

NILU
Teknisk notat nr 45/73
Referanse: IO 000869
Dato: Januar 1973

BESTEMMELSE AV pH I NEDBØR
FOR BEREGNING AV STERK SYRE KONSENTRASJON
VED pH < 5,5

J Bysveen Larsen

NORSK INSTITUTT FOR LUFTFORSKNING
POSTBOKS 15, 2007 KJELLER
NORGE

INNHALDSFORTEGNELSE

	Side
1 <u>PRINSIPP</u>	1
2 <u>KOMMENTARER TIL METODEN</u>	2
3 <u>INTERFERENS</u>	3
4 <u>INSTRUMENTER, UTSTYR OG KJEMIKALIER</u>	4
5 <u>REAGENSER</u>	4
5.1 <u>Buffer-løsninger</u>	4
5.2 <u>Mettet KCl-løsning</u>	5
5.3 <u>Kaliumbromid-løsning (2 M)</u>	5
6 <u>UTFØRELSE</u>	7
7 <u>UTREGNING</u>	8
8 <u>PREPARERING OG VEDLIKEHOLD AV ELEKTRODER</u>	9
8.1 <u>Glass-elektroden</u>	9
8.2 <u>Kalomel-elektroden</u>	9
9 <u>LITTERATURLISTE</u>	10

BESTEMMELSE AV pH I NEDBØR
FOR BEREGNING AV STERK SYRE KONSENTRASJON
VED pH < 5,5

1 PRINSIPP

Prinsippet ved en potensiometrisk pH-måling er at potensialet av en elektrodekjede blir målt ved hjelp av et galvanometer (pH-meter). Elektrodekjeden består av en indikatorelektrode som er følsom ovenfor hydrogenion-aktiviteten og en pH-uavhengig referanse elektrode.

Det målte potensial blir så sammenlignet med potensialet av elektrodekjeden man får når en buffer-løsning blir brukt som test-løsning. Den aktuelle pH-verdi fås etter likningen:

$$\text{pH}(X) = \text{pH}(S) + (E(X) - E(S))/R^1T \quad \text{hvor}$$

pH(X) = pH på prøveløsningen

pH(S) = pH på buffer-løsningen

E(X) = elektrodekjedens potensial i prøveløsningen

E(S) = elektrodekjedens potensial i buffer-løsningen

R¹T = Nernst faktor

R¹ = R · ln 10/F hvor

R = gasskonstanten, 8,3143 joule

F = Faraday's konstant, 96487 coulomb

T = absolutt temperatur i grader Kelvin °K

I kalibrerte pH-metere overføres automatisk det målte potensial til pH-enheter i området 0 - 14.

2

KOMMENTARER TIL METODEN

I denne forskriften brukes en glasselektrode med en sølv/sølvklorid indre referanse elektrode, og en kalomel-elektrode med en saltbro som inneholder en mettet kaliumkloridløsning.

Det kan godt anvendes andre typer elektroder enn de som er nevnt i denne forskriften. Eksempelvis kan også en kombinert elektrode brukes.

Som buffer-løsninger er valgt å bruke National Bureau of Standards primær standarder (ref litteraturlisten, R.G. Bates).

Det kan også om ønskelig brukes andre typer buffere. For å oppnå en konstant ionestyrke i prøveløsningen (vanligvis 50 ml), tilsettes denne en løsning som består av 2 M kaliumbromid (vanligvis 500 µl) i 0,01 N svovelsyre. Ionestyrken blir da lik 0,02.

Kaliumbromid er valgt fordi det inngår i den coulometriske metoden til bestemmelse av sterk syre. Hvis pH i nedbørprøven er > 5,5 (dvs avlest pH > 4) kan man således bruk den samme prøven til coulometrisk titrering (ref NILU's analyseforskrift).

