

BEPALING VAN DE PH

1 INLEIDING

Deze procedure beschrijft de bepaling van de pH in water (bijvoorbeeld grondwater, eluaten,...). De pH is een belangrijke parameter om de corrosiviteit van water te beoordelen. Bovendien speelt de pH een belangrijke rol bij de fysische (uitvloeking, 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 3 tot 10.

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 gekalibreerd te worden met een reeks standaard bufferoplossingen met gekende pH.

3 OPMERKINGEN

- Temperatuur, opgeloste gassen en organisch materiaal kunnen de pH beïnvloeden.
- Als er gesuspendeerd materiaal aanwezig is, moet men dit laten bezinken en de meting uitvoeren in de heldere bovenstaande vloeistof. Eventueel kan men filtreren.
- Het semipermeabele membraan van de gebruikte elektrode kan bij meting in oppervlaktewater of afvalwater verontreinigd worden door olie, vet en andere aanwezige onzuiverheden.
- De elektrodes 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 ultrapuur 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 ultrapuur water.
- Houd bufferoplossingen met $\text{pH} > 4$ zorgvuldig afgesloten van de lucht daar geabsorbeerd CO_2 de pH verlaagt.
- Er moeten speciale voorzorgen genomen worden voor waters met een lage geleidbaarheid ($< 5 \text{ mS/m}$) zoals gedeïoniseerd water en regenwater (zie paragraaf 7.2).

4 MONSTERBEHANDELING

De pH kan snel veranderen ten gevolge van fysische, biologische en chemische invloeden. De meting ervan moet daarom direct bij de monstername, of zo snel mogelijk (binnen 24 u) gebeuren zodat veranderingen tijdens het transport en de eventuele bewaring minimaal zijn.

5 APPARATUUR EN MATERIAAL

5.1 Apparatuur

- 5.1.1 pH-meter: een potentiometer met een minimum ingangsimpedantie van $10^{12} \Omega$ en de mogelijkheid om automatische temperatuurscorrectie (ATC) uit te voeren. De potentiometer heeft een afleesnauwkeurigheid van 0,01 pH-eenheid;
- 5.1.2 gecombineerde glaselektrode: deze bestaat uit een glazen omhulsel voorzien van een semipermeabel glasmembraan gevuld met een kaliumchloride oplossing (zoutbrug) en een zilver/zilverchloride referentie elektrode;
- 5.1.3 temperatuurssonde of thermometer (afleesbaar tot op 0,5°C);

6 REAGENTIA EN OPLOSSINGEN

6.1 Reagentia

Opmerking 1: Hieronder wordt een opsomming gegeven van een reeks bufferoplossingen waaruit men een keuze kan maken. De bufferoplossingen moeten zodanig gekozen worden dat de pH van de stalen in dit meetgebied valt. De kalibratie wordt uitgevoerd met bufferoplossingen pH 7 en respectievelijk pH 3,5/4 voor het lage meetgebied en pH 9/10 voor het hoge meetgebied. De kalibratie kan uitgevoerd worden in ieder meetgebied afzonderlijk of over het ganse bereik.

- 6.1.1 ultra puur water, elektrische geleidbaarheid kleiner dan $0,1 \text{ mS m}^{-1}$, equivalent met een weerstand groter dan $0,01 \text{ M}\Omega \text{ m}$ bij $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Het wordt aangeraden water te gebruiken van een waterzuiveringssysteem dat ultra puur water levert met een weerstand groter dan $0,18 \text{ M}\Omega \text{ m}$ (doorgaan door leveranciers uitgedrukt als $18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$);
- 6.1.2 standaard pH bufferoplossing kaliumwaterstoftartraat, $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_3$, $0,214 \text{ mol/kg}$ (pH = 3,557 bij $25 \text{ }^\circ\text{C}$) of een gelijkwaardige commercieel verkrijgbare buffer;
- 6.1.3 standaard pH bufferoplossing kaliumwaterstoffallaat, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})(\text{COOK})$, $0,05 \text{ mol/kg}$ (pH = 4,005 bij $25 \text{ }^\circ\text{C}$) of een commercieel verkrijgbare buffer pH = 4;
- 6.1.4 standaard pH bufferoplossing dinatriumwaterstoffosfaat/kaliumdiwaterstoffosfaat, $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{KH}_2\text{PO}_4$, $0,025/0,025 \text{ mol/kg}$ (pH = 6,865 bij $25 \text{ }^\circ\text{C}$) of een commercieel verkrijgbare buffer pH = 7;
- 6.1.5 standaard pH bufferoplossing boorzuur (borax), $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $0,01 \text{ mol/kg}$ (pH = 9,180 bij $25 \text{ }^\circ\text{C}$) of een commercieel verkrijgbare buffer pH = 9;
- 6.1.6 standaard pH bufferoplossing natriumcarbonaat/natriumwaterstofcarbonaat, $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$, $0,025/0,025 \text{ mol/kg}$ (pH = 10,012 bij $25 \text{ }^\circ\text{C}$) of een commercieel verkrijgbare buffer pH = 10;
- 6.1.7 standaard pH bufferoplossing met een lage geleidbaarheid zwavelzuur $0,05 \text{ mol/l}$ (pH = 4,005 bij $0 \text{ }^\circ\text{C}$ tot en met $30 \text{ }^\circ\text{C}$) of een gelijkwaardige commercieel verkrijgbare buffer;
- 6.1.8 standaard pH bufferoplossing met een lage geleidbaarheid natriumwaterstofcarbonaat $0,05 \text{ mol/l}$ (pH = 6,99 bij $20 \text{ }^\circ\text{C}$) belucht deze bufferoplossing met behulp van een aquarium ventilatie pomp om zo de correcte partiële druk aan CO_2 te bekomen. of een gelijkwaardige commercieel verkrijgbare buffer;

