

pH

1 DOEL EN TOEPASSINGSGBIED

De pH is een belangrijke parameter om de corrosiviteit van (afval)water te beoordelen. Bovendien speelt de pH een belangrijke rol bij de fysische (uitvloeking, desinfectie met chloor) en de biologische behandeling van afvalwater.

De beschreven methode is bruikbaar voor pH-bepalingen van watermonsters (peilputwater, drinkwater, afvalwater...) in een pH-gebied van 0 tot 14.

2 PRINCIPE

De pH wordt gedefinieerd als het negatieve logaritme van de waterstofionen activiteit :

$$\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+}$$

De waterstofionen activiteit van een oplossing kan gemeten worden met een gecombineerde glas elektrode. De potentiaal voldoet aan de vergelijking van Nernst :

$$E = E^\circ + 0,0592 \log a_{\text{H}^+} = E^\circ - 0,0592 \text{ pH} \quad (\text{bij } 25^\circ\text{C})$$

waarbij E° een constante is afhankelijk van de gebruikte elektrode.

De E° waarde van de glaselektrode is niet constant in functie van de tijd en kan tot enkele mV verschuiven. Voor nauwkeurige pH metingen dient de glaselektrode regelmatig geijkt te worden met een reeks standaardbufferoplossingen met gekende pH (zie 6. Reagentia).

3 BELANGRIJKE OPMERKINGEN

- Het semipermeabele membraan van de gebruikte elektrode kan bij meting in oppervlaktewater of afvalwater verontreinigd worden door olie, vet en andere aanwezige onzuiverheden.
- Wanneer er gevaar bestaat dat zich stoffen (bv. zilver sulfide, eiwitvlokken enz.) afzetten in het membraan, dan is het aan te raden gebruik te maken van een zoutbrug gevormd door een indifferent elektrolyt : bv. kaliumnitraat 1 M KNO_3 .
- De elektroden dienen gereinigd te worden bij een langzame respons of bij problemen met de ijking ten opzichte van bufferoplossingen.
- Voor het bewaren, conditioneren, reinigen en regenereren van de elektroden wordt verwezen naar de aanbevelingen van de producent.

4 MONSTERBEHANDELING

De pH kan snel veranderen ten gevolge van fysische, biologische en chemische invloeden. De meting ervan moet daarom direct bij de monstername gebeuren zodat veranderingen tijdens het transport en de eventuele bewaring minimaal zijn.

5 APPARATUUR EN MATERIAAL

- pH-meter : een potentiometer met een minimum ingangsimpedantie van $10^{12} \Omega$. De potentiometer heeft een afleesnauwkeurigheid van 0,01 pH-eenheid. Deze waarden kunnen rechtstreeks afgelezen worden daar de stroom die door de cel vloeit verwaarloosbaar klein is als gevolg van de hoge ingangsimpedantie.
- Gecombineerde glaselektrode : deze bestaat uit een glazen omhulsel voorzien van een semipermeabel glasmembraan gevuld met een verzadigde kaliumchloride oplossing (zoutbrug) en een zilver/zilverchloride referentie elektrode.
- kunststofflessen
- maatkolven 1000 ml
- thermometer (afleesbaar tot op $0,5^{\circ}\text{C}$)

6 REAGENTIA

- gebidestilleerd, koolzuurvrij water
- standaard bufferoplossingen

pH = $4,00 \pm 0,02$ bij 20°C

pH = $7,00 \pm 0,02$ bij 20°C

pH = $10,00 \pm 0,02$ bij 20°C

- Kaliumwaterstofftalaat 0,05 M, $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$: pH = 4,01 bij 25°C
Het kaliumwaterstofftalaat wordt vóór het afwegen gedurende twee uur gedroogd bij $110 - 130^{\circ}\text{C}$ en daarna afgekoeld in een exsiccator over silicagel.

Van het gedroogde kaliumwaterstofftalaat wordt 10,21 g opgelost in 800 ml gebidestilleerd water. Deze oplossing wordt verder aangelengd tot 1 l en bewaard in een kunstofrecipiënt.

