

Zuurtegraad

1 DOEL EN TOEPASSINGSGBIED

Deze procedure vervangt de procedure CMA/2/I/A.1 van december 1991.

De procedure beschrijft de meting van de zuurtegraad (pH) van watermonsters.

De pH is een belangrijke parameter om de corrosiviteit van water te beoordelen. Bovendien speelt de pH een belangrijke rol bij de fysische (uitvlokking, desinfectie met chloor) en de biologische behandeling van afvalwater. Tal van fysico-chemische en biologische processen in aquatisch milieu worden in zekere mate door de pH van het water beïnvloed.

De beschreven methode is bruikbaar voor pH-bepalingen in een pH-gebied van 0 tot 14 en is in principe toepasbaar op alle types water (peilputwater, drinkwater, afvalwater,...). Er dient wel opgemerkt te worden dat er afwijkende waarden kunnen gemeten worden wanneer de pH > 10 of wanneer de pH < 3 is.

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 glaselektrode. 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.

3 OPMERKINGEN

- Het semipermeabele membraan van de gebruikte elektrode kan bij meting in oppervlaktewater of afvalwater verontreinigd worden door olie, vet en andere aanwezige onzuiverheden.
- De elektrode 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 elektrode wordt verwezen naar de aanbevelingen van de producent.
- Spoel de elektrode na ieder gebruik zorgvuldig met ultra puur water en droog ze af met absorberend papier om eventuele waterdruppels te verwijderen (niet op de semipermeabele wand). Eventuele aanslag van kaliumchloride kristallen lost normaal op, door goed spoelen met ultra puur water.
- Houdt bufferoplossingen met pH >5 zorgvuldig afgesloten van de lucht daar geabsorbeerd CO_2 de pH verlaagt.
- Voor dagelijks gebruik wordt een gedeelte van de standaard bufferoplossing overgegoten in plastic potjes met schroef dop.

- De controle- en kalibratiebuffers zijn neutrale, zure of basische oplossingen. Rechtstreeks contact met de huid of inname is steeds te vermijden. Het is noodzakelijk om handschoenen te dragen. Indien een buffer toch in contact komt met de huid moet er gespoeld worden met water. Mocht product in de ogen terechtkomen, spoel dan grondig met water met behulp van een spuitbus of gebruik de speciale oogdouche.
- 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 elektrolyet bv. 1 M kaliumnitraat.

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

- 5.1 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.
- 5.2 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.
- 5.3 thermometer (afleesbaar tot op 0,1°C)

6 REAGENTIA EN OPLOSSINGEN

- 6.1 ultra puur water: (elektrische geleidbaarheid kleiner dan 0,1 mS m⁻¹, equivalent met een weerstand groter dan 0,01 MΩ m bij 25°C). Het wordt aangeraden water te gebruiken van een waterzuiveringssysteem dat ultra puur water levert met een weerstand groter dan 0,18 MΩ m (doorgaans door leveranciers uitgedrukt als 18 MΩ cm).
- 6.2 standaard bufferoplossingen voor kalibratie en controle:

Kalibratie:

- pH = 4,00
- pH = 7,00
- pH = 10,00

Controle:

- pH = 6,00
- pH = 8,00

7 ANALYSEPROCEDURE

7.1 Kalibratie van de elektrode

Alvorens de metingen aan te vatten, wordt het pH-meetsysteem gekalibreerd. De glaselektrode wordt gekalibreerd ten opzichte van 3 standaard bufferoplossingen met gekende pH.

De kalibratie kan op twee manieren worden uitgevoerd, ofwel gebruikt men een automatische temperatuurscorrectie (ATC) ofwel gaat men werken met een manuele temperatuurscorrectie (MTC).

MTC

De bufferoplossingen moeten op hun referentietemperatuur gebracht worden alvorens men ze kan meten. Het toestel zal de gemeten pH-waarden als dusdanig gebruiken voor de berekening van de ijklijn.

ATC

In eerste instantie bufferoplossingen gebruiken waarvan de temperatuurscorrectietabel in het geheugen van de pH-meter zit. Sommige toestellen hebben meer dan één temperatuurscorrectietabel in hun geheugen gestockeerd. De bufferoplossingen moeten nu niet op hun referentietemperatuur gebracht worden. Men meet de pH en de temperatuur van de bufferoplossing. Het toestel zal dan de meetwaarden eerst corrigeren en zal de gecorrigeerde waarden gebruiken om de berekeningen uit te voeren. Hierdoor wordt alleen de temperatuursafhankelijkheid van de elektrodehelling gecompenseerd door de potentiometer en niet de temperatuursafhankelijkheid van de pH-waarden van het monster.

De respons van de pH-elektrode is lineair in het pH-gebied van 0 tot 14. De ijklijn E (mV) in f (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). Het toestel geeft ons een waarde voor de helling en de asymmetrie (asymmetrie kan zowel in mV als in een pH-waarde worden weergegeven). De waarde van de asymmetrie moet gelegen zijn tussen -20 mV en +20 mV, of tussen 6,3 en 7,7 en de waarde van de helling moet gelegen zijn tussen 95 % en 102 % van de theoretische waarde, respectievelijk -56,0 en -60,5 mV.

Indien aan de beide criteria voor de kalibratie voldaan is, wordt overgegaan tot een controle met behulp van de onafhankelijke controle bufferoplossing. Indien ofwel de helling ofwel de asymmetrie niet voldoet aan de eisen dan dienen de bufferoplossingen voor dagelijks gebruik vervangen te worden of dient de elektrode gereinigd (of geregenereerd) te worden. Na iedere actie die men heeft ondernomen, moet de kalibratie opnieuw worden uitgevoerd.

7.2 Controle van de kalibratie

De controle wordt uitgevoerd met twee onafhankelijke bufferoplossingen, nl. pH 6 en 8. Meet de pH en de temperatuur van de bufferoplossingen. Herreken de gemeten pH bij de temperatuur in het potje naar de overeenkomstige waarde bij de referentietemperatuur, gebruikmakend van de temperatuurscorrectietabel die men terugvindt op het etiket van het recipiënt. Verifieer of de bekomen waarden voor de pH controle gelegen zijn tussen 5,9-6,1 en tussen 7,9-8,1. Het is belangrijk dat de juiste temperatuurscompensatie toegepast wordt, met andere woorden dat de pH corresponderend met de gemeten temperatuur eerst correct herrekenend wordt naar de referentietemperatuur en dan pas vergeleken wordt met het vooropgestelde criterium.

Indien niet aan de criteria voldaan is, dan dienen de bufferoplossingen voor dagelijks gebruik vervangen te worden of dient de elektrode gereinigd (of geregenereerd) te worden. Na iedere actie die men heeft ondernomen, moet zowel de kalibratie als de controle ervan opnieuw worden uitgevoerd.

7.3 pH meting van het te analyseren monster

Het monster wordt goed geroerd, vervolgens meet men de pH en de temperatuur van het monster. Let wel op, er wordt geen temperatuurscorrectie toegepast op het monster. Tijdens het meten van de pH en de temperatuur mag het monster niet meer geroerd worden. Als men geen stabiel resultaat bekomt voor de pH, dan wordt de pH-waarde na drie minuten genoteerd. De elektrode wordt na elk gebruik zorgvuldig gespoeld met ultra puur water en afgedroogd met absorberend papier. Samen met de pH wordt de temperatuur van de meting gerapporteerd.

8 REFERENTIE

- ISO 10523: Water quality – Determination of pH.
- DIN 38404/C5: 1984: Bestimmung des pH-wertes, Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung, VCH Verlagsgesellschaft GmbH, Weinheim, 1991.