

ĆWICZENIE

Oznaczanie wartości pH zawiesin z cementu glinowo-wapniowego bez oraz z dodatkiem nano- i mikroproszków

1. CEL ĆWICZENIA

Celem ćwiczenia jest określenie zmian wartości pH zawiesin z cementu glinowo-wapniowego bez oraz z dodatkiem nano- i mikroproszków, które towarzyszą procesowi hydratacji tego spoiwa ogniotrwałego.

2. WSTĘP TEORETYCZNY

POMIARY pH

Pojęcie pH zostało zdefiniowane przez Søren Sørensen w 1909 roku jako miara kwasowości roztworów. Początkowo wartość pH była oznaczana jako ujemny logarytm ze stężenia jonów wodorowych w roztworze (przy jednostce mol/dcm³). Charakterystyka pH została następnie przekształcona. Gilbert N. Lewis wprowadził określanie pH jako ujemnego logarytmu aktywności jonów wodorowych (traktowanej jako wartość bezwymiarowa).

$$\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+} = -\log(c_{\text{H}^+} \cdot f_{\text{H}^+}) \quad (1)$$

gdzie f_{H^+} to współczynnik aktywności jonów wodorowych.

Współczynnik aktywności jest zależny od temperatury oraz siły jonowej roztworu, uwzględniającej stężenia oraz ładunki jonów obecnych w roztworze.

Siłę jonową możemy wyznaczyć z wzoru:

$$I = \frac{1}{2} \sum z_i^2 c_i \quad (2)$$

gdzie:

c_i – stężenie jonu i ,

z_i – ładunek elektryczny jonu i .

Współczynnik aktywności można natomiast wyznaczyć z równania:

$$\log f_i = \frac{-A \cdot z_i^2 \sqrt{I}}{1 + B d \sqrt{I}} \quad (3)$$

gdzie:

A, B – stałe charakterystyczne dla rozpuszczalnika i temperatury,

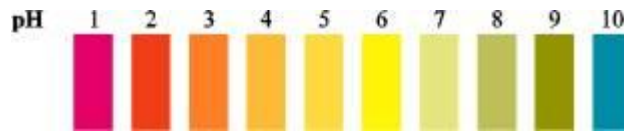
d – średnica uwodnionego jonu [1-2].

Skala pH zwyczajowo jest przyjmowana jako zakres od zera do czternaście, w jednostkach bezwymiarowych, przy czym w zakresie od 7 do 0 rośnie kwasowość (wzrost stężenia jonów OH⁻), a od 7 do 14 zasadowość roztworu (zrasta stężenie jonów H⁺). Przyjęto początkowo, że w temperaturach pokojowych iloczyn stężeń jonów H⁺ i OH⁻ jest stały i wynosi 10⁻¹⁴. W roztworze obojętnym stężenia jonów H⁺ i OH⁻ są równe i wynoszą 10⁻⁷ czyli 7 w skali pH. Obecnie stosuje się dalej tę konwencję mimo, iż stosuje się aktywności jonów, nie stężenia oraz wiadomo, że współczynniki aktywności jonów H⁺ i OH⁻, więc też ich iloczyn nie są wielkościami stałymi [2].

Najprostsze metody określenia pH roztworu są oparte o różnego rodzaju substancje indykatorowe. Są to substancje, których właściwości (zabarwienie) w postaci niezdysoncjowanej jest

różne od właściwości produktu powstającego w wyniku dysocjacji. Są to przeważnie słabe kwasy lub zasady organiczne, np. oranż metylowy, którego postać niezdysoncjonowana ma kolor czerwony, a postać zdysocjonowana żółty. W środowisku kwaśnym równowaga równania dysocjacji $HR \rightleftharpoons H^+ + R^-$ przesunie się w lewo, a roztwór zabarwi się na czerwono. W środowisku zasadowym, gdy równowaga przesunie się w prawo roztwór zmieni zabarwienie na żółte. Metoda wskaźników ze względu na swoją prostotę są często stosowana jest przy miareczkowaniu [3].

Często stosowane są uniwersalne papierki wskaźnikowe będące mieszaniną różnych wskaźników naniesionych na cienką bibułę. Zanurzenie papierka w badanym roztworze i porównanie jego barwy ze skalą pozwala na przybliżone określenie wartości pH [3].



Rys. 1 Skala barw wskaźnika uniwersalnego [3].