Opmerking :

- Deze oplossing moet om de 6 weken vervangen worden of eerder indien er schimmel ontstaat.
- De buffercapaciteit is betrekkelijk laag zodat de oplossing zorgvuldig moet afgeschermd worden tegen contaminatie met zuren en basen.
- Kaliumdiwaterstoffosfaat dinatriumwaterstoffosfaat 0,025 M, $\text{KH}_2\text{PO}_4 - \text{Na}_2\text{HPO}_4$: pH = 6,87 bij 25°C
Kaliumdiwaterstoffosfaat en dinatriumwaterstoffosfaat worden twee uur gedroogd bij $110 - 130^{\circ}\text{C}$ en afgekoeld in een exsiccator over silicagel.
3,38 g kaliumdiwaterstoffosfaat en 3,53 g dinatriumwaterstoffosfaat worden opgelost in 800 ml gebidestilleerd water en aangelengd tot 1 l.
Deze oplossing wordt bewaard in een kunststoffles.
- Borax 0,01 M, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$: pH = 9,18 bij 25°C
3,814 g dinatriumtetraboraat(decahydraat), wordt in 800 ml gebidestilleerd water opgelost en aangelengd tot 1 l.

7 ANALYSEPROCEDURE

7.1 Reiniging van de glaselektrode

Het membraan wordt gereinigd door dompelen van de elektrode in een natriumhydroxide oplossing (0,1 M) gedurende 5 seconden. Onmiddellijk het membraan naspoelen met gebidestilleerd water. Voor regeneratie van de glaselektrode wordt verwezen naar de richtlijnen van de producent.

7.2 Calibratie van de elektrode

De calibratie van het pH-meetsysteem wordt regelmatig uitgevoerd afhankelijk van de vereiste accuratesse van de metingen.

De glaselektrode wordt geijkt ten opzichte van 3 standaard bufferoplossingen met gekende pH (Titrisol bufferoplossingen of zelf bereide standaard bufferoplossingen: zie lijst reagentia 6). Deze ijking gebeurt in zuivere kunststofflessen van 100 ml. Het meetvat wordt grondig gespoeld met de te meten oplossing alvorens het vat ermee te vullen.

De temperatuur van de te meten bufferoplossingen wordt bepaald voor de instelling van de temperatuurscompensatie. Hierdoor wordt alleen de temperatuursafhankelijkheid van de elektrodehelling gecompenseerd door de potentiometer en niet de temperatuursafhankelijkheid van de pH-waarde van het monster. De temperatuursafhankelijkheid van de pH waarden van de gebruikte bufferoplossingen wordt weergegeven in Tabel 5.1.

De respons van de pH elektrode is lineair in het pH gebied van 0 tot 14. De ijklijn $E(\text{mV})$ in $f(\text{pH})$ heeft een helling van 59,2 mV per pH eenheid bij 25°C (58,1 mV bij 20°C).

Een vermindering van de helling van de rechte wijst meestal op een veroudering van de glaselektrode (voor regeneratie van de elektrode zie richtlijnen producent).

De helling van de ijklijn wordt aangepast aan de theoretische waarde met instelling van de temperatuurscompensatie.

Opmerkingen :

- Spoel de elektroden na ieder gebruik zorgvuldig met gebidestilleerd water en droog ze af met absorberend papier om eventuele waterdruppels te verwijderen (niet op de semipermeabele wand).
- De gebruikte bufferoplossingen niet terug bij de stockoplossing in de voorraadfles gieten.
- Houd bufferoplossingen met $\text{pH} > 5$ zorgvuldig afgesloten van de lucht daar geabsorbeerd CO_2 de pH verlaagt.

7.3 pH meting van het te analyseren monster

Een onbekende pH kan nauwkeurig bepaald worden na ijking met 1 standaard bufferoplossing op voorwaarde dat de pH's niet veel verschillen. In dit geval is het beter te ijken met 2 of meer bufferoplossingen die de onbekende waarde omgeven.

Spoel het meetvat grondig met de te meten oplossing. Na instellen van de nodige temperatuurscompensatie wordt de pH van het monster afgelezen nadat de uitlezing ongeveer 1 minuut constant is gebleven.

Tabel 5.1 : pH-waarden van standaardbufferoplossingen in functie van de temperatuur

Temperatuur (°C)	Kaliumwaterstof-ftalaat	Fosfaat	Borax
0	4,010	6,984	9,464
5	4,004	6,951	9,395
10	4,000	6,923	9,332
15	3,999	6,900	9,276
20	4,001	6,881	9,225
25	4,006	6,865	9,180
30	4,012	6,853	9,139
35	4,021	6,844	9,102
38	4,027	6,840	9,081
40	4,031	6,838	9,068
45	4,043	6,834	9,038
50	4,057	6,833	9,011

8 REFERENTIES

- Bestimmung des pH-wertes, DIN38404/C5, 1984, Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung, VCH Verlagsgesellschaft GmbH, Weinheim, 1991
- Trinkwasser, Untersuchung und Beurteilung von Trink- und Schwimmbadwasser, K.E.Quentin, Reinhold Publishing corporation, Berlijn, 1988, p40