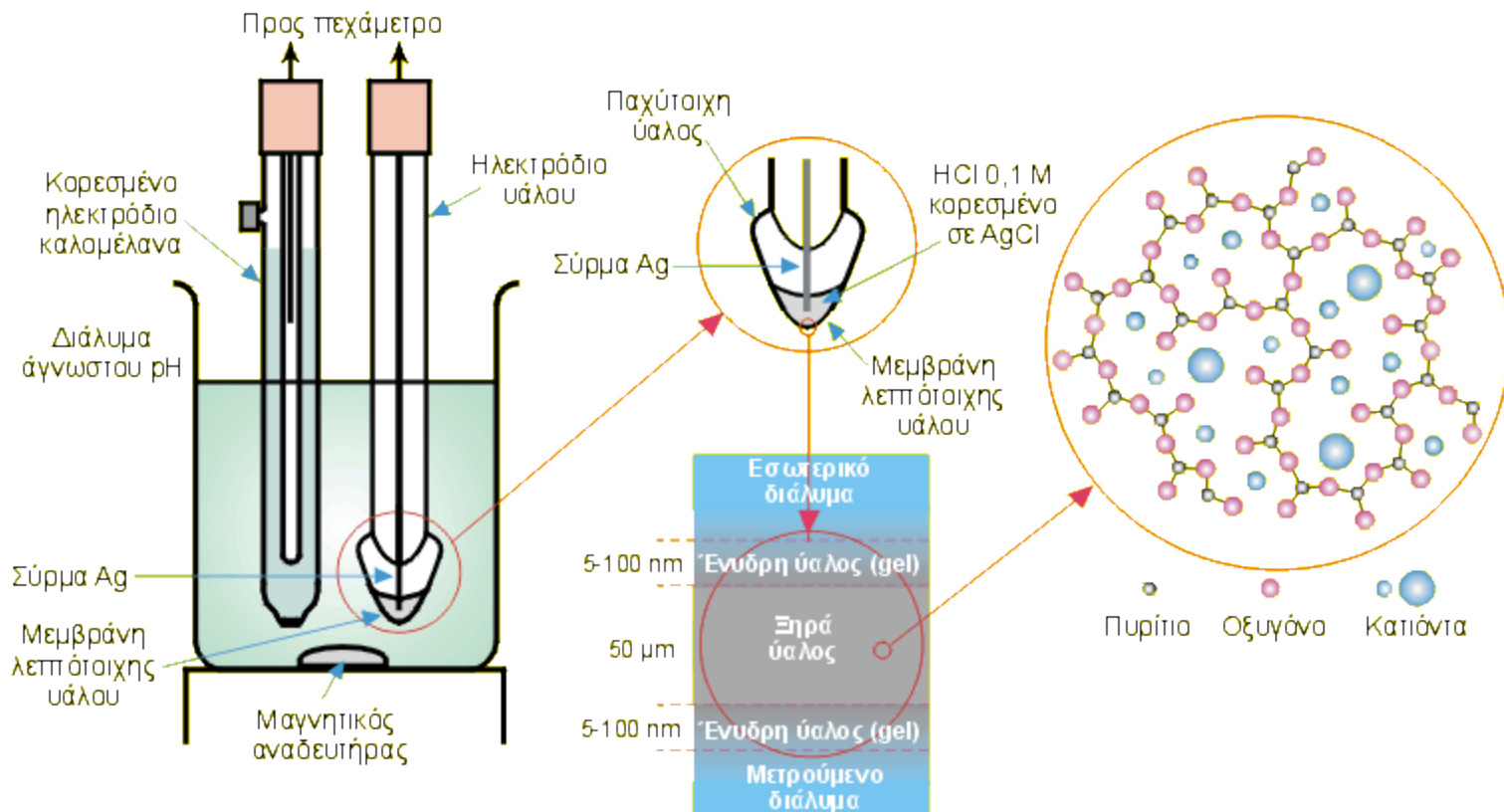
Αρχή μέτρησης του pH

(ζ) Αν διαπιστωθεί ότι το ηλεκτρόδιο δίνει ασταθείς μετρήσεις θα πρέπει ελεγχθούν κατά σειρά:

- i. Το πεχάμετρο (αν έχει σωστές ρυθμίσεις, αν συνδέεται καλά το ηλεκτρόδιο στη συσκευή, αν λειτουργεί καλά με άλλα ηλεκτρόδια υάλου),
- ii. αν είναι καθαρή η περιοχή του πορώδους συνδέσμου στο ηλεκτρόδιο αναφοράς δηλ. μην τυχόν έχει φράξει από υλικά που υπήρχαν στα προηγούμενα δείγματα (π.χ. πρωτεΐνες, λίπη),
- iii. αν εξακολουθεί να δίνει το ηλεκτρόδιο ασταθείς ενδείξεις, βυθίζεται σε διάλυμα HCl 0,1-0,2 M και αφήνεται για ένα 24ωρο.

Αν μετά και από αυτό εξακολουθεί το ηλεκτρόδιο να δίνει ασταθείς ενδείξεις, τότε είναι σχεδόν βέβαιο ότι το ηλεκτρόδιο χρειάζεται αντικατάσταση (θα έχει καταστραφεί ανεπανόρθωτα η γέλη πυριτίας και είναι αδύνατη η αναδημιουργία της).