W pomiarach pH wyróżnia się też metody spektrofotometryczne, w których mierzona jest długość fali kolorowego roztworu.

Najczęściej pomiary pH przeprowadza się wykorzystując metodę potencjometryczną. Jest to metoda prosta i jednocześnie bardzo dokładna, a skład badanego roztworu nie zmienia się pod wpływem pomiaru, co jest ważne np. w badaniach biochemicznych [2]. Istotą pomiaru potencjometrycznego jest wyznaczenie siły elektromotorycznej odpowiedniego ogniwa galwanicznego, w którym potencjał jednej z elektrod nie będzie zależeć od aktywności jonów wodorowych w roztworze, natomiast potencjał drugiej będzie zmieniał się proporcjonalnie do wartości pH. Pierwszą elektrodę przyjęto nazywać elektrodą porównawczą lub odniesienia, natomiast drugą - wskaźnikową lub pomiarową [1].

Zależność SEM ogniwa pomiarowego od aktywności jonów wodorowych można wyrazić wzorem:

$$E_{\text{ogniwa}} = E^* + \frac{RT}{F} \ln a_{(H^+)} \quad (4)$$

gdzie:

E^* jest stałą wyrażającą standardowy potencjał elektrody szklanej, potencjał elektrody odniesienia, a także potencjały dyfuzyjne.

Równanie to można też przedstawić jako:

$$E_{\text{ogniwa}} = E^* + 0,0591 \log a_{(H^+)} \quad (5)$$

gdzie: (0,0591 V = S).

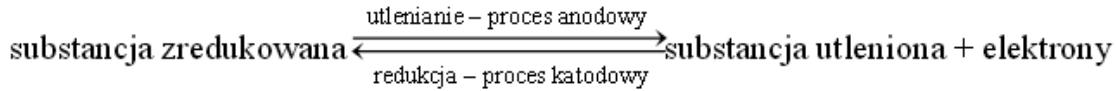
Odnosząc się do definicji pH otrzymujemy równanie, w którym SEM ogniwa jest funkcją pH:

$$E_{\text{ogniwa}} = E^* - 0,0591 \text{ pH} \quad (6)$$

Ze względu na zmianę w czasie potencjału standardowego elektrody szklanej wartość E^* również jest zmienna. Z tego powodu nie można w sposób bezpośredni wyliczyć wartości pH. Pomiary przeprowadza się porównując SEM ogniwa badanego roztworu z wartością dla roztworu wzorcowego buforowego [4].

Ogniwo galwaniczne to układ, który generuje prąd kosztem zachodzącej w nim reakcji chemicznej. Składa się z dwóch półogniw, czyli elektrod zanurzonych w elektrolicie. Przewodniki

elektronowe mogą być zanurzone we wspólnym roztworze lub oddzielnych roztworach o różnych stężeniach lub różnym składzie. Roztwory obu półogniw stykają się bezpośrednio lub poprzez roztwór pośredniczący, np. nasycony roztwór KCl. Procesy zachodzące na granicy faz metal-elektrolit można przedstawić za pomocą reakcji odwracalnych, w których wyróżnia się dwie składowe: reakcję anodową (utlenianie) i katodową (redukcję) [5].



Elektrody ze względu na mechanizm działania możemy podzielić na cztery podstawowe grupy.

- Elektrody pierwszego rodzaju to elektrody odwracalne względem kationu. Są zbudowane z metalu lub gazu zanurzonego w roztworze swoich jonów. Przykładem jest elektroda wodorowa (H^+/H_2).
- Elektrody drugiego rodzaju to elektrody odwracalne względem wspólnego anionu. Składają się z metalu pokrytego trudno rozpuszczalną solą tego metalu. Taki układ zanurzony jest w roztworze soli dobrze rozpuszczalnej zawierającej ten sam anion co sól trudno rozpuszczalna. Do takich elektrod należą elektroda chlorosrebrowa ($\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$) i kalomelowa ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}$).
- Elektrody trzeciego rodzaju to elektrody odwracalne względem wspólnego kationu. Tworzą je metale otoczone cienką warstwą trudno rozpuszczalnej soli tego metalu oraz warstwą soli nieco lepiej rozpuszczalnej, zawierającej ten sam anion. Przykładem takiej elektrody jest układ $\text{Pb}/\text{PbC}_2\text{O}_4/\text{CaC}_2\text{O}_4/\text{Ca}^{2+}$.
- Elektrody utleniająco-redukujące to elektrody, w których obojętny chemicznie metal (Pt, Au) jest zanurzony w roztworze zawierającym substancje w formie utlenionej oraz zredukowanej. Przykładem jest elektroda chinhydronowa [4].