Konsentrasjonen av H⁺, m_{H⁺}, regnes ut etter formelen

$$\underline{m_{H^+} = 10^{-pH + 0,0487}}$$

$$\text{Antall } \mu\text{ekv sterk syre/liter} = 10^{-pH + 0,0487} \cdot 10^6$$

Formelen er regnet ut på følgende måte:

Definisjonen av pH kan skrives som $pH = -\log a_{H^+}$.

Aktiviteten av H⁺, $a_{H^+} = f_{H^+} \cdot m_{H^+}$ hvor

f = aktivitetskoeffisienten av H⁺

m = molaliteten (mol/kg løsningsmiddel) av H⁺

Settes dette inn i formelen for pH fås følgende:

$$\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+} = -(\log f_{\text{H}^+} + \log m_{\text{H}^+}) \quad \text{dvs}$$

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

$$\text{dvs } m_{\text{H}^+} = 10^{-\text{pH} - \log f_{\text{H}^+}}$$

Aktivitetskoeffisienten, f_{H^+} , finnes i tabell 2, side 156 i Niels Linnet's bok "pH Measurements in Theory and Practice", (se litteraturlisten). Ved ionestyrken $I = 0,02$ finnes $f_{\text{H}^+} = 0,894$.

Nøyaktigheten på metoden er lik $\pm 0,02$ pH.

3 INTERFERENS

Når det gjelder måling av pH i nedbørprøver er det liten interferens.

Alkali-metaller interfererer først når pH > 10.

Den såkalte "syrefeilen" gjør seg først gjeldende når pH < 1.

Ved pH > 4,0 fås interferens fra kullsyren i luften. Dette kan hindres ved å boble nitrogengass gjennom prøveløsningen under måling.

Temperaturen har to effekter på pH-målinger. Elektrodens potensial er temperaturavhengig og ionisasjonen i prøven varierer med temperaturen. Derfor bør buffer og prøve ha den samme temperatur med en maksimal differanse på 2°C. Likeledes anbefales termostatert beger hvis romtemperaturen varierer mer enn $\pm 1^\circ\text{C}$ ved måling av pH.

4 INSTRUMENTER, UTSTYR OG KJEMIKALIER

pH-meter, Radiometer, pHM 26
Glasseelektrode, Radiometer, G 202 C
Kalomel-elektrode, Radiometer, K 401
Målekolber: 100, 500 ml
Erlenmeyer-kolbe: 1000 ml
Begerglass: 50/100, 250 ml
Glasstav
Urglass
Pipetter: 25, 50 ml
Mikropipetter: 250, 500 μ l

Alt glassutstyr må være av borsilikatglass. Utstyret kan også være i plast.

Kaliumhydrogenftalat, $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$, p.a.
Kaliumdihydrogenfosfat, KH_2PO_4 , p.a.
Natriummonohydrogenfosfat, Na_2HPO_4 , p.a.
(Di-Natriumhydrogenfosfat 2-hydrat kan også brukes, men man må da ta hensyn til 2 vann under utregningen)

Nitrogengass 99,9% ren tørr
Kaliumbromid, KBr p.a.
Kaliumklorid, KCl p.a.
Svovelsyre, 0,01 N H_2SO_4 , titrisol Merck.

5 REAGENSER

5.1 Buffer-løsninger

Buffer-løsning pH 4,01, 25°C

Vei inn 10,12 gram kaliumhydrogenftalat, $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$, og løs det i 1000 ml destillert, ionebyttet vann. Bruk målekolbe. Oppbevar løsningen på borsilikatglass- eller polyetylenflasker.
Holdbarhet: 4 uker.

Buffer-løsning pH 6,87 ved 25°C

Vei inn 3,39 gram vannfri kaliumhydrogenfosfat, KH_2PO_4 og 3,53 gram vannfri dinatriumhydrogenfosfat, Na_2HPO_4 og løs det i 1000 ml CO_2 -fritt destillert, ionebyttet vann. Bruk målekolbe. Oppbevar løsningen på borsilikatglass- eller polyetylenflasker. Holdbarhet: 4 uker.

