

# HD 8602

MANUALE D'ISTRUZIONE  
INSTRUCTIONS MANUAL



**CE CONFORMITY**

Safety	EN61000-4-2, EN61010-1 level 3
Electrostatic discharge	EN61000-4-2 level 3
Electric fast transients	EN61000-4-4 level 3
Voltage variations	EN61000-4-11
Electromagnetic interference susceptibility	IEC1000-4-3
Electromagnetic interference emission	EN55020 class B

# HD 8602



# HD 8602

pH - METRO

pH - METER

ITALIANO

ENGLISH

## HD 8602

- 
- 1 Connettore a 8 poli DIN per l'ingresso della sonda di temperatura TP 870.

---

  - 2 Indicazione di batteria scarica.

---

  - 3 Simbolo HOLD.


---

  - 4 Simbolo —.


---

  - 5 Simbolo  $\Delta$ .


---

  - 6 Pulsante . Serve per bloccare la lettura, lo strumento internamente continua ad aggiornare i dati.


---

  - 7 Tasto . Seleziona la misura di pH 0 in fase di calibrazione abilita la taratura del potenziale di asimmetria.

---

  - 8 Tasto . Incrementa il valore visualizzato sul display in fase di impostazione parametri.

---

  - 9 Tasto . Azionato, predispose lo strumento per eseguire o confermare la calibrazione.

---

  - 10 Presa BNC per collegamento elettrodo.

---

  - 11 Display.

---

  - 12 Simbolo °C e °F.


---

  - 13 Simbolo mV.


---

  - 14 Simbolo pH.


---

  - 15 Tasto . Accende o spegne lo strumento.


---

  - 16 Pulsante . Seleziona la lettura in °C o °F.

---

  - 17 Tasto . Serve per selezionare la misura di mV, in calibrazione abilita la taratura della pendenza.

---

  - 18 Tasto . Decrementa il valore visualizzato sul display in fase d'impostazione dei parametri.
-

## 1. PREMESSA

Il concetto di pH fu introdotto nel 1909 da S.P.L. Sorenson. Secondo definizione si ha:

$$(1.1) \quad \text{pH} = - \log_{10} C_{H^+}$$

dove  $C_{H^+}$  è la concentrazione (basata su peso/volume) di ioni d'idrogeno  $H^+$ . Il pH è quindi una misura della concentrazione di ioni  $H^+$  di un liquido acquoso come analogamente il metro è una misura della lunghezza ed il kg è una misura di massa. G. N. Lewis scoprì che l'attività ionica non coincide con la concentrazione e quindi un elettrodo di pH misura l'attività ionica e non la concentrazione dello ione  $H^+$ . In base ai legami fra attività ionica e concentrazione il valore di pH misurato con un elettrodo di pH si scosta dal valore reale della concentrazione di ioni  $H^+$  tanto di più quanto più alta è la concentrazione ionica della soluzione da analizzare.

A 25°C l'acqua pura ha un valore di pH = 7 (neutro). Soluzioni con un valore di pH < 7 sono chiamate acide; soluzioni con pH > 7 sono chiamate alcaline. In tabella 1.1 sono riportati i valori di pH di alcune sostanze usate comunemente.

Tab. 1.1

pH di varie sostanze		
	0	← Acido solforico 4,9% (0,1 N)
	1	← Acido cloridrico 0,37% (0,1 N)
Succo di limone →	2	
Succo d'arancia →	3	← Acido acetico 0,6% (0,1 N)
Birra →	4	
Formaggio →	5	← Acido cianidrico 0,27% (0,1 N)
Latte →	6	
Acqua pura →	7	
Bianco d'uovo →	8	
		← Bicarbonato di sodio 0,84% (0,1 N)
Borace →	9	← Acetato di potassio 0,98% (0,1 N)
Latte di magnesia →	10	
		← Ammoniaca 0,017% (0,01 N)
	11	← Ammoniaca 1,7% (1 N)
	12	← Soda caustica 0,04% (0,01 N)
	13	
	14	← Soda caustica 4% (1,0 N)

Alcuni acidi dissociano fortemente in acqua formando ioni con carica positiva e ioni con carica negativa. Un acido con un alto grado di dissociazione, per esempio acido solforico, è un acido forte.

La maggior parte delle reazioni chimiche in soluzioni acquose viene influenzata fortemente dal valore di pH, sia per quanto riguarda la velocità sia per quanto riguarda l'equilibrio finale. Lo ione  $H^+$  può fungere solamente da catalizzatore oppure può partecipare attivamente alla reazione.

## 2. PRINCIPIO di MISURA

Attualmente sono in uso due metodi di misura del pH. Il primo è un metodo colorimetrico il quale si basa su delle sostanze che cambiano colore in determinati ambienti acidi oppure alcalini. Appartengono a questa categoria le cartine indicatrici di pH le quali assumono un determinato colore in funzione del pH della soluzione. La precisione raggiungibile è scarsa; solo in laboratorio si possono ottenere precisioni di  $\pm 0,1$  pH a causa delle difficoltà intrinseche a questo metodo:

- a) l'aggiunta della sostanza indicatrice può alterare il valore di pH
- b) il cambiamento di colore può essere mascherato dalla presenza di particelle in sospensione
- c) la precisione dipende dal colore della soluzione.

La seconda tecnica per la misura del pH è il metodo potenziometrico ed è stato adottato universalmente dall'industria. Il pH viene quantizzato mediante la misura di una differenza di potenziale (tensione) fra due elettrodi immersi nella soluzione da analizzare. I due elettrodi possono essere fisicamente separati ed allora si ha una cella galvanica formata da elettrodo di vetro — soluzione a pH ignoto — elettrodo di riferimento. Per motivi di maneggevolezza l'elettrodo di vetro e l'elettrodo di riferimento vengono spesso integrati in un unico tubo e allora si parla di elettrodo combinato.

L'elettrodo di vetro è composto da un tubo di vetro (fig. 2.1) alla cui estremità inferiore viene saldata una membrana di vetro speciale 9 sensibile al pH. L'interno del tubo viene riempito con soluzione tampone 7 nella quale è immerso l'elettrodo 8. Per stabilizzare il potenziale galvanico viene aggiunto KCl in alta concentrazione, per es. 3,0 mole, 3,5 mole oppure soluzione satura di KCl. All'estremità superiore del tubo di vetro si trova una testa 5 attraverso la quale passa un cavo 4 con schermo 3, isolamento 2 ed anima 1 (in contatto con l'elettrodo 7). Al posto della testa riportata in figura 2.1 può esserci anche un connettore. Tutte le connessioni (connettori e cavo schermato) devono essere ad alto isolamento a causa dell'alta impedenza interna dell'elettrodo di vetro (30...1000M $\Omega$ ).

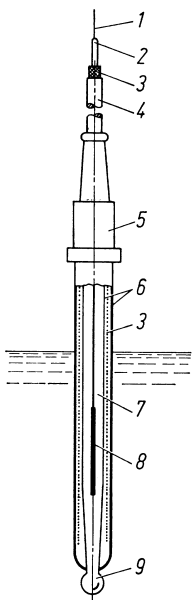
L'elettrodo di riferimento può essere paragonato al giunto freddo nelle misure di temperatura a termocoppia. Misurando la differenza di potenziale fra elettrodo di vetro ed elettrodo di riferimento si ottiene una tensione proporzionale al pH. Per ottenere valori riproducibili, il potenziale generato dall'elettrodo di riferimento deve essere stabile nel tempo e non deve presentare fenomeni di isteresi per variazioni di temperatura. Sono attualmente in uso soprattutto due tipi di elettrodi di riferimento:

- a) l'elettrodo al calomelano che ha il vantaggio di un'eccellente riproducibilità e stabilità, però può essere utilizzato solo fino a ca. 70°C.
- b) l'elettrodo all'argento / argento - cloruro può essere utilizzato con temperature superiori a 100°C. La riproducibilità del potenziale di semicella presenta tuttavia un'isteresi non sempre trascurabile nei confronti di variazioni di temperatura.

Fisicamente un elettrodo di riferimento Ag/Ag Cl è costituito da un tubo di vetro oppure di plastica, nel quale viene applicato un setto poroso formato da un dischetto di ceramica oppure da fili intrecciati di Platino.

