

MĚŘENÍ PROVOZNÍCH VELIČIN V CUKROVARNICTVÍ

Elektrochemické snímače – měření pH

MEASUREMENT OF PROCESS VARIABLES IN SUGAR INDUSTRY:
ELECTROCHEMICAL SENSORS – pH MEASUREMENT

Karel Kadlec – Vysoká škola chemicko-technologická v Praze

Elektrochemické snímače

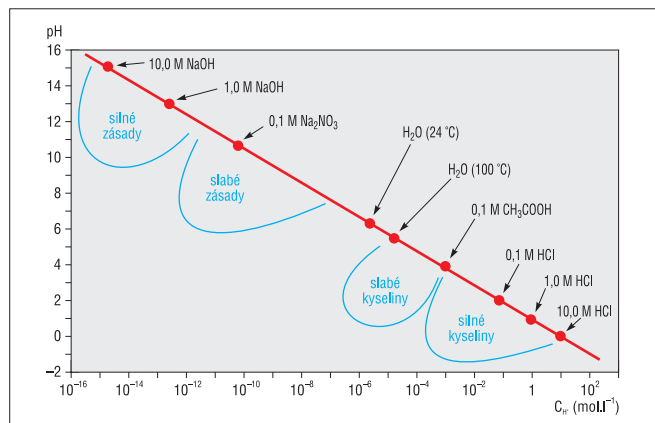
Elektrochemické snímače využívají elektrochemických reakcí, ke kterým dochází na elektrodách ponořených v elektrolytu. Na fázovém rozhraní mezi kovovým vodičem a elektrolytem se vytvoří elektrický potenciál. Hodnotu potenciálu lze určit z elektromotorického napětí článku, kde druhou polovinu tvoří srovnávací elektroda. Vzájemné spojení obou elektrod musí být zprostředkováno elektrolytem, který umožňuje migraci iontů k elektrodám. Podle způsobu vyhodnocení potenciálu elektrody rozeznáváme dva druhy snímačů: ampérometrické a potenciometrické.

Ampérometrie je založena na měření proudu procházejícího mezi dvěma elektrodami, ponořenými do roztoku elektrolytu. Při průchodu elektrického proudu rozhraním mezi elektrolytem a elektrodou může probíhat řada různých chemických reakcí. Nejčastěji se v provozních analyzátoch pro kapaliny s ampérometrickými senzory měří kyslík. Teoreticky je možno měřit všechny látky, které se mohou redukovat na katodě nebo oxidovat na anodě. Je tedy možné touto metodou měřit například koncentraci rozpuštěného chloru, oxidu chloričitého nebo ozónu. V tomto článku se budeme podrobněji zabývat snímači potenciometrickými.

Potenciometrické snímače

V potenciometrických snímačích se stanovuje koncentrace měřené složky z napětí elektrochemického článku tvořeného měřicí elektrodou a referenční elektrodou, oběma ponořenými do měřeného roztoku. Při měření neprochází článkem prakticky žádný proud.

Obr. 1. Vztah mezi hodnotou pH a koncentrací vodíkových iontů



Elektroodový potenciál vzniká na fázovém rozhraní elektroda – elektrolyt. Probíhá-li na elektrodě elektrochemická reakce popsaná obecnou rovnicí:



lze rovnovážný elektroodový potenciál v závislosti na aktivitách reagujících látek vyjádřit **Nernstovou rovnicí**:

$$E = E^0 - \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{a^c(C) \cdot a^d(D)}{a^a(A) \cdot a^b(B)} \quad (2)$$

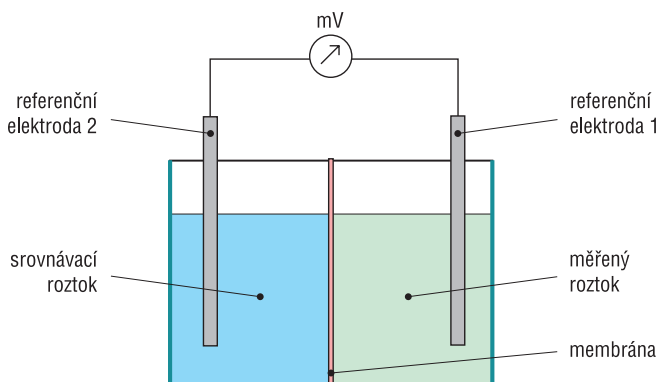
kde E^0 je standardní elektroodový potenciál, R plynová konstanta, T termodynamická teplota, F Faradayova konstanta, z počet elektronů vyměněných při reakci, a aktivity jednotlivých složek (v případě zředěných roztoků je možné použít na jejich místě rovnovážné koncentrace) umocněné na odpovídající stechiometrické koeficienty.