Αρχή μέτρησης του pH



Ρύθμιση του pH

- Τα πεχάμετρα βαθμονομούνται με πρότυπα ρυθμιστικά διαλύματα που έχουν ακρίβεια +/-0,01 πεχαμετρικής μονάδας
- Η συχνότητα της ρύθμισης εξαρτάται από το τι ακρίβεια θέλουμε να έχει το πεχάμετρο.
- Για μεγάλη ακρίβεια καθημερινή ρύθμιση, πριν την έναρξη των μετρήσεων.
- 1-2 μετρήσεις την εβδομάδα, ρύθμιση πριν την μέτρηση.
- Στις περισσότερες περιπτώσεις το ρυθμιστικό διάλυμα 7.0 και το ρυθμιστικό διάλυμα 4.0 και 10.0 είναι κατάλληλα για τη ρύθμιση του πεχαμέτρου.
- Εάν κάνουμε περισσότερες μετρήσεις σε όξινα διαλύματα, τότε χρησιμοποιούμε τα ρυθμιστικά διαλύματα 7.0 και 4.0
- Σε αλκαλικά διαλύματα χρησιμοποιούμε τα ρυθμιστικά διαλύματα 7.0 και 10.0

Ρύθμιση του pH

Διαδικασίες βαθμονόμησης "ενός" και "δύο" σημείων

Αν οι μετρήσεις pH αφορούν δείγματα με αναμενόμενες τιμές pH σε στενή περιοχή (1-2 πεχαμετρικών μονάδων), είναι αρκετή η βαθμονόμηση με ένα πρότυπο ρυθμιστικό που βρίσκεται περίπου στο κέντρο της αναμενόμενης περιοχής.

Βυθίζουμε το ηλεκτρόδιο στο πρότυπο και με το ποτενσιόμετρο "ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗ (calibration)" ρυθμίζουμε την ένδειξη του πεχαμέτρου στην τιμή του ρυθμιστικού

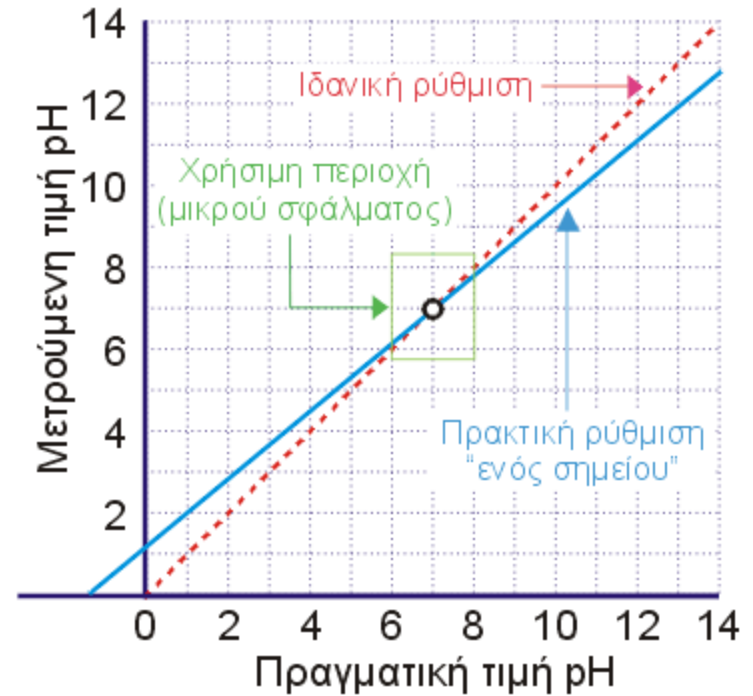
Ρύθμιση του pH

Διαδικασίες βαθμονόμησης "ενός" και "δύο" σημείων

Αποτέλεσμα βαθμονόμησης πεχαμέτρου "ενός σημείου".

Πραγματοποιείται με παράλληλη μετατόπιση της πραγματικής καμπύλης απόκρισης (μπλε γραμμή) με το ποτενσιόμετρο "βαθμονόμησης" μέχρις ότου η ένδειξη γίνει ίση προς το pH του ρυθμιστικού διαλύματος.

Διαπιστώνουμε ότι κοντά στο σημείο αυτό οι αποκλίσεις (σφάλμα μέτρησης) είναι μικρές.



Ρύθμιση του pH

Διαδικασίες βαθμονόμησης "ενός" και "δύο" σημείων

Αν πρόκειται να κάνουμε μετρήσεις σε ευρεία περιοχή pH, τότε θα χρειαστούμε δύο πρότυπα ρυθμιστικά που να απέχουν μεταξύ τους τουλάχιστον 4-5 πεχαμετρικές μονάδες (τυπικά: pH 4 και pH 9), που καλό είναι να περιβάλλουν την αναμενόμενη περιοχή τιμών pH των δειγμάτων μας:

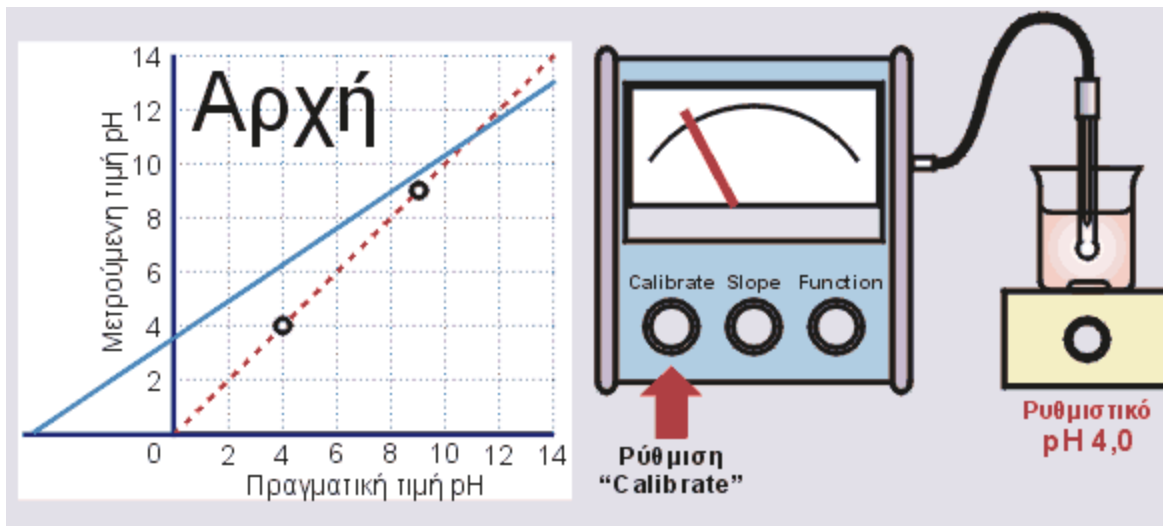
(α) Με το "χαμηλό" ρυθμιστικό (π.χ. pH = 4,00) ρυθμίζουμε το ποτενσιόμετρο "ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗ" (calibration), ώστε να πετύχουμε στην κλίμακα ένδειξη pH = 4,00.

(β) Στη συνέχεια, με το "υψηλό" ρυθμιστικό (π.χ. pH = 9,00) ρυθμίζουμε το ποτενσιόμετρο "ΚΛΙΣΗ" ή "ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ" (slope ή temperature), ώστε να πετύχουμε στην κλίμακα ένδειξη pH = 9,00.

Ρύθμιση του pH

Διαδικασίες βαθμονόμησης "ενός" και "δύο" σημείων

(γ) Επαναλαμβάνουμε τα (α) και (β) γιατί αρχικά η μία ρύθμιση "χαλάει" την άλλη, μέχρις ότου διαπιστώσουμε ότι οι ενδείξεις έχουν σταθεροποιηθεί.



Ρύθμιση του pH

Διαδικασίες βαθμονόμησης "ενός" και "δύο" σημείων

Βαθμονόμηση πεχαμέτρου με την τεχνική των "δύο σημείων".

Χρησιμοποιούνται δύο ρυθμιστικά, το "χαμηλό" και το "υψηλό".

Με το "χαμηλό" (pH 4) ρυθμίζουμε το ποτενσιόμετρο "βαθμονόμησης" (στο σχήμα "calibrate").

Η ρύθμιση αυτή μετατοπίζει παράλληλα την καμπύλη πραγματικής απόκρισης (μπλε γραμμή).

Με το "υψηλό" (pH 9) ρυθμίζουμε το ποτενσιόμετρο "κλίσης" ή "θερμοκρασίας" (στο σχήμα "slope").

Η ρύθμιση αυτή αλλάζει την κλίση της καμπύλη πραγματικής απόκρισης.

Η μία ρύθμιση "χαλάει" την προηγούμενη, αλλά προοδευτικά σε μικρότερο βαθμό.

Στο τέλος η μπλε γραμμή πρακτικά συμπίπτει με την ιδανική (διακεκομμένη κόκκινη γραμμή).

Ρύθμιση του pH

- **Καθαρισμός του ηλεκτρόδιου**
- Μετά τη μέτρηση, το ηλεκτρόδιο πρέπει να ξεπλένεται σε νερό.
- Για καλύτερα αποτελέσματα χρησιμοποιούμε ιδικά καθαριστικά διαλύματα.
- Ανάλογα με το δείγμα που μετράμε επιλέγουμε το αντίστοιχο διάλυμα καθαρισμού.
- Μετά τη μέτρηση, το ηλεκτρόδιο πρέπει να ξεπλένεται σε νερό.
- Για καλύτερα αποτελέσματα χρησιμοποιούμε ιδικά καθαριστικά διαλύματα.
- Ανάλογα με το δείγμα που μετράμε επιλέγουμε το αντίστοιχο διάλυμα καθαρισμού