Merknad: Begge de ovenfornevnte stoffene vil ved lagring oppta fuktighet fra luften. De må derfor før innveining finner sted, tørres i to timer ved ca 120°C.

Ved tillagning av denne buffer må man bruke destillert, ionebyttet vann som er fri for kulldioksyd, CO_2 /kullsyre H_2CO_3 . $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{CO}_3$ kan fjernes fra vannet ved gjennombobling av CO_2 -fri nitrogen-gass eller ved å koke vannet i 15 minutter i en Erlenmeyer-kolbe. (Under avkjøling plasseres et urglass over kolben).

5.2 Mettet KCl-løsning

Vei inn 40 gram kaliumklorid i et 250 ml begerglass og løs det i 100 ml destillert, ionebyttet vann. Bruk målesylinder.

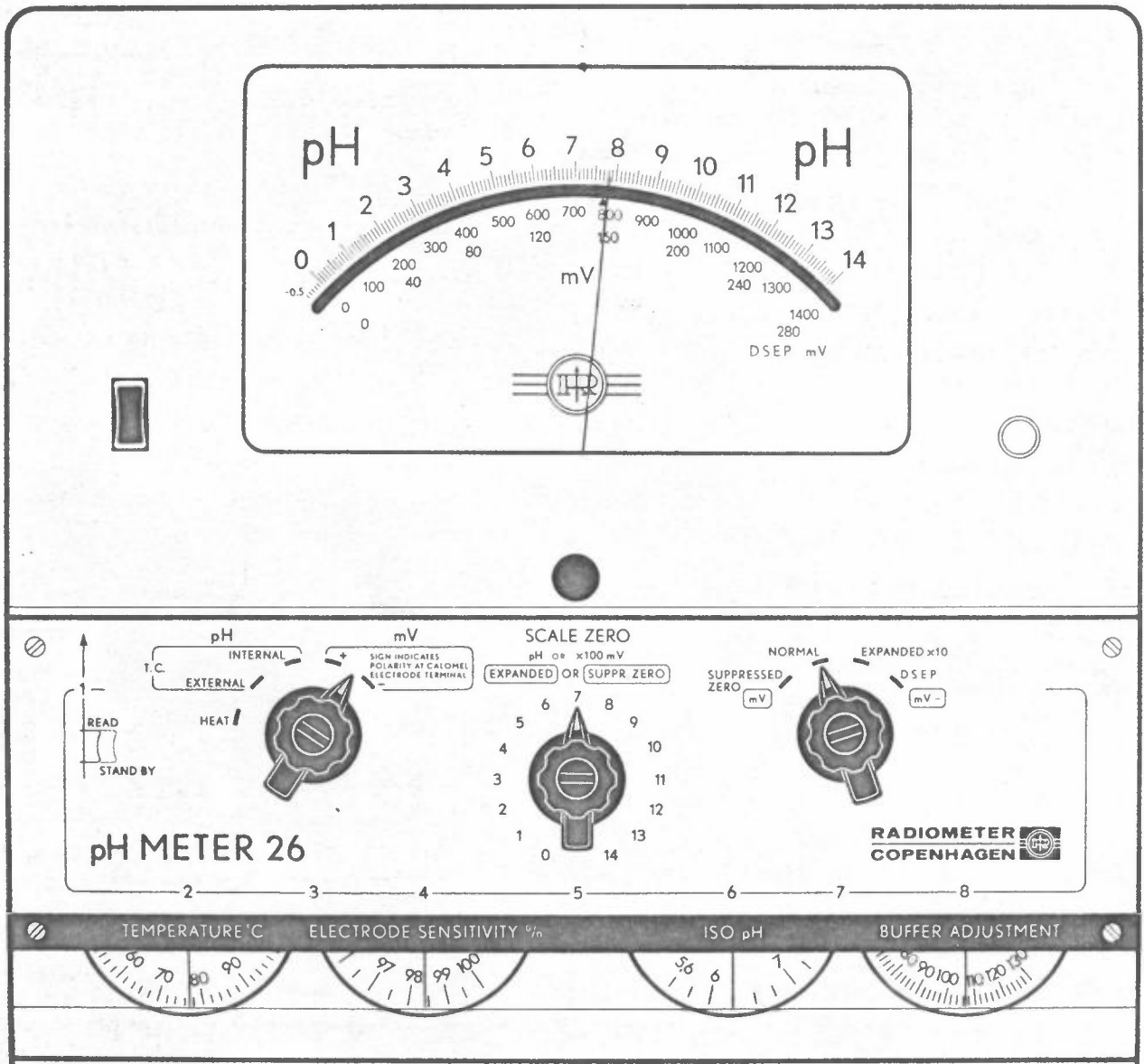
5.3 Kaliumbromid-løsning (2 M)