L'interno del tubo viene riempito con soluzione oppure con gel di AgCl e KCl nel quale è immerso un filo di argento ricoperto di AgCl. Il setto poroso ha il compito di creare una giunzione liquida con la soluzione da analizzare. Un piccolo ma costante flusso di elettrolita dall'interno dell'elettrodo verso l'esterno evita che sostanze inquinanti possano diffondersi nella soluzione di riferimento con conseguenti variazioni del potenziale di semicella. La necessità di un flusso continuo crea i seguenti problemi:

### ELETTRODO DI VETRO



- il setto poroso può ostruirsi a causa di cristallizzazione dell'elettrolita interno. Questo fenomeno è particolarmente pronunciato a basse temperature.
- Se la soluzione da analizzare è sotto pressione, bisogna creare una pressione leggermente superiore all'interno dell'elettrodo.
- C'è una perdita continua di elettrolita.

L'elettrodo di vetro segue con buona approssimazione la legge di Nernst, secondo la quale ad una variazione di un pH corrisponde una variazione del segnale di 59,16 mV (a 25°C). La tensione di Nernst dipende anche linearmente dalla temperatura e pertanto bisogna introdurre nello strumento di misura una compensazione manuale e/o automatica (come è stata prevista sul pHmetro HD 8602).

**Fig. 2.1**

### 3. SOLUZIONI TAMPONE

La precisione delle misure di pH è subordinata alla precisione con la quale è noto il pH delle soluzioni tampone. Il National Bureau of Standards (NBS) ha misurato il pH di alcune soluzioni tampone indicandone il valore fino alla 3<sup>a</sup> cifra decimale. Si deve tuttavia tenere presente che la terza cifra decimale indica solo la riproducibilità delle misure e non la precisione assoluta che viene stimata in  $\pm 0,01$  pH. Ovviamente le soluzioni standard utilizzate per la taratura di pHmetri devono essere molto stabili e perciò si impiegano delle soluzioni il cui valore di pH è poco influenzato dalla aggiunta di acidi e basi come pure di acqua pura (ossia della diluizione). Presentano questa proprietà le soluzioni che contengono un acido debole ed un sale dello stesso, oppure una base debole ed un sale della stessa.

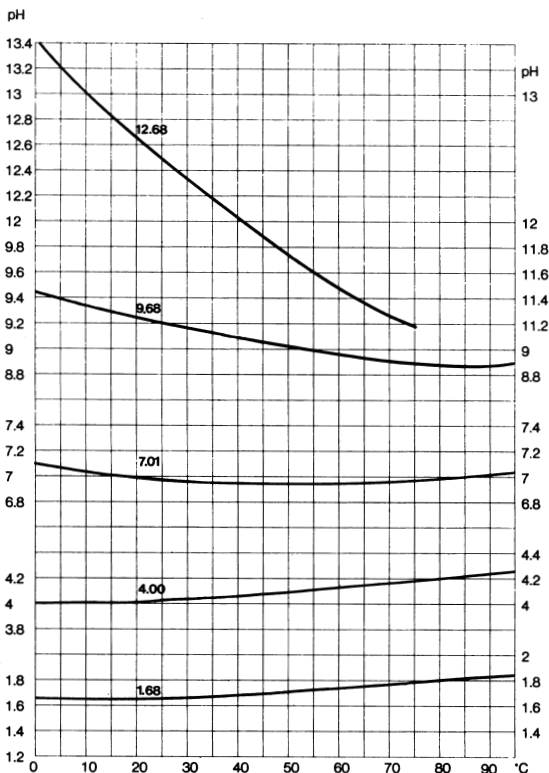
**Tabella 1 - Soluzioni Tampone**

Nome	Ingredienti in 1000 cm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> O	pH a 25°C(*)	Grado di tampon. $\beta$	Effetto della diluizione $\Delta$ pH
Tetraossalato di potassio	12,61 g KH <sub>3</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> • 2 H <sub>2</sub> O	1,70	0,11	
Ftalato acido di potassio	10,12 g KH C <sub>8</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub> , essiccato per 2 ore a 110...130°C	4,01	0,016	+0,04
Fosfato	3,63 g KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> + 5,68 g Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	6,99	0,025	+0,03
Borace	3,80 g Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> • 10 H <sub>2</sub> O	9,18	0,021	-0,05
Idrossido di calcio	5 g Ca (OH) <sub>2</sub>	12,48	0,13	

(\*) Il valore di pH in funzione della temperatura risulta dal grafico della fig. 3.1

N.B. - Altre soluzioni sono riportate nel foglio DIN 19266 e nella normalizzazione IUPAC e IEC in corso d'approvazione.

**Fig. 3.1.** Valore di pH delle principali soluzioni standard, in funzione della temperatura



La bontà di tamponamento (o grado di tamponamento)  $B$  è definita come l'inverso della variazione di pH conseguente all'aggiunta di un quantitativo infinitesimale di un acido forte (HCL) o di una base forte (NaOH):

$$B = \frac{1}{V_0} \frac{dn}{dpH}$$

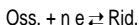
dove  $V_0$  è il volume della soluzione (litri),  $dn$  è l'aggiunta di HCL o di NaOH (espressa in grammi equivalenti),  $dpH$  è la conseguente variazione di pH.

L'effetto della diluizione è definito come la variazione di pH conseguente ad un'aggiunta di acqua nel rapporto 1:1. Il valore di pH delle soluzioni tampone può essere calcolato mediante la legge di azione di massa, conoscendo la costante di dissociazione dell'acido o della base, nonché la sua concentrazione e quella del relativo sale. La costante di dissociazione, a sua volta, viene determinata mediante misure di conducibilità e siccome essa dipende dalla temperatura, ovviamente anche il pH delle soluzioni tampone è funzione della temperatura (fig. 3.1).

La preparazione delle soluzioni tampone richiede una certa cura. Le sostanze utilizzate devono essere "pure per analisi" e devono essere sciolte in acqua demineralizzata o bidistillata con conduttività < 2 micro Siemens/cm. Per la preparazione delle soluzioni tampone alcaline l'acqua deve essere esente da anidride carbonica, perciò va fatta bollire prima dell'uso. La durata delle soluzioni tampone non è illimitata, se vengono lasciate a contatto con l'aria per lunghi periodi, si deteriorano sia per assorbimento di CO<sub>2</sub>, come pure per la formazione di muffa.

#### 4. IL POTENZIALE di OSSIDORIDUZIONE (ORP)

Se in una reazione chimica vengono ceduti elettroni si parla di ossidazione; si parla invece di riduzione se vengono assorbiti elettroni. Concettualmente allora le sostanze che possono accettare elettroni sono ossidanti. Una reazione di ossidoriduzione si può scrivere nella seguente forma generale:



Immergendo un metallo nobile nel reagente, si forma un potenziale il cui valore dipende dal rapporto concentrazione dell'ossidante/concentrazione riducente. Il potenziale sarà tanto più positivo quanto più l'ambiente della reazione è ossidante. Quasi sempre si ha anche una marcata dipendenza dal pH. Come metallo nobile viene utilizzato soprattutto il platino. Prima di utilizzare un elettrodo di platino bisogna pulirlo meccanicamente mediante sostanze abrasive, successivamente immergerlo in acido cloridrico diluito ed infine lavare con acqua. In alcuni casi, per es. se il platino ha un effetto catalizzante oppure se la velocità di risposta è scarsa (dipende anche dalla reversibilità della reazione), è preferibile usare un elettrodo in oro. L'oro non è indicato in presenza di cianuri e cloruri. Bisogna evitare la formazione di bollicine di aria od altri gas sul metallo nobile.

#### 4.1 ELETTRODI A IONE SPECIFICO

Gli elettrodi a ione selettivo hanno le seguenti proprietà:

- 1) il segnale, è una tensione la cui misura deve essere effettuata senza caricare l'elettrodo (alta impedenza).
- 2) il segnale è proporzionale al logaritmo dell'attività ionica.
- 3) il segnale non dipende dall'area sensibile dell'elettrodo.