Uvedené vztahy platí pro všechny ionty v roztoku. Vodíkový iont a jeho protějšek hydroxoniový iont se vyskytují ve všech vodných roztocích a mají proto význačné postavení mezi ostatními ionty. Pro pohodlnější vyjadřování koncentrace vodíkových iontů byla zavedena hodnota pH (*Power of Hydrogen*). **Hodnota pH** je definována jako záporný dekadický logaritmus číselné hodnoty koncentrace vodíkových iontů:

$$\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}^+] \quad (3)$$

Termodynamicky správná definice pH uvádí místo koncentrace vodíkových iontů jejich aktivitu. Ve zředěných roztocích však není podstatný rozdíl mezi hodnotami definovanými na základě koncentrace nebo aktivity vodíkových iontů.

Obr. 2. Elektrochemický článek s membránou



Koncentrace vodíkových iontů v destilované vodě je $10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ a stejná je i koncentrace iontů OH^- . Destilovaná voda má tedy pH 7. Roztoky o pH menším než 7 jsou kyselé, roztoky s pH větším než 7 jsou zásadité. Na obr. 1. je ukázán vztah mezi hodnotou pH, koncentrací vodíkových iontů a hodnotami pH různých roztoků (1).

Význačné postavení vodíku v elektrochemických člancích je podpořeno i tím, že jako standardní elektroda, vůči které se poměřují potenciály ostatních elektrod, byla zvolena vodíková elektroda, tvořená platinovou destičkou, kolem jejíhož povrchu se probublává vodík. Platinová destička je pokryta platinovou černí, aby se co nejvíce zvětšil reakční povrch, na kterém se může sorbovat vodík potřebný pro elektrodovou reakci.

Vodíková elektroda ale není vhodná pro provozní měření pH. Proto se pro měření pH, ale i řady dalších iontů používají články, v nichž se uplatňuje membrána. Principiální schéma článku s membránou je na obr. 2.

Membránový potenciál vzniká na fázovém rozhraní membrána-elektrolyt, jestliže membránou může prostupovat pouze jediný iont. U iontové selektivní membrány nedochází na povrchu k ustavení redoxní rovnováhy, ale rovnováhy výměnné. Iontově selektivní membrána obsahuje ionty X^+ , které se mohou vyměňovat za ionty z roztoku (v ideálním případě pouze za ionty X^+) v závislosti na jejich aktivitách a_{X^+} v obou fázích. Jestliže např. aktivita iontů X^+ v roztoku bude menší než v membráně, budou ionty z membrány difundovat do roztoku. Tím vznikne v roztoku těsně u membrány přebytek kladných nábojů, který zabrání další difúzi iontů z membrány – ustaví se rovnováha. Důsledkem zabránění difúze iontů s opačným nábojem je vznik různých nábojů v povrchové vrstvě membrány a v roztoku těsně u membrány, a tím elektrického potenciálu E na rozhraní roztok/membrána. Při různé aktivitě iontů X^+ na obou stranách membrány vzniká membránový potenciál, který je rozdílem potenciálů obou rozhraní a platí pro něj vztah:

$$\Delta E = \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln \frac{a_1}{a_2} \quad (4),$$

kde a_1 je aktivita iontu na jedné straně membrány, a_2 aktivita iontu na druhé straně membrány. Jako iontové selektivní membrány se využívají membrány skleněné, krystalické a kapalné.

Skleněné membrány jsou tvořené trojrozměrnou sítí křemičitanových skupin, jejichž záporný náboj kompenzují volně pohyblivé kationty (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Li^+ atd.). Složení skla určuje selektivitu vůči různým iontům.