Μετρήσεις pH



Όξυνα διαλύματα $\text{pH} < 7$



$\text{pH} 1,3$



4,3

7,0



7,6

8,66

10,0

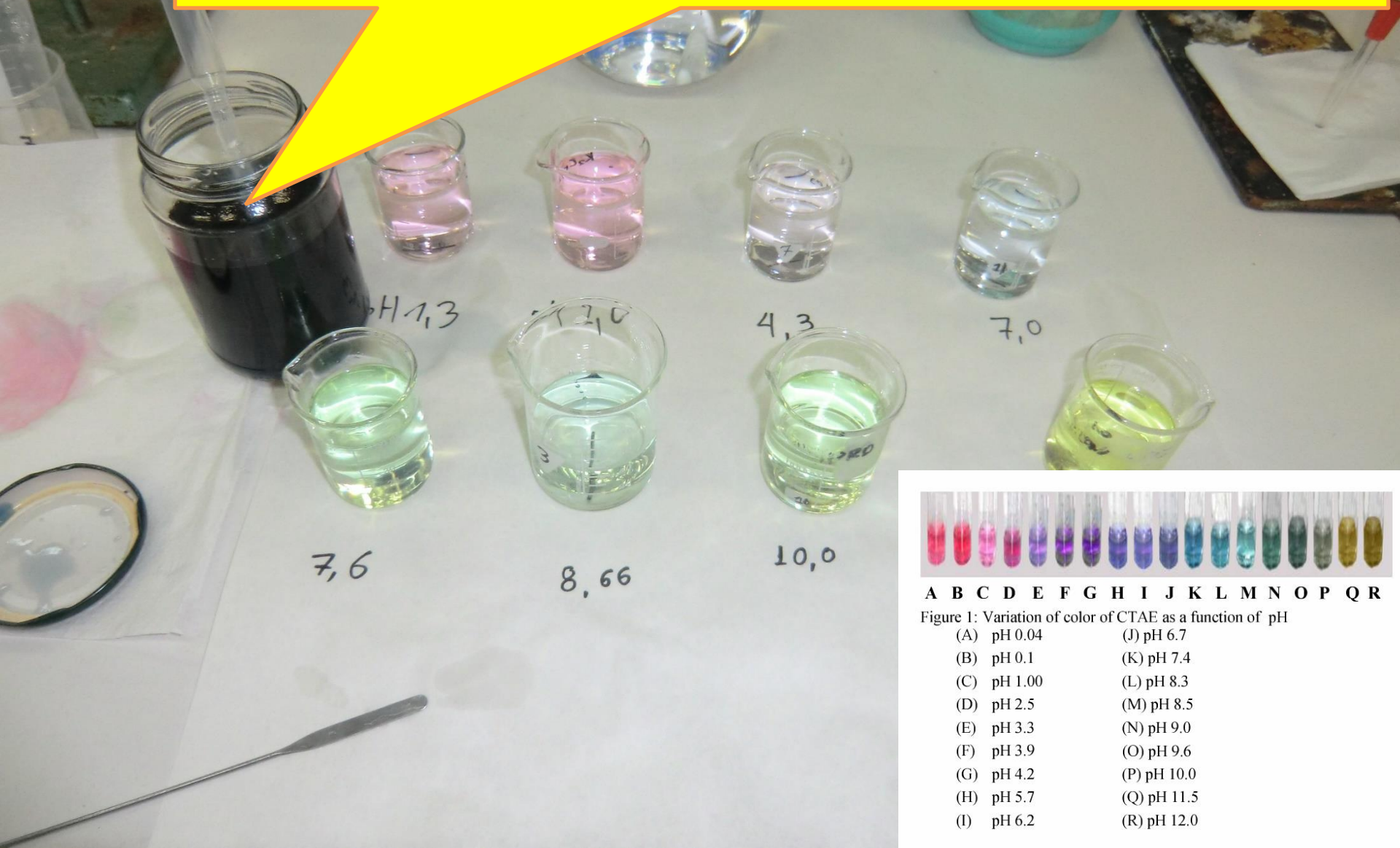
12,7

Αλκαλικά διαλύματα $\text{pH} > 7$

Παρασκευή δειγμάτων με διαφορετικό pH

5/1/2021

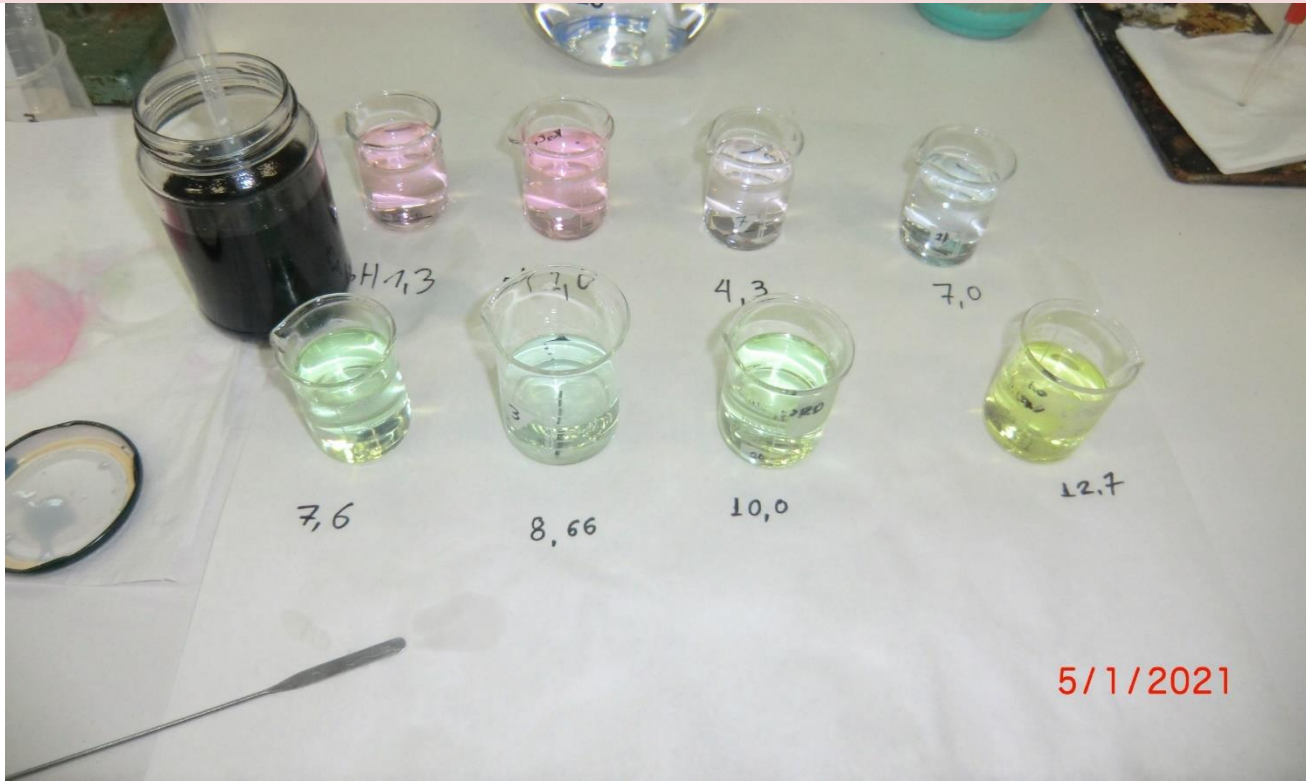