Idealmente un elettrodo a ione specifico dovrebbe essere sensibile solo ad un'unica specie ionica (analogamente a quanto succede quasi idealmente per l'elettrodo pH). In realtà si ha una dipendenza più o meno marcata nei confronti di altri ioni (od altri gas se l'elettrodo misura il gas disciolto, per es. ammoniaca). Il grado di interferenza viene specificato dai costruttori di elettrodi ioni selettivi. In molti casi la misura deve essere preceduta da una titolazione per creare un valore di pH e/o di concentrazione ionica ottimale. Le soluzioni per la preparazione dei provini si chiamano TISAB (total ionic strength adjustment buffer), oppure Condisol (conditioning solution). La tecnica di misura (preparazione dei provini) influenza il risultato della misura e pertanto dovrebbe essere specificata. A 25°C un elettrodo a ione selettivo monovalente (ad esempio Na<sup>+</sup>) fornisce 59 mV per ogni decade di concentrazione; per ioni bivalenti (es Ca<sup>++</sup>) si ottengono 29,5 mV/decade. Questo significa che un errore nella misura di  $\pm 1$  mV comporta un errore espresso in concentrazione di  $\pm 4\%$  con ioni monovalenti e  $\pm 8\%$  con ioni bivalenti. Dal punto di vista strumentale si possono ottenere precisioni migliori di  $\pm 1$  mV, tuttavia questo non comporta un miglioramento significativo a livello di risultato finale in quanto la limitazione più grossa è dovuta al potenziale di diffusione dell'elettrodo di riferimento. Questo potenziale si crea ai capi del setto poroso e dipende dalla concentrazione ionica. Con elettrodi di riferimento speciali e/o mediante titolazione, l'incertezza può essere inferiore a  $\pm 1$  mV.

## 5) TARATURA

L'HD 8602 permette di effettuare le seguenti regolazioni:

- 1) compensazione della temperatura dell'elettrodo
- 2) correzione del potenziale di asimmetria dell'elettrodo ( $\Delta$  pH)
- 3) correzione della pendenza (slope  $\sphericalangle$ ) dell'elettrodo

**La correzione del potenziale di asimmetria deve essere fatta prima della regolazione di pendenza. Prima di effettuare la taratura della pendenza, bisogna verificare la corretta compensazione della temperatura come descritto nel paragrafo 5.1.** Nella correzione del potenziale di asimmetria la temperatura influisce relativamente poco (idealmente non influisce per niente se il punto isotermico coincide con pH = 7) e pertanto la compensazione di temperatura può anche essere omessa, a meno che la precisione richiesta non sia molto alta (< 0,05 pH). Per la taratura vengono utilizzate delle soluzioni a valore di pH noto, chiamate soluzioni tampone.

La taratura del potenziale di asimmetria (6,86 pH) dovrebbe essere controllata ad intervalli di 10-20 giorni, a seconda della precisione richiesta. La taratura della pendenza (a pH 4,01 o pH 9,18) normalmente deve essere fatta solo in caso di sostituzione dell'elettrodo.

## 5.1. Compensazione della temperatura dell'elettrodo pH

Come accennato nel cap. 2, la tensione generata da un elettrodo di pH aumenta linearmente all'aumentare della temperatura con un coefficiente pari a  $\alpha = 0,335\%/^{\circ}\text{C}$ . Per ottenere il valore di pH corretto bisogna quindi compensare questa dipendenza dalla temperatura. Nell'HD 8602 è prevista una compensazione automatica ed una compensazione manuale. **La compensazione manuale è abilitata solo se la sonda di temperatura TP870 non è collegata al corrispondente ingresso sullo strumento.**

Per la compensazione manuale si procede nel modo seguente:

- 1) Premere il tasto  $^{\circ}\text{C}$  per visualizzare la temperatura
- 2) Premere il tasto CAL per passare in fase di taratura. Il simbolo  $^{\circ}\text{C}$  deve lampeggiare
- 3) Premere il tasto  $\Delta$  (per aumentare) oppure  $\nabla$  (per diminuire) finché la temperatura visualizzata è identica a quella della soluzione da analizzare.
- 4) Premere nuovamente il tasto CAL per ritornare in fase di misura. In fase di misura il simbolo  $^{\circ}\text{C}$  non lampeggia.

Con la sonda di temperatura TP870 la compensazione è automatica, è sufficiente inserire il suo connettore nell'apposito ingresso dello strumento ed immergere la sonda nella soluzione nella quale si sta eseguendo la misura.

## 5.2 Correzione del potenziale di asimmetria ( $\Delta$ pH)

Idealmente un elettrodo pH fornisce un segnale di 0 V per pH = 7. In realtà l'elettrodo genera un potenziale diverso da 0 V (potenziale di asimmetria) e pertanto questo potenziale deve essere compensato. Si procede nel modo seguente:

- 1) Immergere l'elettrodo pH (oppure l'elettrodo di vetro e quello di riferimento se l'elettrodo è combinato) in una soluzione tampone a pH = 6,86. Se la sonda per la misura di temperatura TP870 è a disposizione, immergere anche questa nella stessa soluzione. Se invece non è a disposizione, bisogna impostare manualmente la temperatura della soluzione tampone (par. 5.1). Accendere lo strumento e portarsi in misura pH.
- 2) Premere il tasto CAL per passare in fase di taratura. Il simbolo della unità di misura sul display lampeggia. Nel display compare il simbolo  $\Delta$  (per  $\Delta$  pH). Lo strumento visualizza il valore di pH della soluzione tampone alla temperatura misurata con la sonda, oppure impostata manualmente (taratura automatica).
- 3) Agire sui tasti  $\nabla$  oppure  $\Delta$  finché il display indica il valore di pH della soluzione tampone alla temperatura misurata. Per es. impostare 6,86 pH se la soluzione tampone si trova a  $25^{\circ}\text{C}$ , impostare 6,83 pH se si trova a  $50^{\circ}\text{C}$ .
- 4) Premere nuovamente il tasto CAL per confermare il valore di pH visua-


lizzato. Scompare il simbolo  $\Delta$  ed il simbolo pH non lampeggia più.

Se non è richiesta una precisione di taratura altissima ( $< 0,05$  pH) si può evitare la compensazione di temperatura durante la taratura del  $\Delta$  pH (punto 1). Infatti il punto isotermico, cioè il valore di pH per il quale il potenziale generato dall'elettrodo pH non varia al variare della temperatura, si trova in prossimità a pH = 7.

## 5.3 Correzione della pendenza (slope)

Secondo la legge di Nemst un elettrodo di pH fornisce una variazione di potenziale pari a 59,16 mV/pH a 25°C. Un elettrodo reale fornisce un segnale leggermente differente da questo valore teorico e pertanto i pHmetri devono avere la possibilità di adattamento alla pendenza (slope) dell'elettrodo.

Si procede nella seguente maniera:

- 1) Immergere l'elettrodo pH (oppure l'elettrodo di vetro e quello di riferimento se l'elettrodo non è combinato) in una soluzione tampone a pH = 4,01 oppure in una soluzione a pH = 9,18. Se la sonda per la misura di temperatura TP870 è a disposizione, immergere anche questa nella stessa soluzione. Se invece non è a disposizione, bisogna impostare manualmente la temperatura della soluzione tampone (cfr. paragrafo 5.1).
- 2) Premere il tasto  e successivamente il tasto CAL. Il simbolo pH lampeggia.
- 3) Agire sui tasti  $\Delta$  oppure  $\nabla$  finché il display indica il valore di pH della soluzione tampone alla temperatura misurata. Per es. impostare 9,18 pH se la soluzione tampone si trova a 25°C, impostare 9,01 se si trova a 50°C, ecc.
- 4) Premere nuovamente il tasto CAL per tornare in fase di misura. Sul display compare il simbolo mV, vengono visualizzati i mV generati dall'elettrodo pH. Premere il tasto pH per visualizzare il valore di pH. La taratura è completata.

## 6. MISURA

### 6.1 Misura del valore di pH

Collegare lo strumento indicatore con un elettrodo di pH idoneo alle esigenze di misura (per es. usare un elettrodo a punta, per misura nei formaggi e nelle carni, un elettrodo piatto per la misura su superfici, ecc.). Collegare la sonda di temperatura TP 870 ed assicurarsi che si trovi alla stessa temperatura dell'elettrodo pH. Se la sonda TP 870 non è a disposizione, impostare manualmente la temperatura alla quale si trova l'elettrodo pH. Leggere il valore di pH quando la lettura si è stabilizzata.

Agitando l'elettrodo pH nella soluzione da analizzare si nota un leggero cambiamento della lettura. Questo fenomeno è dovuto ad un cambiamento della velocità di diffusione di ioni che migrano dalla soluzione interna

dell'elettrodo di riferimento verso la soluzione da analizzare. Se la taratura viene effettuata agitando (per es. con un agitatore magnetico) la soluzione tampone, allora anche le misure devono essere effettuate agitando la soluzione ignota. La stessa cosa vale per elettrodo fermo. Agitando la soluzione si ha una velocità di risposta maggiore e letture più riproducibili.

**Passando da una soluzione ad un'altra con valore di pH notevolmente diverso, c'è il pericolo che residui della prima soluzione aderiscano all'elettrodo con conseguente pericolo di alterazione del valore di pH della seconda soluzione.**

Particolarmente le soluzioni a bassa concentrazione ionica (bassa conducibilità) risentono dell'inquinamento. Tuttavia non si consiglia di pulire l'elettrodo pH con carta assorbente, stracci ecc.