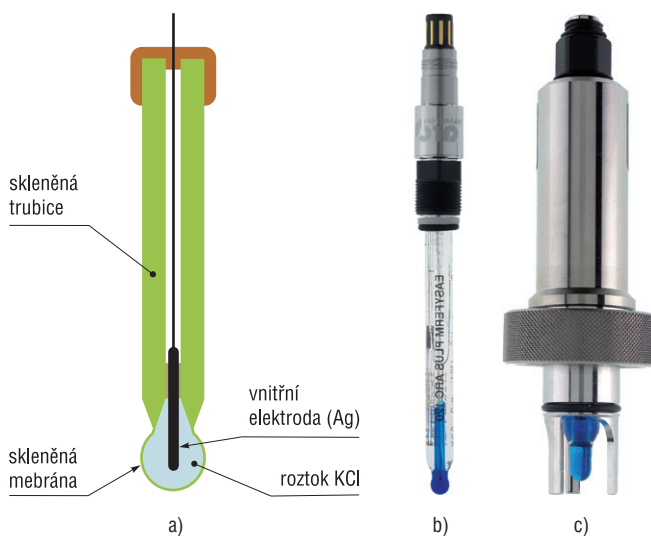
Skleněná elektroda pro měření pH je nejstarší **iontově selektivní elektrodou** (ISE). Membránou je v tomto případě tenká vrstvička skla (asi 0,1 mm), nejčastěji ve tvaru baničky (obr. 3.a), která ve vodě vytváří na povrchu hydratovanou vrstvu, v níž jsou sodné ionty ze skla nahrazeny hydroxoniovými ionty z roztoku. Na obr. 3.b, c jsou skleněné elektrody určené pro biotechnologie, potravinářství, nápojový a farmaceutický průmysl. Poskytují stabilní signál i po sterilizaci (SIP), autoklávování a čištění v místě instalace (CIP).

Po určité době máčení (podle druhu skla několik hodin, den až několik dní) se ustaví rovnovážný stav a hydratovaná vrstva (tloušťky několika desítek nanometrů) působí jako měnič iontů:



Důsledkem této výměnné reakce, která probíhá na vnitřní i vnější straně skleněné membrány, je vznik membránového

Obr. 3. Skleněná elektroda: a) schéma, b) Easyferm Plus 120, c) elektroda Hygienic Flexfit Bio (www.chromservis.cz)



potenciálu závislého na pH měřeného roztoku podle rovnice (pro 25 °C):

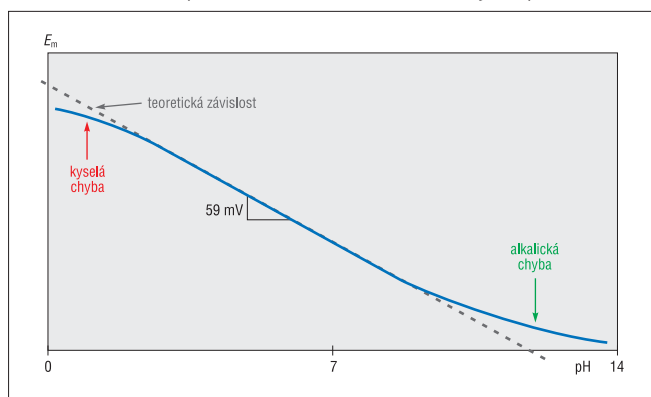
$$E_m = K - 0,059 \cdot \text{pH} \quad (6).$$

Teoretická závislost potenciálu skleněné elektrody na pH je tedy přímková se směrnici $-0,059 \text{ mV/pH}$. Hodnota konstanty K je závislá na teplotě a lze ji vypočítat pomocí Nernstovy rovnice. Odchylka od linearity (tzv. **alkalická chyba**) se projevuje v silně alkalických roztocích ($\text{pH} > 11$), kde aktivita iontů alkalických kovů mnohonásobně převyšuje aktivitu vodíkových iontů. V kyselých roztocích ($\text{pH} < 1$) je odklon od linearity způsoben tzv. **kyselou chybou** (obr. 4.). Chyba se vysvětluje tím, že do hydratované gelové vrstvy kyseliny křemičité na povrchu membrány proniká velké množství vodíkových iontů, čímž se mění jejich aktivita v membráně.