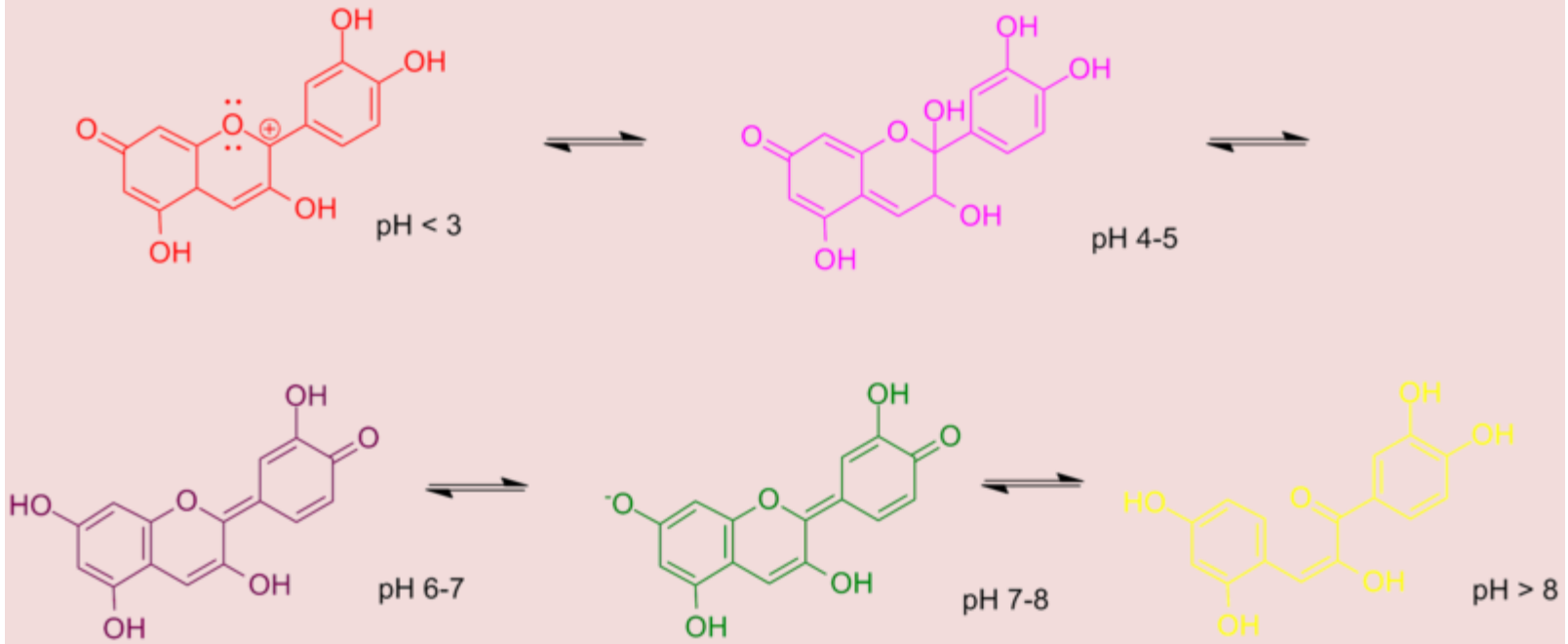
Δείκτης κατασκευασμένος από το μπλέ ή κόκκινο λάχανο (ανθοκυανίνες)
Σε ένα όξινο διάλυμα αντιδρά ο δείκτης με τα πρωτόνια και σχηματίζει την
πρωτονιομένη μορφή του δείκτη, η οποία έχει άλλο χρώμα από την μη
πρωτονιομένη μορφή σε ένα βασικό διάλυμα