Lo sfregamento del vetro dell'elettrodo genera una carica elettrostatica che peggiora transitoriamente la riproducibilità. Il metodo più pratico per pulire l'elettrodo consiste nel dividere la soluzione da analizzare in due parti: nella prima parte viene effettuato solo un lavaggio dell'elettrodo, mentre nella seconda parte si esegue la misura.

## **6.2 Misura del potenziale di ossidoriduzione e misura con elettrodi a ione specifico.**

Collegare l'elettrodo per la misura del potenziale di ossidoriduzione (ORP) oppure l'elettrodo a ione specifico (ISE) al connettore BNC dello strumento. Premere il pulsante mV e leggere il valore sul display. Gli elettrodi a ione specifico vengono forniti con una tabella oppure con grafico nel quale viene riportata la concentrazione ionica in funzione dei mV generati. Se gli elettrodi non sono combinati — un caso frequente con elettrodi a ione specifico — bisogna collegare anche un elettrodo di riferimento con connettore a banana Ø4 mm all'apposito ingresso dello strumento. Nelle misure di mV, la temperatura non influisce sulla lettura. Infatti il coefficiente di temperatura degli elettrodi a ione specifico dipende dalla valenza dello ione e quindi non è unico. Nelle misure del potenziale di ossidoriduzione una compensazione del coefficiente di temperatura è impossibile a causa dei molteplici fattori interferenti.

## **6.3 Misura della temperatura**

Collegare la sonda di temperatura TP870 al corrispondente ingresso sullo strumento. Premere il tasto °C e leggere il valore indicato quando la lettura si è stabilizzata. La sonda TP870 è particolarmente adatta per misure ad immersione. Misure della temperatura superficiale di corpi solidi possono essere effettuate applicandovi una pasta ad alta conducibilità termica, per esempio grasso al silicone, ed immergendo la punta della sonda nella pasta. Misure della temperatura di un gas sono possibili solo per quanto riguarda la media su un arco di alcuni minuti, ciò a causa della costante di tempo che, in aria ferma, può raggiungere un valore da 100 a 300 volte più alto che in un liquido.

## 6.4 Misura del pH del terreno

Il pH dei terreni viene misurato con diversi metodi. Atto che i diversi metodi forniscono risultati diversi, bisogna indicare il metodo seguito oltre al valore di pH ottenuto. In tabella 6.4.1 sono riportati i valori di pH ottenuti immergendo un elettrodo pH combinato in una miscela di terreno ed acqua distillata.

**Tab. 6.4.1** - Effetto del rapporto terreno/acqua sul valore del pH

ml di acqua aggiunti a 100 g di terreno	pH della sospensione		
	terreno 1	terreno 2	terreno 3
10	7,45	9,10	7,95
25	7,60	9,40	8,00
100	7,70	9,85	8,20
1000	8,15	9,90	9,20

l'elettrodo di vetro viene immerso nel sedimento (ottenuto lasciando a riposo la sospensione per un certo intervallo di tempo), mentre il setto poroso (oppure l'elettrodo di riferimento se questo è fisicamente separato dall'elettrodo di vetro) rimane nel liquido sovrastante. Misure più riproducibili si ottengono misurando il pH di una sospensione del terreno in una soluzione di un sale neutro. In genere vengono impiegate soluzioni di KCl 1 M o di CaCl<sub>2</sub> 0,01 M. Si ottengono valori di pH inferiori a quelli registrati per lo stesso terreno sospeso in acqua:

**Tab. 6.4.2** - Valori del pH misurati in condizioni diverse.

sospensione del terreno in:	pH registrati nel:		
	liquido sovrastante	sospensione	sedimento
acqua distillata	6,2	5,8	4,7
KCl 1M	5,1	5,1	5,1

il valore misurato inoltre risulta uguale nella soluzione, nella sospensione e nel sedimento (a differenza di quanto si verifica miscelando con acqua distillata). Per alcuni tipi di terreni si ottiene una miscela terreno-acqua a bassissima conducibilità elettrica; in questi casi la misura è instabile e poco ripetibile. Miscelando invece con una soluzione di KCl si ottiene un'ottima ripetibilità anche in questi casi difficili.

## 7. ERRORI di MISURA NELLE MISURE di pH

Si distinguono essenzialmente due errori di misura: errori strumentali ed errori dovuti al sensore (elettrodo). Gli errori strumentali ( $\pm 0,015$  pH) sono generalmente trascurabili rispetto a quelli dovuti all'elettrodo. Soprattutto per valori di pH  $> 12$  ed in presenza di ioni  $\text{Na}^+$  si hanno deviazioni dal comportamento ideale dovuti alla composizione del vetro pH sensibile (ca. 0,1 pH). Un'altra sorgente di errore è il potenziale di diffusione che si crea ai capi del setto poroso. Per soluzioni diluite di acidi, basi e sali con concentrazione minore di 0,1 mole/litro si hanno errori inferiori a  $\pm 0,05$  pH; in una base oppure in un acido concentrato si possono avere errori di  $\pm 0,2$  pH. Questi errori si possono minimizzare utilizzando per la taratura delle soluzioni con valore di pH e concentrazione ionica simile a quella del provino. In provini con particelle in sospensione si possono avere errori fino a  $\pm 2$  pH. Filtrando la soluzione si può eliminare questo errore.

Nelle soluzioni a bassissima conducibilità elettrica le misure di pH sono instabili e poco ripetibili; aggiungendo una soluzione apposita (pHiX adjustor) la concentrazione ionica e di conseguenza la conducibilità aumentano e le misure diventano più stabili. Il cambiamento di pH dovuto all'aggiunta del pHiX adjustor è trascurabile ( $< 0,003$  pH). La membrana di vetro di un elettrodo pH deve essere sempre ben idratata. Se l'elettrodo viene immerso in un mezzo anidro, avido di acqua (per esempio alcool), lo strato idratato può essere distrutto. Analogamente questo strato può essere distrutto se l'elettrodo viene lasciato essiccare all'aria. A contatto con acqua lo strato idratato si rigenera lentamente, pertanto le misure non sono attendibili nelle prime due ore (passando da secco a umido). **Acido fluoridrico, alcuni composti di fluoro con pH  $< 5$ , soluzioni fortemente alcaline ad alta temperatura e soluzioni saline ad alta concentrazione ed alta temperatura possono aggredire la membrana di vetro, pertanto non si consiglia di eseguire misure in queste condizioni.**

## 8. FUNZIONE TASTI:



serve per accendere o spegnere lo strumento. Lo strumento si spegne automaticamente circa 8 minuti dopo l'ultima pressione di un tasto. Lo spegnimento automatico può essere disabilitato azionando al momento dell'accensione contemporaneamente il pulsante HOLD+ON/OFF.



premendo questo tasto, sul display compare la scritta HOLD e la lettura non viene più aggiornata. Premendo una seconda volta questo tasto, la scritta HOLD scompare ed il display viene nuovamente aggiornato.



premendo questo tasto, lo strumento viene predisposto per la taratura e vengono abilitati i tasti  $\Delta$  e  $\nabla$ . Inoltre viene abilitata la seconda funzione dei tasti FUNCTION (sezione azzurra). I simboli dell'unità di misura sul display lampeg-

giano per indicare che è abilitata la taratura. Premendo CAL per la seconda volta, lo strumento torna in fase di misura e l'unità di misura non lampeggia più.



servono per aumentare oppure diminuire il valore segnato sul display se la taratura è abilitata (l'unità di misura deve lampeggiare).



serve per selezionare la misura di pH con strumento predisposto per misura; con strumento predisposto per taratura viene abilitata la taratura del potenziale di asimmetria.



serve per selezionare la misura di mV con strumento predisposto per misura; con strumento predisposto per taratura viene abilitata la taratura della pendenza (slope  $\triangle$ ).



se la sonda di temperatura TP870 è collegata allo strumento, viene visualizzata la temperatura della sonda. Se non è collegata, viene visualizzata la temperatura impostata per la compensazione manuale della temperatura. Azionando alternativamente il pulsante, la lettura può essere in °C oppure in °F.

## 9. SOSTITUZIONE DELLA BATTERIA

Appoggiare il pollice sulla parte antiscivolo (rightettata) dello sportello batteria e spingere verso la parte bassa dello strumento. Sostituire la batteria e richiudere lo sportello facendolo scorrere nell'apposita guida. Dal momento in cui sul display appare il simbolo di batteria scarica, restano ancora trenta minuti di autonomia. Sostituita la batteria rifare la calibrazione strumento-elettrodo.