Vysoký vnitřní odpor skleněných elektrod vyžaduje vyhodnocovací obvod s vysokým vstupním odporem.

Krystalické membrány jsou tvořeny buď monokrystalem vhodné látky, nebo membránou lisovanou z polykrystalického materiálu. Typickým představitelem monokrystalických membrán je monokrystal fluoridu lanthanitého LaF_3 , který je používán v iontově selektivní elektrodě pro stanovení fluoridových iontů.

Obr. 4. Závislost potenciálu skleněné elektrody na pH



Obr. 5. Snímač pH Mettler Toledo instalovaný do obtoku provozní aparatury (foto M Kmínek)



Kapalné membrány jsou tvořeny aktivní složkou nerozpustnou ve vodě. Aktivní složka umožňující iontovou výměnu se nejčastěji imobilizuje v tuhém polymeru. Typickým polymerem používaným k přípravě membrány je polyvinylchlorid (PVC) obsahující změkčovadlo (plastifikátor), které bývá zároveň hydrofobním rozpouštědlem aktivní složky membrány.

Elektromotorické napětí článku je dáno rozdílem rovnovážných potenciálů měřicí a referenční elektrody. Zatímco potenciál měřicí (indikační) elektrody je závislý na koncentraci stanovované látky, je potenciál referenční elektrody za daných podmínek konstantní. Jako **referenční elektrody** se používají např. elektrody chloridostříbrné, chloridotuňné (kalomelové) a merkurosulfátové. Vnitřní elektroda srovnávací elektrody je ponořena do roztoku s konstantní hodnotou pH (nasycený KCl), má tedy konstantní potenciál a má elektricky vodivé spojení přes průlinčitou stěnu (diafragmu) a měřený roztok s měřicí elektrodou.

Pro provozní měření se nejčastěji používá měřicí antimonová nebo skleněná elektroda a srovnávací kalomelová nebo chloridostříbrná elektroda. Antimonová elektroda se používá pro méně přesná měření a není vhodná pro měření silně oxidačních nebo redukčních roztoků.

V provozních podmínkách ztěžují měření pH nečistoty, které se usazují na elektrodách. Elektrody se čistí ultrazvukem nebo omýváním proudem vhodného roztoku. Umísťují se buď přímo do chemických reaktorů, nebo nádob (pak se mluví o **ponor-ných snímačích**), anebo do obtoků (v takovém případě se jedná o **průtokové snímače**). Mnohdy musí snímače pracovat v náročných až drsných podmínkách. Na obr. 5. je uveden příklad instalace elektrodové sondy při měření pH první saturované šťávy v cukrovaru Dobruška Tereos TTD, a. s.

Měření pH je jenom jednou z možností selektivního měření iontů. Iontově selektivní elektrody (ISE) umožňují přímé měření koncentrace i dalších kationtů nebo aniontů v médiu. Čidlem ISE je elektrochemická membrána, jejíž potenciál závisí převážně na aktivitě určitého iontu v roztoku (2). Vnitřní náplň ISE tvoří zředěný roztok rozpustné soli měřeného iontu. Membránové ISE byly vyvinuty pro celou řadu kationtů a aniontů a umožňují měřit koncentrace se značnou selektivitou a citlivostí.

Speciálními druhy iontově selektivních elektrod jsou **enzymové membránové elektrody**. Jejich funkce je založena na tom, že působením určitých enzymů vznikají rozkladem organických látek příslušné ionty, které je možno určovat iontově selektivními elektrodami. Specifický enzym bývá fixován na vhodném organickém polymeru, ze kterého je vytvořena membrána elektrody. Pro úplnost je však třeba uvést i nevýhody iontově selektivních elektrod. Je to především jejich značně omezená životnost a ne zcela dokonalá selektivita. Prakticky každá ISE projevuje určitou citlivost na přítomnost

Obr. 6. pH – elektrody a převodníky signálu: a) elektrodové sondy ABB AP300 a převodník AX400, b) sondy pro měření pH tecLine a převodník/regulátor JUMO dTRANS pH 02



a) (www.abb.cz/mar)

b) (www.jumo.cz)

doprovázejících iontů (např. H^+ a OH^-), zejména při jejich větších koncentracích. Vzhledem k uvedeným skutečnostem nacházejí ISE širší uplatnění spíše v laboratorních aplikacích nežli pro kontinuální provozní měření.