Vei inn 48,0 gram kaliumbromid og løs det i 200 ml 0,01 N H_2SO_4 -løsning.

Syremengden som tilsettes prøven vil være lik 100 $\mu\text{ekv/liter}$. Dette må trekkes fra ved utregningen av opprinnelig mengde sterk syre i prøveløsningen.

Merknad: Tilsetning av en kjent mengde sterk syre til prøveløsningen, gjør at man får en raskere utdriving av kullsyren.

Tidligere forsøk ved K-lab, NILU, har vist at det tar opptil 1 time for å drive ut all kullsyren fra prøveløsningen ved pH >4,5 (i opprinnelig nedbørprøve) uten tilsetning av sterk syre.



Figur 1: Frontpanel på Radiometer PHM 26

6 UTFØRELSEForbehandling av prøver:

Pipettér ut 50 ml (eventuelt 25 ml) prøve og tilsett 500 μ l eventuelt 250 μ l) 2 M KBr-løsning i 0,01 N H₂SO₄.

Til røring og utdriving av kullsyre i prøven gjennombobles med nitrogengass.

1. pH-meteret tilsluttes nettspenning (bruk jordingskontakt) 10 minutter før bruk. Velger nr 1 settes i "STAND BY"-stilling.
2. Kontrollér at kalomel-elektroden er fylt med mettet KCl-løsning uten luftbobler. Koble elektroden til "CALOMEL"-kontakten på pH-meteret. Fjern beskyttelseshetten og gummiringen over påfyllingshullet for KCl-løsningen.
3. Kontrollér at luftbobler ikke er tilstede i glasskulen på glass-elektroden. Hvis nødvendig ristes elektroden til luftboblene er fjernet. Koble elektroden til "GLASS"-kontakten på pH-meteret.
4. Innstill hjul nr 2 "TEMPERATUR °C" til temperaturen på bufferen (og prøven) lik 25°C.
5. Sett velger nr 3 i posisjon "TC INTERNAL".
6. Innstill hjul nr 4 "ELECTRODE SENSITIVITY %" til 100%.
7. Sett knott nr 7 i stilling "EXPANDED×10" og knott nr 5 på pH 6,0. Sett elektrodene ned i en buffer med pH 6,87 (eventuelt pH 7,00). Trykk knapp nr 1 i posisjon "READ" og innstill hjul nr 8 "BUFFER ADJ" til riktig avlesning etter at viseren har stabilisert seg. Trykk og slipp knapp nr 1 tilbake til posisjon "STAND BY".
8. Skyll elektrodene og dypp dem så i buffer med pH 4,01 og innstill hjul nr 4 "ELECTRODE SENSITIVITY %" til korrekt buffer-verdi (pH 4,01).

Følsomheten på instrumentet er nå justert i samsvar med følsomheten på elektrodene når riktig buffer-temperatur er innstilt. Større nøyaktighet er nå oppnådd ved pH-målingene så lenge som prøven holder samme temperatur som buffer.