Nową grupę elektrod wskaźnikowych stanowią jonoselektywne elektrody (ISE) membranowe, reagujące selektywnie na konkretny jon w obecności innych jonów. Ich elektrodowo czynną częścią jest membrana, a różnicy potencjału na granicy faz membrana/roztwór decyduje reakcja wymiany jonowej między jonami z roztworu a jonami z membrany. Elektrody te nie są specyficzne, gdyż na ich potencjał mają wpływ nie tylko jony oznaczanego pierwiastka. Jednak ich atrakcyjność wynika z możliwości bezpośredniego pomiaru aktywności jonów (co sprawia, że analiza jest szybka) oraz oznaczania dużej grupy substancji gazowych oraz związków organicznych. ISE można podzielić na elektrody ze membranami szklanymi (elektrody szklane), membranami stałymi, membranami ciekłymi oraz membranami podwójnymi (elektrody czułe na gazy i elektrody enzymatyczne) [4,6].

Równaniem opisującym zależność potencjału elektrody jonoselektywnej od aktywności jonów w roztworze jest równanie Nikolskiego:

$$E = E^0 \pm 2,303 \frac{RT}{z_i F} \log a_i + \sum K_{ij} a_j^{\frac{z_i}{z_j}} \quad (7)$$

gdzie:

E – potencjał elektrody

E_0 – potencjał standardowy elektrody

a_i – aktywność jonu głównego

a_j – aktywność jonu przeszkadzającego

z_i – ładunek jonu głównego

z_j – ładunek jonu przeszkadzającego

K_{ij} – współczynnik selektywności

$\ln a = 2,303 \log a$

W formie ogólnej, po podstawieniu wartości stałych R , F i temperatury $T = 298$ K:

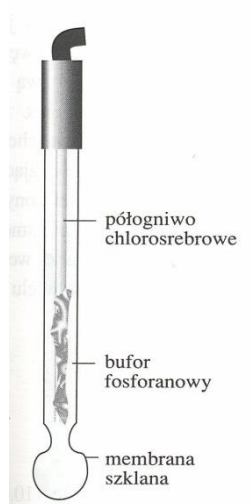
$$E = E^0 + S \log(a_i + \sum K_{ij} a_j^{\frac{z_i}{z_j}}) \quad (8)$$

gdzie: S – nachylenie charakterystyki elektrody ($\frac{0,059}{n}$).

Charakterystykę elektrody jonoselektywnej przedstawia się we współrzędnych potencjał - logarytm aktywności jonów potencjałotwórczych. Zakres pomiarowy elektrody jonoselektywnej odpowiada prostoliniowemu odcinkowi krzywej kalibracyjnej. Najczęściej zakresy pomiarowe wynoszą od 10^{-1} do 10^{-6} mol/dm³ [6].