Pro měření pH lze využít i **polovodičové senzory pH**, jejichž uspořádání je podobné tranzistorům řízeným polem typu MOSFET (3). Oproti skleněným elektrodám jsou polovodičové senzory odolnější proti mechanickému namáhání. Senzory obsahují ve svém těle i referenční elektrodu a teploměrné čidlo. Ve srovnání se skleněnými elektrodami mají polovodičové elektrody také menší kyselou i alkalickou chybu. Závislost výstupního signálu na teplotě odpovídá Nernstově rovnici, takže směrnice závislosti mezi pH a napětím při 8 °C je $-55,8 \text{ mV/pH}$, zatímco při 61 °C je $-66,3 \text{ mV/pH}$. Tato závislost ale může být vykompenzována při zpracování signálu podle údaje vestavěného teploměrného čidla (4).

Pro měření napětí z elektrochemického článku nutno použít **převodník s vysokou vstupní impedancí**. Na obr. 6. jsou ukázky elektrod a převodníků signálu pro provozní aplikace. Gelové elektrody *AP300* s variabilním procesním připojením jsou vhodné pro širokou škálu průmyslových aplikací včetně potravinářství, vodárenství, farmacie a chemického průmyslu s možností použití až do teploty 105 °C. Jedno nebo dvoukanálový univerzální převodník *AX400* lze použít pro měření pH, vodivosti a rozpuštěného kyslíku; montáž je možná na stěnu nebo do panelu. Převodník/regulátor *JUMO dTRANS pH 02* (obr. 6.b) lze použít pro měření pH, redox potenciálu, koncentrace amoniaku, pro jednotkové elektrické signály a teplotu. Přístroj může být nasazen jako dvoubodový, třibodový, třibodový-krokový nebo spojitý regulátor. Kontrastní grafický displej umožňuje zobrazení vstupních signálů jako číslice nebo jako sloupcový graf.

Souhrn

V článku jsou probrány teoretické základy potenciometrických snímačů využívaných pro měření pH. Je popsána konstrukce skleněné elektrody a jsou uvedeny charakteristické vlastnosti skleněné membrány. V přehledu jsou zmíněny i další typy membrán

a typů elektrochemických snímačů, snímače ponorné a průtokové. Jsou uvedeny příklady elektrodových sond a převodníků pro průmyslové použití.

Klíčová slova: elektrochemické snímače, potenciometrické snímače, hodnota pH, snímače pH, skleněná elektroda, ponorné a průtokové snímače pH.

Literatura

1. McMILLAN, G. K.; CONSIDINE, D. M.: *Process/Industrial Instruments and Controls Handbook*. New York: McGraw/Hill, 1999.
2. HOLZBECHER, Z. ET AL.: *Analytická chemie*. Praha: SNTL/ALFA, 1987.
3. Ďaďo S., Kreidl M.: *Senzory a měřicí obvody*. Praha: ČVUT, 1999.
4. BARTOVSKÝ, T.; KADLEC, K.; KADLEC, P.: Měření složení. In KADLEC, K. ET AL. (EDIT.): *Měření a řízení v potravinářských a biotechnologických výrobcích*. Ostrava: Key Publishing, 2015, s. 345–466.

Kadlec K.: Measurement of Process Variables in Sugar Industry: Electrochemical Sensors – pH Measurement

The paper discusses the theoretical foundations of potentiometric sensors used for pH measurement. The structure of a glass electrode is described and the characteristics of a glass membrane are shown. Other types of membranes and electrochemical sensors are mentioned in the overview; immersion and flow-through pH sensors are also included too. Examples of electrode probes and transducers for industrial applications are given.

Key words: electrochemical sensors, potentiometric sensors, pH value, pH sensors, glass electrode, immersion and flow-through pH sensors.

Kontaktní adresa – Contact address:

doc. Ing. Karel Kadlec, CSc., Vysoká škola chemicko-technologická, Fakulta chemicko-inženýrská, Ústav fyziky a měřicí techniky, Technická 5, 166 28 Praha 6 – Dejvice, Česká republika, e-mail: karel.kadlec@vscht.cz