A B C D E F G H I J K L M N O P Q R

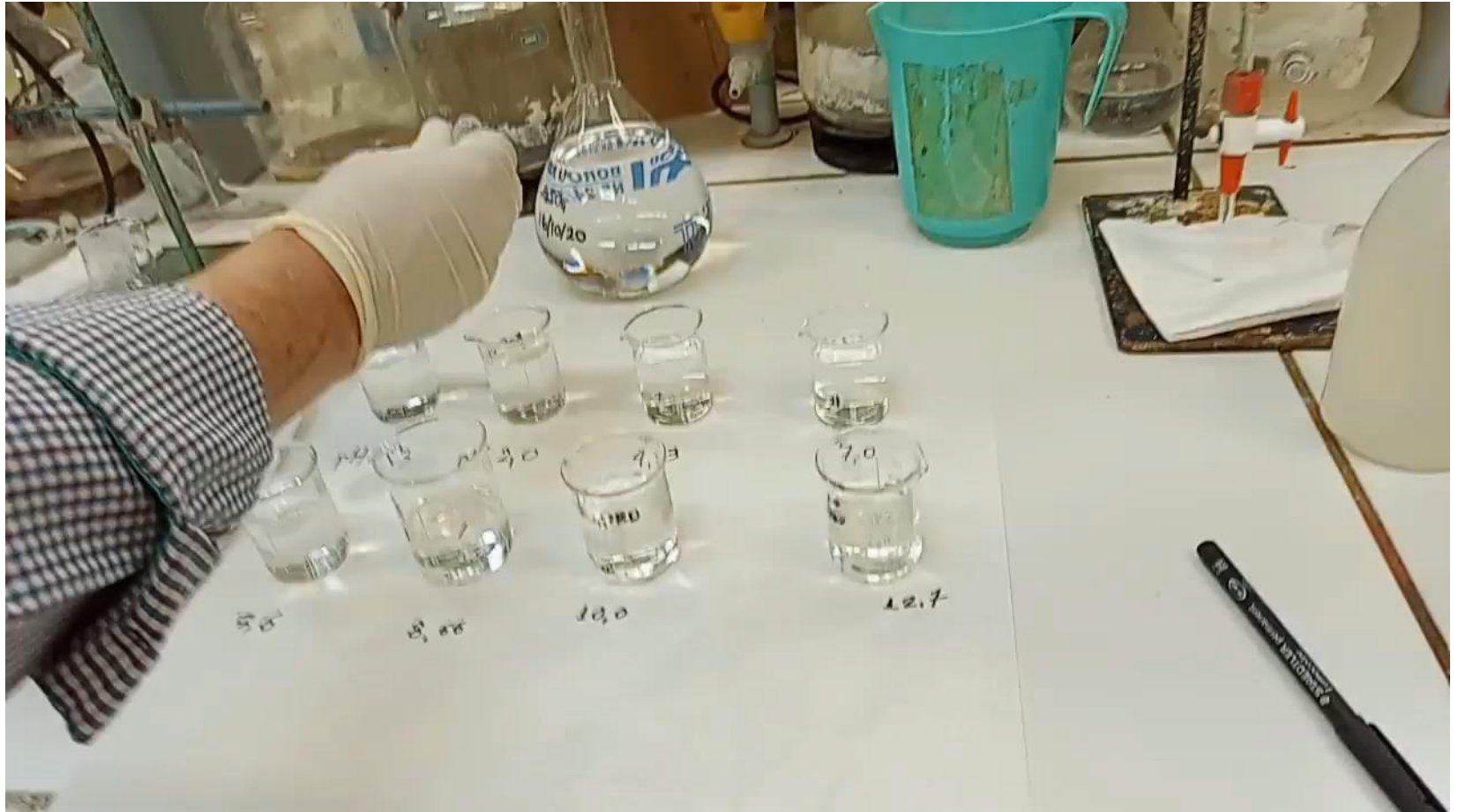
Figure 1: Variation of color of CTAE as a function of pH

- | | |
|-------------|-------------|
| (A) pH 0.04 | (J) pH 6.7 |
| (B) pH 0.1 | (K) pH 7.4 |
| (C) pH 1.00 | (L) pH 8.3 |
| (D) pH 2.5 | (M) pH 8.5 |
| (E) pH 3.3 | (N) pH 9.0 |
| (F) pH 3.9 | (O) pH 9.6 |
| (G) pH 4.2 | (P) pH 10.0 |
| (H) pH 5.7 | (Q) pH 11.5 |
| (I) pH 6.2 | (R) pH 12.0 |