## 10. MANUTENZIONE

Una manutenzione regolare dell'elettrodo pH assicura prestazioni ottimali, durata maggiore e costi minori per i ricambi. Lo strumento e la sonda di temperatura non hanno bisogno di manutenzione. L'elettrodo pH dovrebbe essere controllato ad intervalli di 10-20 giorni per verificare cricche, formazione di cristalli di sale o depositi intorno al setto poroso. Lavare i depositi salini con acqua distillata. Depositati vari intorno al setto poroso e sulla membrana pH sensibile, possono essere asportati immergendo l'elettrodo in una soluzione 0,1 molare di HCl oppure di HN03 per 15 minuti.









Un setto poroso ostruito può essere sbloccato mediante immersione in KCl 0,1 M a 70°C (60°C per elettrodi al calomelano) per 15 minuti. Svuotare l'elettrodo di riferimento, se possibile, e riempirlo di elettrolita fresco. Immergere l'elettrodo in soluzione di KCl 0,1 M per 24 ore prima dell'uso. Se l'ostruzione del setto poroso rimane, bisogna determinare l'origine della sostanza ostruente ed usare un solvente specifico. Per es. depositi di proteine possono essere rimossi mediante 1% di pepsina in 0,1 mole di HCl; grassi ed olio si sciolgono in un detergente oppure in una soluzione di metanolo. Per avere l'elettrodo sempre pronto all'uso esso deve rimanere sempre ben idratato. Si consiglia di conservare l'elettrodo in una soluzione apposita per magazzinaggio oppure in una soluzione satura di KCl. In mancanza di KCl utilizzare soluzione tampone a pH = 7. In alternativa l'elettrodo può essere conservato coprendolo con un cappuccio protettivo contenente soluzione satura di KCl. Non usare acqua demineralizzata! Il livello della soluzione di riempimento dell'elettrodo di riferimento deve essere più alto di quello della soluzione nella quale l'elettrodo immerge (qualche centimetro in più). In questo modo viene evitato un flusso verso la soluzione interna dell'elettrodo di riferimento. Il connettore dell'elettrodo e l'ingresso BNC del pHmetro non devono essere bagnati. Un connettore bagnato o sporco può essere pulito mediante lavaggio in un solvente disidratante che non lasci residui (per es. alcool). Se l'elettrodo viene staccato dallo strumento, chiudere l'ingresso BNC con l'apposito tappo.

# HD 8602

pH - METER

ENGLISH

## HD 8602

- 
- 1 8-pole DIN connector for the TP 870 temperature probe input.
- 
- 2 Low battery indication.
- 
- 3 HOLD symbol.
- 
- 4 — symbol.
- 
- 5  $\Delta$  symbol.
- 
- 6  key. Blocks the reading while internally the instrument continues updating data.
- 
- 7  key. Sets pH measurement or if the instrument is in the calibration mode this activates calibration of the asymmetry potential.
- 
- 8  key. Increases the value shown on the display during the parameters setting.
- 
- 9  key. When this key is pressed the instrument is set for carrying out or confirming calibration.
- 
- 10 BNC socket for connecting the electrode.
- 
- 11 Display.
- 
- 12  $^{\circ}\text{C}$  and  $^{\circ}\text{F}$  symbols.
- 
- 13 mV symbol.
- 
- 14 pH symbol.
- 
- 15  key. Switches the instrument On or Off.
- 
- 16  key. Selects reading in  $^{\circ}\text{C}$  or  $^{\circ}\text{F}$ .
- 
- 17  key. Selects mV measurement; if the instrument is in the calibration mode this activates slope calibration.
- 
- 18  key. Decreases the value shown on the display during the parameters setting.
-

## 1. FOREWORD

The pH concept was introduced in 1909 by S.P.L. Sorenson. It is defined as:

$$(1.1) \quad \text{pH} = -\log_{10} C_{\text{H}^+}$$

where  $C_{\text{H}^+}$  is the concentration (based on weight/volume) of hydrogen ions  $\text{H}^+$ . The pH is therefore a unit for measuring the concentration of  $\text{H}^+$  ions in a watery liquid, just as the metre is a unit for measuring length and the kilo for mass.

G.N. Lewis discovered that ionic activity does not coincide with concentration, consequently a pH electrode measures ionic activity and not the concentration of the  $\text{H}^+$  ion. Based on the connections between ionic activity and concentration, the pH value measured with a pH electrode deviates from the real value of the concentration of  $\text{H}^+$  ions, the higher the ionic concentration of the solution to be analysed.

At  $25^\circ\text{C}$  pure water has a pH value of 7 (neutral). Solutions with a pH value  $< 7$  are called acid solutions; solutions with  $\text{pH} > 7$  are called alkaline solutions. Table 1.1 shows the pH values of some substances in everyday use.

**Table 1.1**

pH of various substances		
	0	
	1	← Sulphuric acid 4.9% (0.1 N)
	2	← Hydrochloric acid 0.37% (0.1 N)
Lemon juice →	3	
Orange juice →	4	← Acetic acid 0.6% (0.1 N)
Beer →	5	
Cheese →	6	← Prussic acid 0.27% (0.1 N)
Milk →	7	
Pure water →	8	
Egg white →	9	← Bicarbonate of soda 0.84% (0.1 N)
Borax →	10	← Potassium acetate 0.98% (0.1 N)
Milk of magnesia →	11	← Ammonia 0.017% (0.01 N)
	12	← Ammonia 1.7% (1 N)
	13	← Caustic soda 0.04% (0.01 N)
	14	← Caustic soda 4% (1.0 N)

Some acids dissociate strongly in water, forming ions with a positive charge and ions with a negative charge. An acid with a high degree of dissociation, for example sulphuric acid, is a strong acid. Most chemical reactions in aqueous solutions are strongly influenced by the pH value, as regards both speed and final equilibrium. The  $\text{H}^+$  ion may act only as a catalyst, or it may take an active part in the reaction.

## 2. PRINCIPLE OF MEASUREMENT

At present, two methods are used for measuring pH. The first is a colorimetric method based on substances which change colour in certain acid or alkaline environments. This category includes pH revealing papers which change colour according to the pH of the solution. The degree of precision offered is fairly low; a precision of  $\pm 0.1$  pH may be obtained only in a laboratory on account of the intrinsic difficulties of this method:

- a) the addition of the revealing agent may alter the pH value;
- b) the change in colour may be concealed by the presence of suspended particles;
- c) precision depends on the colour of the solution.

The second technique for measuring pH is the potentiometric method, which has been universally adopted by industry. pH is assessed by measuring the difference of potential (voltage) between two electrodes immersed in the solution that is to be analysed. The two electrodes may be physically separate, in which case there is a galvanic cell formed by the glass electrode, the solution with unknown pH and the reference electrode. For ease of handling, the glass electrode and the reference electrode are frequently enclosed in a single tube, in which case it is called a combined electrode. The glass electrode is composed of a glass tube (fig. 2.1) at the bottom end of which is welded a special pH-sensitive glass membrane 9. The inside of the tube is filled with a buffer solution 7 in which the electrode 8 is immersed.

To establish the galvanic potential, a high concentration of KCl is added, for example 3.0 moles, 3.5 moles or a saturated solution of KCl. At the top end of the glass tube is the head 5 through which passes a cable 4 with screen 3, insulation 2 and core 1 (in contact with the electrode 7). In place of the head shown in figure 2.1 there may also be a connector. All the connections (connectors with screened cables) must have a high degree of insulation on account of the high internal impedance of the glass electrode (30...1000M $\Omega$ ).

The reference electrode may be compared to the cold junction when measuring temperature by thermocouple. By measuring the difference of potential between the glass electrode and the reference electrode, we obtain a voltage proportional to pH. In order to obtain reproducible values, the potential generated by the reference electrode must be stable through time and must not present any hysteresis phenomena in the event of temperature variations. Two main types of reference electrode are used today:

- a) the calomel electrode which has the advantage of excellent reproducibility and stability, but it can be used only up to about 70°C.
- b) the silver or silver-chloride electrode can be used with temperatures of over 100°C. However, the reproducibility of the semi-cell potential may present a fair degree of hysteresis in the event of temperature variations.

Physically, an Ag/AgCl reference electrode is composed of a glass or plastic tube in which is applied a porous septum made of a ceramic disc or plaited platinum wires. The inside of the tube is filled with a solution or gel of AgCl and KCl in which is immersed a silver wire covered with AgCl. The function of the porous septum is to create a liquid joint with the solution that is to be analysed.