7 PROCEDURE

7.1 Kalibratie van de elektrode

Breng de elektrode in de bufferoplossing pH 6,865 of in een commerciële buffer pH = 7 (6.1.4). Roer de oplossing goed. Tijdens het meten van de pH en de temperatuur mag de oplossing niet meer geroerd worden. Zet het nulpunt gelijk met de pH-waarde die zonet werd afgelezen voor de bufferoplossing (6.1.4). De uitgevoerde correctie mag niet meer dan 0,5 pH-eenheden (dit stemt overeen met ± 30 mV) bedragen. Indien dit niet het geval is, dient de elektrode gereinigd en eventueel geconditioneerd of geregenereerd te worden. Hiervoor wordt verwezen naar de instructies van de producent.

Breng de elektrode vervolgens in bufferoplossing pH 4,005 of pH 9,180 (6.1.3 of 6.1.5). Roer de oplossing goed. Tijdens het meten van de pH en de temperatuur mag de oplossing niet meer geroerd worden. Stel de helling van de ijklijn bij zodanig dat de afgelezen pH-waarde op het meettoestel overeenstemt met de theoretische pH-waarde van de desbetreffende bufferoplossing bij de gemeten temperatuur. De maximaal toelaatbare afwijkingen van de helling worden gegeven in Tabel 1. Een vermindering van de helling van de rechte wijst meestal op een veroudering van de glaselektrode (voor regeneratie van de elektrode zie richtlijnen producent).

Temperatuur °C	Theoretische helling mV	Toelaatbare praktische helling mV
0	54,20	53 - 54,5
10	56,18	55 - 56,5
20	58,17	57 - 58,5
25	59,16	58 - 59,5
30	60,15	59 - 60,5
40	62,13	61 - 62,5
50	64,12	63 - 64,5

Tabel 1: Variatie van de theoretische helling met zijn aanvaardbare grenzen.

Opmerking 2: Bij de huidige pH meters moet de correctie van het nulpunt en de correctie van de helling niet meer manueel worden uitgevoerd. Volgende grenzen voor het nulpunt en de helling kunnen hiervoor vooropgesteld worden. Voor het nulpunt wordt een maximale afwijking van ± 15 mV of 0,25 pH-eenheden toegestaan. De helling moet gelegen zijn tussen 95 % en 102 % van de theoretische helling. Bij een temperatuur van 25 °C betekent dit dat de helling minimaal 56 mV en maximaal 60,5 mV mag bedragen. Indien ofwel de helling ofwel de asymmetrie (het nulpunt) niet voldoen 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.

Opmerking 3: De bufferoplossingen moeten zodanig gekozen worden dat de pH van de stalen in dit meetgebied valt. De kalibratie wordt uitgevoerd met bufferoplossingen pH 7 en respectievelijk pH 3,5/4 voor het lage meetgebied en pH 9/10 voor het hoge meetgebied. Indien eluaten gemeten worden, gebruikt men best bufferoplossing pH 10 i.p.v. bufferoplossing pH 9. De kalibratie kan uitgevoerd worden in ieder meetgebied afzonderlijk of over het ganse bereik.

Opmerking 4: De kalibratie kan op twee manieren worden uitgevoerd, ofwel gebruikt men een automatische temperatuurscorrectie (ATC) ofwel gaat men werken met een manuele temperatuurscorrectie (MTC).
ATC

Bij de beschreven methode wordt de kalibratie uitgevoerd volgens ATC. Hiervoor dienen bufferoplossingen gebruikt te worden waarvan de temperatuurscorrectietabel in het geheugen van de pH-meter is opgeslagen. Sommige toestellen hebben meer dan één temperatuurscorrectietabel in hun geheugen gestockeerd. De bufferoplossingen moeten niet op hun referentietemperatuur gebracht worden. Men meet de pH en de temperatuur van de bufferoplossing. Het toestel zal dan de meetwaarden eerst corrigeren naar de referentietemperatuur van 25 °C en zal de gecorrigeerde waarden gebruiken om de berekening van de ijklijn 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.

MTC

Indien ATC niet beschikbaar is dan wordt de kalibratie uitgevoerd volgens MTC. De bufferoplossingen moeten op hun referentietemperatuur (25 °C) gebracht worden alvorens ze te meten. Het toestel zal de gemeten pH-waarden als dusdanig gebruiken voor de berekening van de ijklijn.