9. Skyll elektrodene i destillert vann. Gni aldri elektrodene tørr, men fjern vanndråpene forsiktig med filterpapir, først kalomel-elektroden, så glasselektroden.
10. Dypp elektrodene i prøven (som på forhånd er tilsatt kaliumbromid og syre) og trykk knapp nr 1 til "READ". La viseren stabilisere seg og les av resultatet. Knappen settes så i "STAND BY"-stilling.

Rens elektrodene som i punkt 9 og mål neste prøve på samme måte (punkt 10).

Merknad: Innstill pH-meteret før man starter målingene hver dag. Sjekk minst 2 ganger med buffer-løsning pH 4,01 i løpet av dagen. Hvis den har forandret seg innstilles pH-meteret på nytt med buffer-løsning pH 4,01 og 6,87.

7 UTREGNING

$$\text{Antall } \mu\text{ekv sterk syre/liter} = 10^{-\text{pH} + 0,0487} \times 10^6 \div 100 \mu\text{ekv/liter}$$

100 $\mu\text{ekv/liter}$ = tilsatt mengde sterk syre til prøveløsningen

8 PREPARERING OG VEDLIKEHOLD AV ELEKTRODER

8.1 Glass-elektroden

Preparering:

Nye elektroder skal stå i 8 timer i 0,1N HCl ved romtemperatur. Deretter skylles elektroden med destillert, ionebyttet vann og settes i en buffer-løsning som har en pH mellom 4,00 og 7,00, i minst 2 timer og maksimum én uke.

Vedlikehold:

Hold elektrode-membranen ren. Bruk aldri fett på membranen.

Oppbevar glass-elektrodens membran i en buffer-løsning som har en pH mellom 4,00 og 7,00.

Over lengre perioder (mer enn 3 - 4 uker) bør elektrodene oppbevares rene og tørre. Før den tas i bruk igjen må den prepareres på nytt.

Merknad: Oppbevar aldri elektroden i en prøveløsning eller i destillert vann.

8.2 Kalomel-elektroden

Preparering:

Fjern den sorte beskyttelseshetten fra elektrodespissen. Fjern gummiringen som sitter over hullet for påfylling av kaliumklorid-løsning. Sjekk at elektroden er fylt med mettet kaliumklorid-løsning.

Vedlikehold

- 1) Hold elektroden fylt med mettet KCl-løsning. Det må alltid være synlige krystaller av KCl i løsningen.
- 2) Oppbevar kalomel-elektroden i en mettet KCl-løsning. Over lengre perioder uten at den er i bruk oppbevares elektroden i tørr tilstand og med gummihette og gummiring påsatt.

Merknad: Oppbevar aldri elektroden i en prøveløsning eller i destillert vann.

NB! Skift ny kaliumklorid-løsning hver uke når elektroden blir brukt rutinemessig.

9 LITTERATURLISTE

- | | |
|-----------------------------|--|
| Bates, R.G.: | "Determination of pH", Wiley, New York, 1965. |
| Butler, J.N.: | "Solubility and pH Calculations", Addison-Wesley, London, 1964. |
| Linnet, N.: | "Measurement in theory and practice", Radiometer A/S, København, 1970. |
| Radiometer A/S: | "Bruksanvisning for pH-meter, type PHM 26". |
| Radiometer A/S: | "Bruksanvisninger for glass- og kalomel-elektroder". |
| Radiometer A/S: | "Vedlikehold av pH-metre". |
| Forslag til norsk standard: | 1 utkast. Vannundersøkelse. Måling av pH. |
| Kielland, J: | "Individual activity Coefficients of Ions in Aqueous Solutions". J. Am. Chem. Soc., 59, 1675 (1937). |
| Thrane, K. E.: | NILU's analyseforskrift av 9 oktober 1972 "Analyse av sterk syre i nedbør". |