A small but constant flow of electrolyte from the inside of the electrode to the outside prevents polluting substances from spreading into the reference solution, which would lead to variations of the semi-cell potential.

The necessity of a continuous flow creates the following problems:

## GLASS ELECTRODE

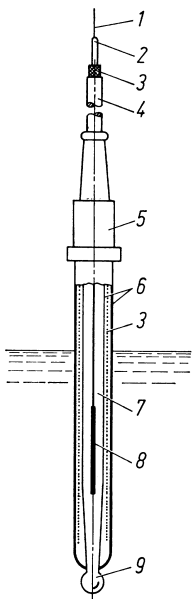


Fig. 2.1

- a) The porous septum may become blocked on account of crystallization of the electrolyte inside. This phenomenon is particularly pronounced at low temperatures.
- b) If the solution to be analysed is under pressure, a slightly higher pressure must be created inside the electrode.
- c) There is a continuous loss of electrolyte.

The glass electrode follows Nernst's law fairly closely, according to which for a variation of pH there is a corresponding signal variation of 59.16 mV (at 25°C). Nernst's voltage also depends linearly on temperature, therefore the instrument must be equipped with some form of manual and/or automatic compensation (as provided in the HD 8602 pH-meter).

### 3. BUFFER SOLUTIONS

The precision of the pH measurements depends on the precision with which the pH of the buffer solutions is known. The National Bureau of Standards (NBS) has measured the pH of a number of buffer solutions and established their value up to 3 decimal places. One must, however, bear in mind that the third decimal place indicates only the reproducibility of the measurements and not absolute precision, which is estimated as  $\pm 0.01$  pH.

Obviously the standard solutions used for calibrating pH-metres must be very stable, consequently we only use solutions whose pH value is not much influenced by the addition of acids and bases or of water (that is, by dilution). These properties are to be found in solutions containing a weak acid and a salt of the same, or a weak base and a salt of the same.

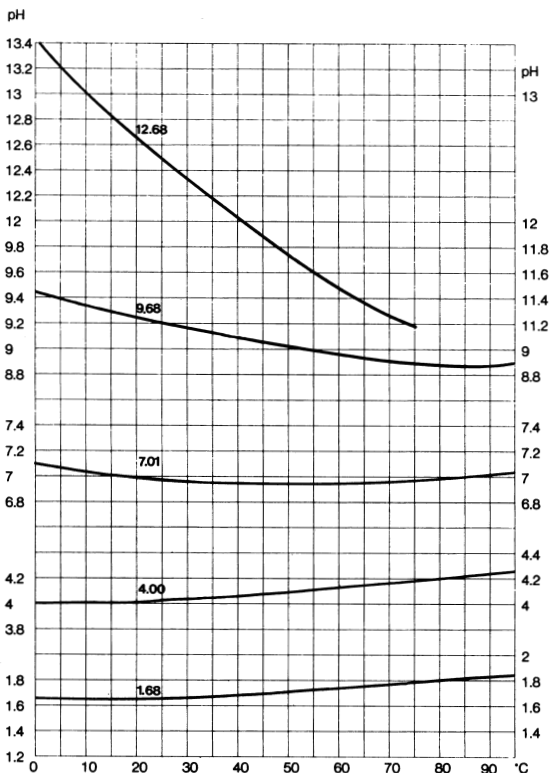
**Table 1 - Buffer Solutions**

Name	Ingredients in 1000 cm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> O	pH at 25°C(*)	Degree of buffering $\beta$	Effect of dilution $\Delta$ pH
Potassium quadroxalate	12.61 g KH <sub>3</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> • 2 H <sub>2</sub> O	1.70	0.11	
Acid potassium phthalate	10.12 g KH C <sub>8</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub> , dried for 2 hours at 110...130°C	4.01	0.016	+0.04
Phosphate	3.63 g KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> + 5.68 g Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	6.99	0.025	+0.03
Borax	3.80 g Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> • 10 H <sub>2</sub> O	9.18	0.021	-0.05
Calcium hydroxide	5 g Ca (OH) <sub>2</sub>	12.48	0.13	

(\*) The pH value as a function of temperature is shown in the graph in fig. 3.1

NB. - Other solutions are given in the DIN 19266 paper and in IUPAC and IEC standards now being approved.

Fig. 3.1. pH values of the main standard solutions, as a function of temperature.



The degree of buffering  $B$  is defined as the inverse of the pH variation following the addition of an infinitesimal amount of a strong acid (HCL) or a strong base (NaOH):

$$B = \frac{1}{V_0} \frac{dn}{dpH}$$

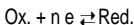
where  $V_0$  is the volume of the solution (in litres),  $dn$  is the amount of added HCL or NaOH (expressed in equivalent grams) and  $dpH$  is the resulting pH variation.

The effect of dilution is defined as the pH variation resulting from the addition of water in a 1:1 ratio. The pH value of buffer solutions may be calculated by means of the mass action law, if we know the dissociation constant of the acid or the base, its concentration and the concentration of its salt. The dissociation constant may in turn be calculated by measuring its conductivity; since this depends on temperature, the pH of buffer solutions is also a function of temperature (**fig. 3.1**).

A certain amount of care is required in preparing buffer solutions. The substances used must be «analytically pure» and must be dissolved in demineralized or twicedistilled water with conductivity < 2 micro Siemens/cm. For the preparation of alkaline buffer solutions, water must be free from carbon dioxide, so it should be boiled before use. The duration of buffer solutions is not unlimited; if they are left in contact with the air for long periods, they deteriorate in that they tend to absorb CO<sub>2</sub> and there is a formation of mould.

## 4. REDOX POTENTIAL (ORP)

If electrons are given off during a chemical reaction this is known as oxidation; if on the other hand electrons are absorbed, this is known as reduction. It therefore follows that the substances that can accept electrons are oxidisers. A redox reaction (oxidation-reduction) may be written in the following general form:



When a noble metal is immersed in the reagent, a potential is formed whose value depends on the ratio between the concentration of the oxidiser and the concentration of the reducer. The more oxidising the reaction environment, the more positive the potential. Platinum is the most frequently used noble metal. Before a platinum electrode can be used it must be cleaned mechanically using abrasive substances, then immersed in diluted hydrochloric acid and finally washed with water. In some cases, e.g. if platinum has a catalysing effect or if the speed of response is slow (this also depends on the reversibility of the reaction), it will be preferable to use a gold electrode. Gold is not recommended in the presence of cyanide or chloride. The formation of air bubbles or other gases on noble metals should be avoided.

### 4.1 SPECIFIC ION ELECTRODES

Selective ion electrodes possess the following characteristics:

- 1) the signal is a voltage that must be measured without charging the electrode (high impedance).
- 2) the signal is proportional to the logarithm of the ionic activity.
- 3) the signal does not depend on the sensitive area of the electrode.

Ideally, a specific ion electrode should be sensitive only to one ionic species (similarly to the almost ideal situation of the pH electrode). In actual fact there is a more or less marked dependence on other ions (or other gases if the electrode measures a dissolved gas, for example ammonia). The degree of interference is specified by the manufacturers of selective ion electrodes. In many cases the solution must be titrated beforehand to an optimal pH value and/or ionic concentration. The solutions for preparing the specimens are called TISAB (total ionic strength adjustment buffer) or Condisol (conditioning solution). The measuring technique (preparation of specimens) influences the measurement result and therefore it must be specified. At 25°C a monovalent selective ion electrode (for example Na<sup>+</sup>) gives 59mV for every decade of concentration; for bivalent ions (e.g. Ca<sup>++</sup>), values of 29.5 mV decade are obtained. This means that an error in measurement of  $\pm 1$  mV leads to an error in terms of concentration of  $\pm 4\%$  with monovalent ions and  $\pm 8\%$  with bivalent ions. From the instrumental point of view it is possible to obtain greater precision than  $\pm 1$  mV, however this is not accompanied by a significant improvement of the final result, since the greatest limit is caused by the diffusion potential of the reference electrode. This potential is created at the ends of the porous septum and depends on ionic concentration. With special reference electrodes and/or by titration, uncertainty may be less than  $\pm 1$  mV.

## 5. CALIBRATION

The following adjustments are possible with the HD 8602:

- 1) compensation of electrode temperature
- 2) correction of electrode asymmetry ( $\Delta$  pH)
- 3) correction of electrode  $\sphericalangle$  slope.