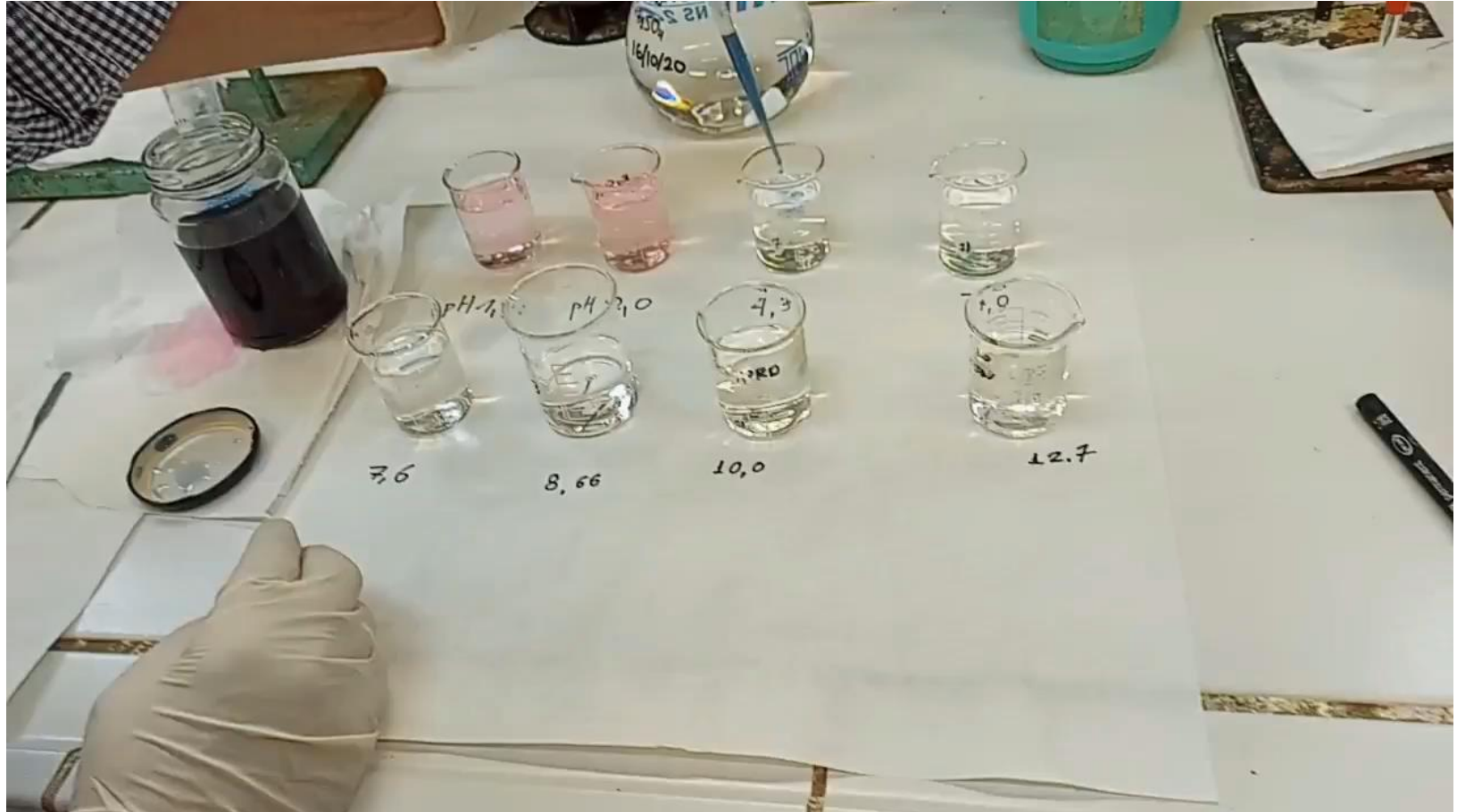


5/1/2021

Προσθήκη δείκτη σε pH 1,3



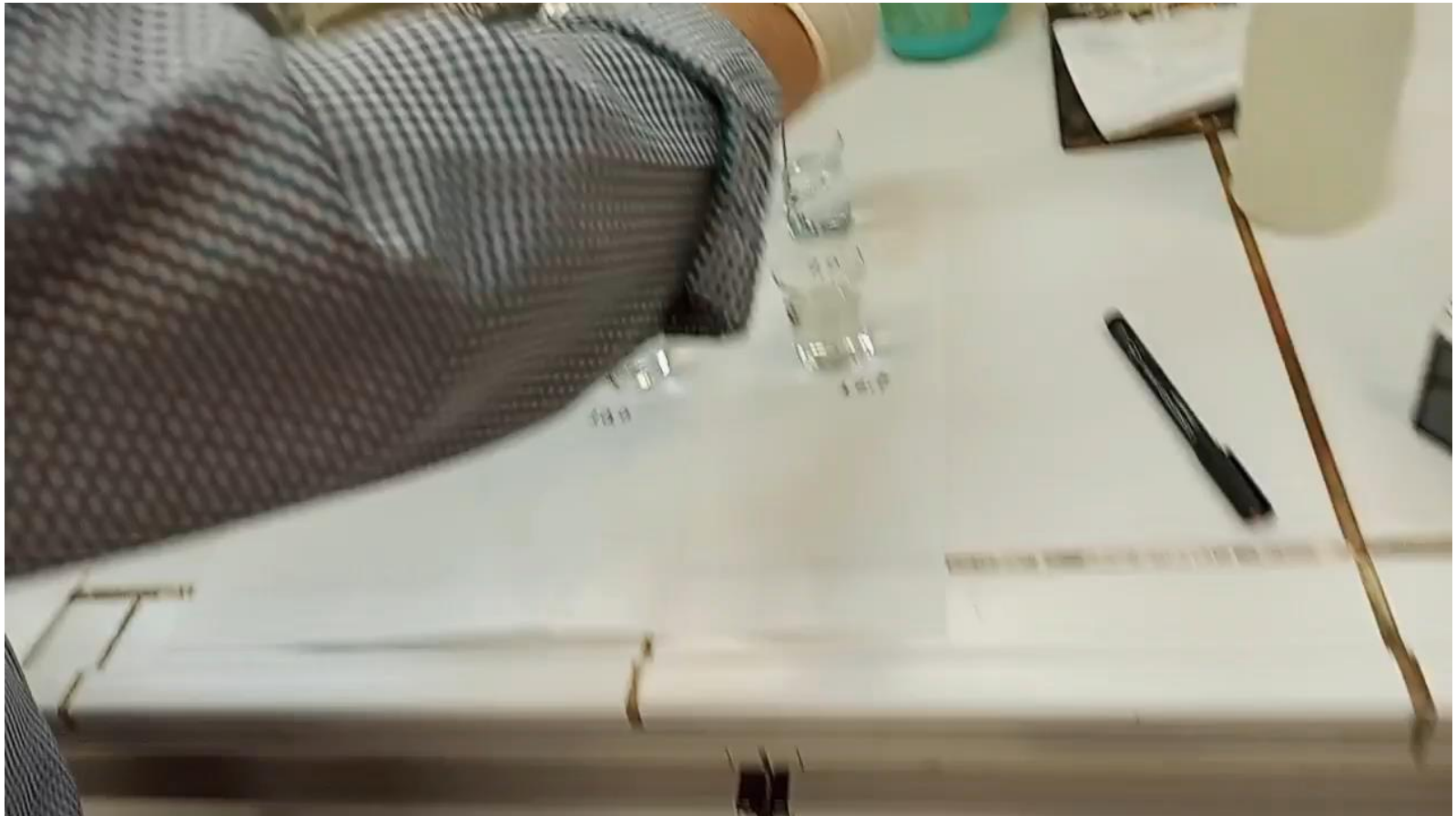
Προσθήκη δείκτη σε pH 4,3



Προσθήκη δείκτη σε pH 10



Προσθήκη δείκτη σε pH 12,7

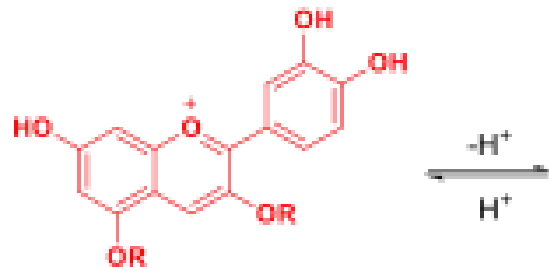


Προσθήκη βάσης (NaOH) και αλλαγή του χρώματος από ροζ σε πράσινο δηλ το pH έγινε 7-8



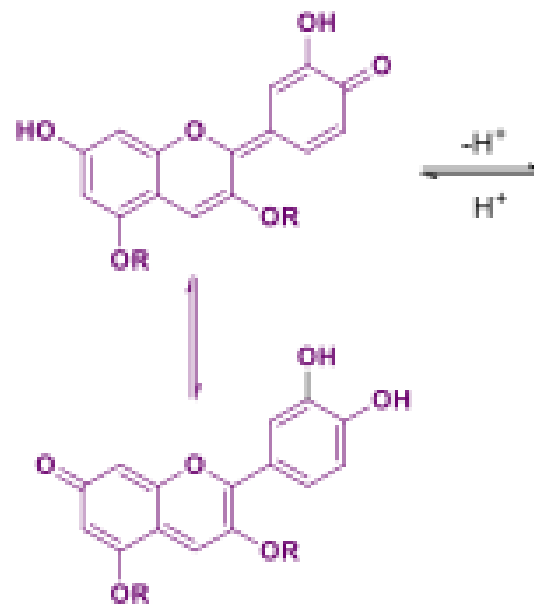