7.2 pH meting van waters met een lage geleidbaarheid

pH metingen van waters met een lage geleidbaarheid (lager dan 5 mS/m) en een lage buffercapaciteit vergen speciale aandacht. Voorbeelden van dergelijke waters zijn gedeïoniseerd water en regenwater.

7.2.1 Apparatuur

Gebruik een glaselektrode met een glasmembraan met een lage oplosbaarheid. Bijvoorbeeld een elektrode met een glasmembraan gemaakt uit hoog alkali glas. Deze elektrodes geven een extreem lage alkali contaminatie. Deze elektrodes worden trouwens niet alleen aangeraden voor het uitvoeren van pH metingen van waters met een lage geleidbaarheid maar ze zijn ook aangewezen voor het gebruik bij hoge temperaturen en hoge pH waarden in allerlei watertypes. Men gebruikt best een elektrode met een 'sleeve ground joint' of een slijpstuk i.p.v. een diafragma als waterstofbrug. Tegenwoordig zijn er ook elektrodes op de markt met 3 diafragma's i.p.v. 1 die ook geschikt zijn voor het gebruik in waters met een lage geleidbaarheid. Voor meer informatie wordt verwezen naar de desbetreffende fabrikanten.

7.2.2 Kalibratie

Controleer de juistheid van de kalibratie door de pH van één van de standaardoplossingen met een lage geleidbaarheid (6.1.7 of 6.1.8) te meten.

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. Tijdens het meten van de pH en de temperatuur mag het monster niet meer geroerd worden.

Opmerking 5: Als men geen stabiel resultaat bekomt voor de pH, dan wordt de pH waarde na drie minuten genoteerd.

8 RAPPORTERING

De pH wordt gerapporteerd tot op 2 cijfers na de komma. Bij voorkeur wordt de pH gemeten en gerapporteerd bij 25 °C.

Indien de pH echter bij een temperatuur verschillend van 25 °C werd gemeten, dan wordt dit op het verslag vermeld en wordt naast de pH ook de temperatuur waarbij de meting werd uitgevoerd, gerapporteerd. Indien gewenst, kan de pH waarde bij 25 °C worden berekend, gebruik makend van Formule 1 en Figuur 1.

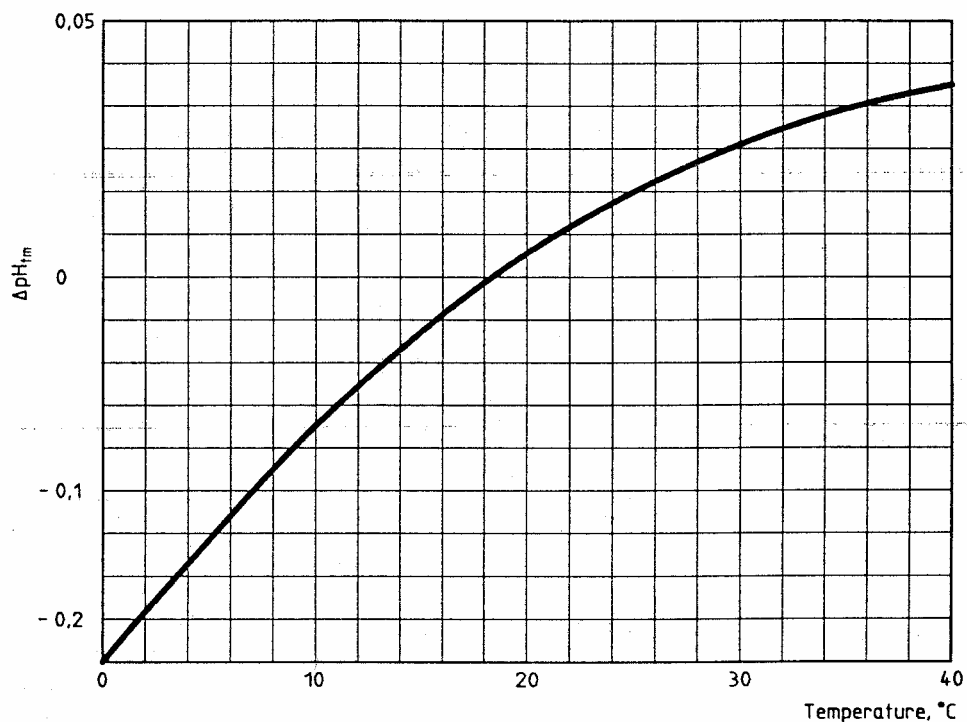
Opmerking 6: Deze correctie mag echter alleen toegepast worden op stalen met een buffercapaciteit die in hoofdzaak te wijten is aan de aanwezigheid van waterstofcarbonaat ionen.

$$pH_{25} = pH_{tm} + \Delta pH_{tm}$$

Formule 1

waarin

pH_{25} pH bij 25 °C;
 pH_{tm} pH bij de meettemperatuur;
 ΔpH_{tm} het verschil van de pH bij de meettemperatuur en de pH bij de referentietemperatuur (25 °C) (zie Figuur 1);



Figuur 1: temperatuurscorrectie grafiek

9 REFERENTIES

- ISO 10523:1994 Water quality – Determination of pH