**The correction of asymmetry potential must be carried out before adjusting the slope. Before calibrating the slope, the correct temperature compensation must be checked as described in paragraph 5.1.**

Temperature has relatively little influence on the correction of asymmetry potential (ideally it has no influence at all if the isothermal point coincides with pH = 7), so that it is possible to omit temperature compensation, unless a very high degree of precision is required (< 0.05 pH). For calibration we use solutions whose pH value is already known, called buffer solutions.

The calibration of the asymmetry potential (6.86 pH) should be checked every 10-20 days, according to the degree of precision required. Slope calibration (from pH 4.01 to pH 9.18) normally need only be carried out when the electrode has to be replaced.

## 5.1 COMPENSATION OF pH ELECTRODE TEMPERATURE

As mentioned in section 2, the voltage generated by a pH electrode increases linearly with the increase in temperature with a coefficient of  $\alpha = 0.335\%/^{\circ}\text{C}$ . To obtain the correct pH value, this dependence on temperature must therefore be compensated. With the HD 8602 it is possible to carry out automatic compensation and manual compensation. **Manual compensation is operative only if the temperature probe TP870 is not connected to the corresponding input on the instrument.** The procedure for manual compensation is the following:

- 1) Press button  $^{\circ}\text{C}$  to obtain the temperature reading.
- 2) Press button CAL to proceed to the calibration mode. The  $^{\circ}\text{C}$  symbol should flash.
- 3) Press button  $\Delta$  (to increase) or  $\nabla$  (to decrease) until the temperature shown is the same as that of the solution being analysed.
- 4) Press button CAL again to return to the measuring mode. In the measuring mode the  $^{\circ}\text{C}$  symbol does not flash.

With the temperature probe TP870 compensation is automatic, it is sufficient to insert the connector in the input provided on the instrument and immerse the probe in the solution in which the measurement is being taken.

## 5.2 CORRECTION OF ASYMMETRY POTENTIAL ( $\Delta$ pH)

Ideally a pH electrode supplies a signal of 0 V for pH = 7. In fact the electrode generates a potential that is not equal to 0 V (asymmetry potential) and therefore this potential must be compensated. The procedure is as follows:


- 1) Immerse the pH electrode (or the glass electrode and the reference one if you are using a combined electrode) in a buffer solution with pH = 6.86. If the probe for TP870 is available, immerse this too in the same solution. If this probe is not available, the temperature of the buffer solution must be set manually (par. 5.1). Switch the instrument ON, set the pH measurement.
- 2) Press button CAL to proceed to the calibration mode. The unit of measurement symbol on the display will flash. The symbol  $\Delta$  (for  $\Delta$  pH) will appear on the display. The instrument displays the pH value of the buffer solutions at the temperature measured by the probe, or manually set (automatic calibration).
- 3) Press button  $\Delta$  or  $\nabla$  until the display indicates the pH value of the buffer solution at the temperature taken. For example, set 6.86 pH if the buffer solution is at a temperature of  $25^{\circ}\text{C}$ , set 6.83 pH if it is at  $50^{\circ}\text{C}$ .
- 4) Press button CAL again to confirm the indicated pH value. The symbol  $\Delta$  disappears and the pH symbol stops flashing. If a very high degree of precision is not required ( $< 0.05$  pH), temperature compensation may be avoided during  $\Delta$  pH calibration (point 1). In fact the isothermal point,

that is the pH value for which the potential generated by the pH electrode does not vary as temperature varies, is close to pH = 7.

## 5.3 CORRECTION OF SLOPE

According to Nernst's law, an electrode supplies a variation of potential of 59.16 mV/pH at 25°C. A real electrode supplies a signal that differs slightly from this theoretical value, for which reason pH-meters must offer the possibility of adjusting the slope of the electrode.

The procedure is the following:

- 1) Immerse the pH electrode (or the glass electrode and the reference one if you are not using a combined electrode) in a buffer solution with pH = 9.18. If the probe TP870 for measuring temperature is available, immerse this too in the same solution. If this probe is not available, the temperature of the buffer solution must be set manually (cfr. par. 5.1).
- 2) Press button  and the button CAL. The pH symbol flashes.
- 3) Press buttons  $\Delta$  or  $\nabla$  until the display indicates the pH value of the buffer solution at the temperature taken. For example, set 9.18 pH if the buffer solution is at a temperature of 25°C, set 9.01 if it is at 50°C, etc.
- 4) Press button CAL again to return to the measuring mode. The symbol mV will appear on the display which will indicate the mV generated by the pH electrode. Press the pH button to obtain a reading of the pH value.

The calibration is completed.

## 6. MEASUREMENT

### 6.1 Measurement of the pH value

Connect the instrument to a pH electrode suitable for measuring requirements (e.g., use a pointed electrode for measurements in cheese and meat, a flat electrode for measurements on surfaces, etc.). Connect the temperature probe TP 870 and ensure that it is at the same temperature as the pH electrode. If the TP 870 probe is not available, set the temperature of the pH electrode manually. Note the pH value once the reading is stabilized.

If you stir the pH electrode about in the solution to be analysed you will observe a slight change in the reading. This phenomenon is due to a change in the diffusion speed of the ions which migrate from the solution inside the reference electrode into the solution to be analysed. If calibration is carried out while the buffer solution is being stirred (e.g. with a magnetic stirrer), then measurements must also be taken while the unknown solution is being stirred. The same applies to a still electrode. When the solution is stirred there is a quicker response and the readings are more easily reproduced. **When passing from one solution to another with a notably different pH value, there is the risk that residue of the first solution will cling to the electrode, thus threatening to alter the pH value of the**

**second solution.** Solutions with a low ionic concentration (low conductivity) are particularly prone to pollution. However we do not advise cleaning the electrode with paper towels, rags, etc. When the glass of the electrode is rubbed this generates an electrostatic charge that has a transitory worsening effect on reproducibility. The most practical way of cleaning the electrode is to divide the solution you wish to analyse into two parts: use the first part only for rinsing the electrode and take the measurement in the second part.

## 6.2 MEASUREMENT OF THE REDOX POTENTIAL AND MEASUREMENTS WITH SPECIFIC ION ELECTRODES

Connect the electrode for measuring the redox potential (ORP) or the specific ion electrode (ISE) to the BNC connector on the instrument. Press the mV button and read the value shown on the display. Specific ion electrodes are supplied with a chart or a graph showing the ionic concentration as a function of the mV generated. If the electrodes are not combined - as is frequently the case with specific ion electrodes - a reference electrode must also be connected to the input provided on the instrument with a Ø4 mm banana connector. During mV measurements, temperature does not influence the reading. In fact the temperature coefficient of specific ion electrodes depends on the valency of the ion, therefore it is not single. When measuring the redox potential it is impossible to compensate the temperature coefficient on account of the many interfering factors.

## 6.3 TEMPERATURE MEASUREMENT

Connect the temperature probe TP870 to the corresponding input on the instrument. Press the °C button and note the value given once the reading is stabilized. The TP870 probe is particularly suitable for immersion measurements. It is possible to measure the surface temperature of solids by spreading a paste with a high degree of thermal conductivity on the surface, for example silicone grease, and immersing the tip of the probe in the paste. Measuring the temperature of a gas is possible only as far as regards the average value over a period of a few minutes; this is due to the time constant which, in still air, can reach a value from 100 to 300 times higher than in a liquid.

## 6.4 MEASUREMENT OF THE pH OF EARTH

There are various methods of measuring the pH of earth. As the different methods give different results, it is essential to quote the method used as well as the pH value obtained. Table 6.4.1 shows the pH values obtained on immersing a combined pH electrode in a mixture of earth and distilled water.

**Table 6.4.1** - Effect of the earth/water ratio on the pH value

ml of water added to 100 g of earth	pH of the suspension		
	earth 1	earth 2	earth 3
10	7.45	9.10	7.95
25	7.60	9.40	8.00
100	7.70	9.85	8.20
1000	8.15	9.90	9.20

The glass electrode is immersed in the sediment (obtained by letting the suspension rest for a time), while the porous septum (or the reference electrode if this is physically separate from the glass electrode) remains in the liquid on top. More reproducible recordings may be made by measuring the pH of a suspension of earth in a neutral salt solution. Solutions of KCl 1M or CaCl<sub>2</sub> 0.01 M are generally used. These give pH values lower than those obtained for the same earth suspended in water;

**Table 6.4.2** - pH values measured in different conditions

earth suspended in:	pH recorded in:		
	liquid above	suspension	sediment
distilled water	6.2	5.8	4.7
KCl 1M	5.1	5.1	5.1

furthermore, the value measured is the same in the solution, the suspension and the sediment (contrary to what occurs when using a mixture with distilled water). For some types of earth, the earth-water mixture has a very low electric conductivity; in these cases the measurement is unstable and is not easily repeated. If on the other hand a solution of KCl is used, excellent repeatability may be obtained even in these difficult cases.