Προσθήκη οξέος (HCl) και αλλαγή του χρώματος από κίτρινο σε ροζ δηλ pH < 2

Flavylium ion

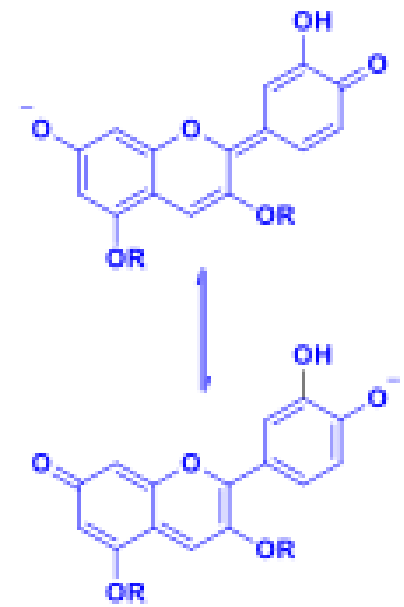


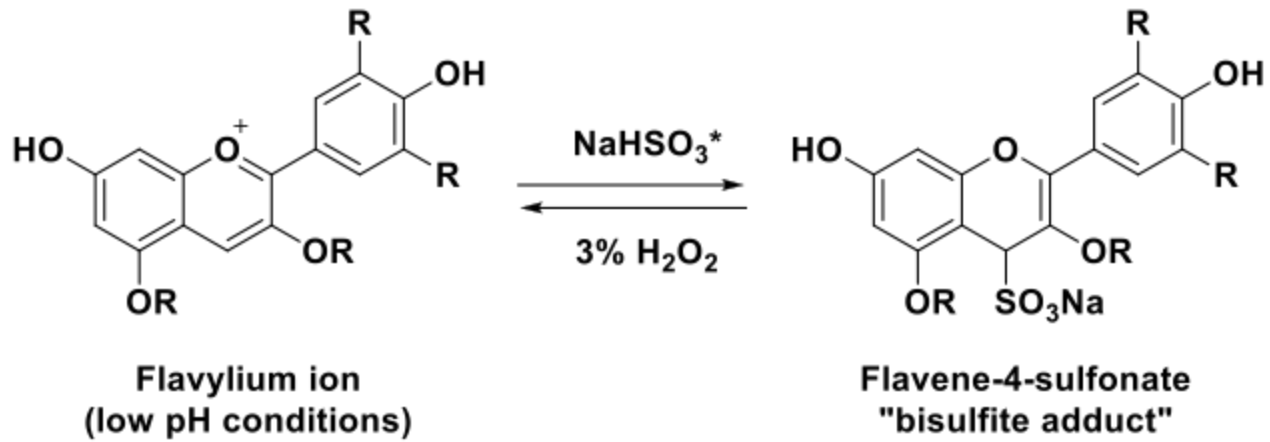
R = H and/or glycosyl substituents

Anhydrobase forms



Anhydrobase ions





*Sodium bisulfite (NaHSO_3) is formed on addition of sodium metabisulfite ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) to water