## 7. ERRORS IN MEASURING THE pH VALUE

There are basically two types of measurement error: instrumental errors and errors due to the sensor (electrode). Instrumental errors ( $\pm 0.05$  pH) are generally negligible in comparison with those due to the electrode. Especially for values of pH  $> 12$  and in the presence of  $\text{Na}^+$  ions there are deviations from the ideal behaviour due to the composition of the pH sensitive glass (about 0.1 pH). Another source of error is the diffusion potential created at the ends of the porous septum. For diluted solutions of acids, bases and salts with a concentration of less than 0.1 mole/litre there are errors lower than  $\pm 0.05$  pH; in a base or a concentrated acid there may be errors of  $\pm 0.2$  pH. These errors may be minimized by calibrating with solutions that have a pH value and an ionic concentration similar to that of the specimen. In specimens with suspended particles there may be errors of up to  $\pm 2$  pH. These errors may be eliminated by filtering the solution. In solutions with a very low electric conductivity, pH measurements are unstable and are not easily repeated; when a special solution is added (pHiX adjustor), the ionic concentration and consequently the conductivity are increased and the measurements become more stable. The change of pH due to the addition of the pHiX adjustor is negligible ( $< 0.003$  pH).

The glass membrane of a pH electrode must always be well hydrated.

If the electrode is immersed in an anhydrous, water-greedy substance (such as alcohol), its hydrated layer may be destroyed. Likewise this layer may be destroyed if the electrode is allowed to dry in the air. In contact with water the hydrated layer regenerates slowly, so the measurements are not reliable in the first two hours (passing from dry to damp).

**Fluorhydric acid, some fluorine compounds with pH  $< 5$ , strongly alkaline solutions at a high temperature and saline solutions in high concentration and at a high temperature may attack the glass membrane, so it is not advised to carry out measurements in these conditions.**

## 8. BUTTON FUNCTIONS



turns the instrument on or off. The instrument turns itself off automatically about 8 minutes after the last key was pressed. Automatic cut-off may be avoided pressing simultaneously HOLD and ON/OFF when switching on.



when this button is pressed the word HOLD appears on the display and the reading is stopped. When it is pressed for the second time the word HOLD disappears and the display is updated again.




when this button is pressed the instrument is set in the calibration mode and the buttons  $\Delta$  and  $\nabla$  are activated. The second function of the FUNCTION buttons (blue part) is also activated. The unit symbols flash on the display to indi-

cate that the instrument is in the calibration mode. When CAL is pushed for the second time the instrument returns to the measuring mode and the units stop flashing.




the function of these is to increase or decrease the value shown on the display if the instrument is in the calibration mode (the unit must be flashing).



for setting pH measurement with the instrument in the measuring mode; if the instrument is in the calibration mode, this activates calibration of the asymmetry potential (  ).



for selecting mV measurement with the instrument in the measuring mode; if the instrument is in the calibration mode, this activates  slope calibration.



if the temperature probe TP870 is connected to the instrument, the temperature of the probe is displayed. If it is not connected, the display shows the temperature set for the manual temperature compensation. When the key is pressed the display alternately shows the value in °C or °F.

## 9. CHANGING THE BATTERY

Press your thumb on the ridged part of the battery compartment cover and push towards the bottom of the instrument. Replace the battery and slide the cover back into the groove. When the flat battery symbol appears on the display there is still an autonomy of 30 minutes. After changing the battery both the instrument and the electrode have to be recalibrated.

## 10. MAINTENANCE

Regular maintenance of the pH electrode ensures optimum performance, longer life and less costs for part replacement. The instrument and the temperature probe require no maintenance. The pH electrode should be checked every 10-20 days for cracks, formations of salt crystals or deposits around the porous septum. Wash the saline deposits with distilled water. Various deposits around the porous septum and on the pH-sensitive membrane may be removed by immersing the electrode in a 0.1 molar solution of HCl or HNO<sub>3</sub> for 15 minutes.

A blocked porous septum may be cleared by immersion in KCl 0.1 M at 70°C (60°C for calomel electrodes) for 15 minutes. Empty the reference electrode, if possible, and fill it with fresh electrolyte. Immerse the electro-

de in a solution of KCl 0.1 M for 24 hours before use. If the porous septum remains blocked you must identify the substance causing the blockage and use a specific solvent. For example, protein deposits may be removed with 1% pepsin in 0.1 mole of HCl; grease and oil may be dissolved in a detergent or a solution of methyl alcohol. For an electrode to be always ready for use, it must always be well hydrated. We advise keeping the electrode in a storage solution or in a saturated solution of KCl. If no KCl is available, use a buffer solution with pH = 7. Otherwise the electrode may be preserved by covering it with a protective cap containing a saturated solution of KCl. Do not use demineralized water! The level of the solution that fills the reference electrode must be higher than the level of the solution in which the electrode is immersed (a few cm. higher). This avoids a flow towards the internal solution in the reference electrode. The electrode connector and the BNC input must not be wet. A wet or dirty connector may be cleaned by washing it in a dehydrating solvent that does not leave residue (e.g. alcohol). If the electrode is disconnected from the instrument, close the BNC input with the plug provided.

### CONDIZIONI DI GARANZIA

Tutti i nostri apparecchi sono stati sottoposti ad accurati collaudi e sono coperti da garanzia per 24 mesi dalla data di acquisto. La Ditta si impegna a riparare o sostituire gratuitamente quelle parti che entro il periodo di garanzia si dimostrassero a suo giudizio non efficienti. È esclusa la sostituzione integrale dell'apparecchio e non si riconoscono richieste di danni comunque conseguiti. La riparazione viene eseguita presso il nostro centro di Assistenza Tecnica. Le spese di trasporto sono a carico dell'acquirente. Dalla garanzia sono escluse: le rotture accidentali per trasporto, per uso non corretto o per incuria, per errato allacciamento a tensione diversa da quella prevista per l'apparecchio, le sonde, i sensori, gli elettrodi e tutti gli accessori. È infine escluso da garanzia il prodotto riparato o manomesso da terzi non autorizzati, nonché gli interventi per vizi o per verifiche di comodo. La garanzia sul prodotto è operante solo: se il tagliando è stato compilato in tutte le sue parti e sempre che la spedizione del tagliando di garanzia alla **Ditta avvenga entro 15 giorni dalla data di acquisto**; il certificato di garanzia che resta in possesso dell'acquirente deve accompagnare l'apparecchio spedito per la riparazione. Per qualsiasi controversia è competente il Foro Giudiziario di Padova.

### CONDITIONS OF GUARANTEE

All our electrical appliances have been submitted to accurate testings and are guaranteed for 24 months from date of purchase. The Firm will replace or at our option repair that part without any charge found defective within the guarantee period. This excludes the complete replacement of the appliance, provided that the appliance has been used in accordance with the instructions. All repairs will be carried out at our Technical Assistance Centre. The transporting charges are at the customer's expenses. The guarantee excludes: accidental breakage due to transporting, misuse, connection to an unsuitable electricity supply, probes, sensors, electrodes and all accessories. The guarantee also excludes damages due to neglect or repairing by personnel not authorized by us. The guarantee is operative only if the guarantee coupon has been correctly filled in all details and sent back to the Firm within 15 days from purchase date, the guarantee certificate retained by the purchaser must be shown to the authorized service agent or attached to the appliance should it need to be sent to one of our service centres. Any controversy falls within the cognizance of the Padova Judiciary Court.

**HD 8602**

Instrument type

Serial number

This equipment has been fully inspected, and conforms to the current product specification.

Inspector

Date

## RENEWALS:

Date

Date

Date

Inspector

Inspector

Inspector



## Return Information

Instrument type

**HD 8602**

Serial Number \_\_\_\_\_

Customer Address

Nature of Fault

Date

---

---

---



DELTA OHM SRL - VIA G. MARCONI, 5  
35030 CASELLE DI SELVAZZANO (PD) - ITALY



DELTA OHM SRL  
VIA G. MARCONI, 5 - 35030 CASELLE DI SELVAZZANO (PD) - ITALY  
TEL. 0039-0498977150 r.a. - FAX 0039-049635596  
e-mail: [deltaohm@tin.it](mailto:deltaohm@tin.it) - Web Site: [www.deltaohm.com](http://www.deltaohm.com)

NM HD8602

SAFIGRAF 03/02