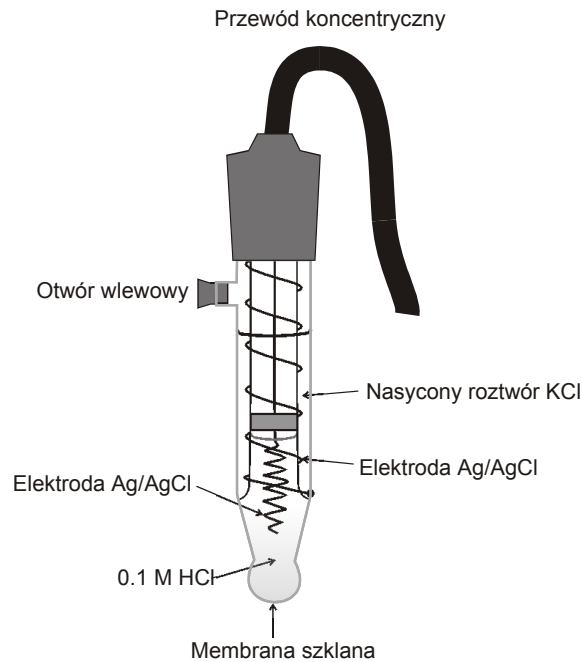
Najpopularniejszą elektrodą jonoselektywną jest elektroda szklana. Posiada ona kulistą membranę wykonaną ze szkła o własności selektywnego przepuszczania jonów. Szklana bańka wypełniona jest roztworem o znanym i stałym pH, np. buforem fosforanowym zawierającym jony Cl^- , w którym zanurzona jest elektroda chlorosrebrowa, spełniająca rolę kontaktu elektrycznego. Zmiana potencjału na elektrodzie szklanej wywołana jest procesami zachodzącymi między powierzchnią membrany, a roztworami ją otaczającymi. Membrana jest przepuszczalna tylko dla jonów Li^+ i Na^+ , natomiast nie przepuszcza jonów hydroniowych H_3O^+ . Jony wodorowe obecne w badanym roztworze modyfikują warstwę uwodnionej krzemionki, którą pokryta jest membrana w zależności od swojej aktywności, co powoduje zmianę ładunku na zewnętrznej powierzchni membrany. Zmiana ta jest przekazywana przez szkło przy udziale jonów Na^+ oraz Li^+ . Na membranie występują dwa skoki potencjału, zależne od różnicy potencjałów elektrochemicznych jonów hydroniowych w szkłe i w obu roztworach (jeśli elektrody wyprowadzające w roztworach wewnętrznym i zewnętrznym nie są jednakowe to należy uwzględnić ponadto różnicę potencjałów elektrod). Pomiar siły elektromotorycznej pozwala więc w sposób pośredni określić stosunek aktywności jonów wodorowych po obydwu stronach bańki szklanej i wyznaczyć pH roztworu [1].

Ze względu na specyfikę elektrody szklanej, jej potencjał standardowy jest zależny od gatunku szkła i czasu użytkowania. Może to być spowodowane istnieniem różnicy naprężeń pomiędzy obiema powierzchniami membrany. Nawet wówczas, gdy roztwory wewnętrzny i zewnętrzny mają jednakowy skład potencjał nie jest równy zeru, lecz wykazuje w rzeczywistości pewną wartość tzw. potencjału asymetrii, zależnego od wieku elektrody [1].



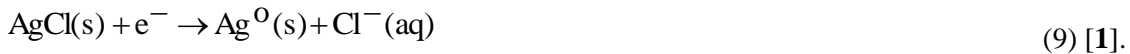
Rys. 2. Schemat elektrody szklanej [1].

Najczęściej pomiary pH wykonuje się obecnie przy użyciu kombinowanej elektrody szklanej, w której elektroda wskaźnikowa (szklana) i odniesienia znajdują się w jednej obudowie [1].

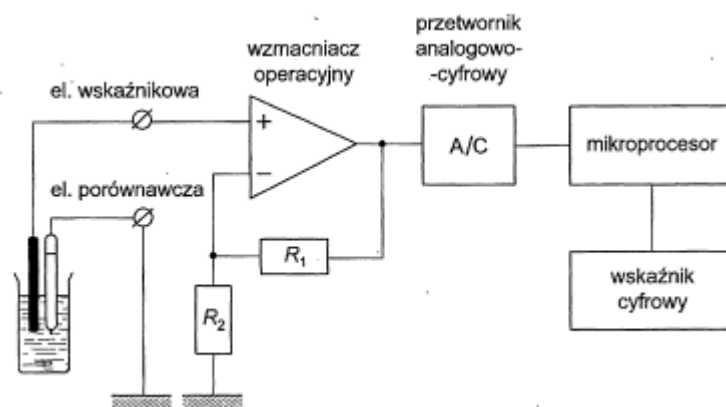


Rys. 3. Schemat kombinowanej elektrody szklanej [1].

Jako elektrody porównawczej używa się zwykle elektrody chlorosrebrowej: metalicznego srebra w formie drutu lub płytki pokrytego warstwą chlorku srebra AgCl w formie stałej i zanurzonego w nasyconym roztworze chlorku potasu. Potencjał standardowy tej elektrody w temperaturze 25°C wynosi + 0.22 V. Reakcja ogniwa to:

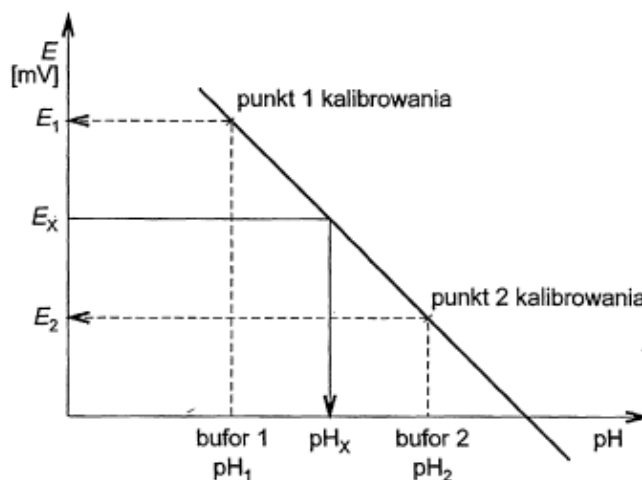


Aparatura pomiarowa poza ogniwem musi zawierać miernik pozwalający określić wielkość siły elektromotorycznej ogniwa. Aby spełnione było równanie Nernsta przez ogniwo nie może płynąć prąd. Pomiar możemy prowadzić kompensując siłę elektromotoryczną badanego ogniwa wyznaczonym napięciem przyłożonym z zewnętrznego źródła prądu. Jest to metoda kompensacyjna Poggendorffa. Jednak najpopularniejszymi obecnie miernikami są elektroniczne woltometry: pH-metry lub jonometry (pX-metry). Zawierają one wzmacniacz sygnału mierzonego napięcia, który przekłada sygnał na zapis cyfrowy ewentualnie wychylenie wskazówki miernika lub wydruk. Współczesne pH-metry są konstruowane z użyciem układów scalonych i umożliwiają pomiar przy prądzie płynącym przez ogniwo mniejszym od 10^{-12} A [4].



Rys. 4. Schemat pH-metru [4].

Aby otrzymać wartość pH dla badanego roztworu należy przed pomiarem wyskalować pH-metr za pomocą dwóch roztworów buforowych o znanym pH. Zależność SEM ogniwa od pH jest linią prostą, a kalibracja ma na celu ustalenie jej nachylenia.



Rys. 5. Kalibrowanie pH-metru [4].

Aby osiągnąć odpowiednią precyzję pomiaru należy stosować do kalibracji roztwory buforowe o dokładnie określonym pH, możliwie zbliżonym do pH roztworu badanego. Trzeba również zwrócić uwagę na temperaturę pomiaru, gdyż ma ona wpływ na nachylenie krzywej kalibracji [4].

CEMENT GLINOWO-WAPNIOWY I PROCES JEGO HYDRATACJI

Cement glinowy zalicza się do specjalnego typu cementów, które znajdują zastosowanie, poza budownictwem, przede wszystkim do produkcji nieformowanych materiałów ogniotrwałych. Znacznie różni się on pod względem chemicznym od powszechnie stosowanego w budownictwie cementu portlandzkiego. Konsekwencją tego są różne właściwości tych dwóch spoiw hydraulicznych.

Cement portlandzki składa się głównie z CaO i SiO₂, które występują w formie krzemianów wapnia:

- alit – krzemian trójwapniowy - C₃S - 3CaO·SiO₂,
- belit – krzemian dwuwapniowy - C₂S - 2CaO·SiO₂.

W reakcji z wodą fazy te tworzą hydratyzacje krzemianowo-wapniowe (faza C-S-H) i krystaliczny wodorotlenek wapnia. Innymi składnikami cementu portlandzkiego są:

- brownmillerit - C₄AF - 4CaO·Al₂O₃·Fe₂O₃
- glinian trójwapniowy - C₃A - 3CaO·Al₂O₃

Z kolei głównymi składnikami tlenkowymi cementów glinowych jest Al₂O₃ i CaO, które tworzą **gliniany wapnia**. Głównym składnikiem fazowym cementu glinowego jest **monoglinian wapniowy** CA, lecz należy zaznaczyć, że gatunki cementu glinowego, w którego skład wchodzi około 36-42% Al₂O₃ zawierają ponadto znaczne ilości gelenitu (C₂AS). Z kolei cementy o najwyższej zawartości Al₂O₃ mogą zawierać dodatkowo takie składniki fazowe jak CA₂, CA₆, C₁₂A₇ i α-Al₂O₃.

Tabela 1 przedstawia podstawowe własności faz wchodzących w skład cementu glinowego. W największej ilości występuje w nim glinian jednowapniowy, CA, który charakteryzuje się wysoką temperaturą topnienia (1602°C) oraz wykazuje największą wytrzymałość mechaniczną spośród wymienionych faz, osiąganą w relatywnie krótkim czasie potrzebnym na związanie betonu.

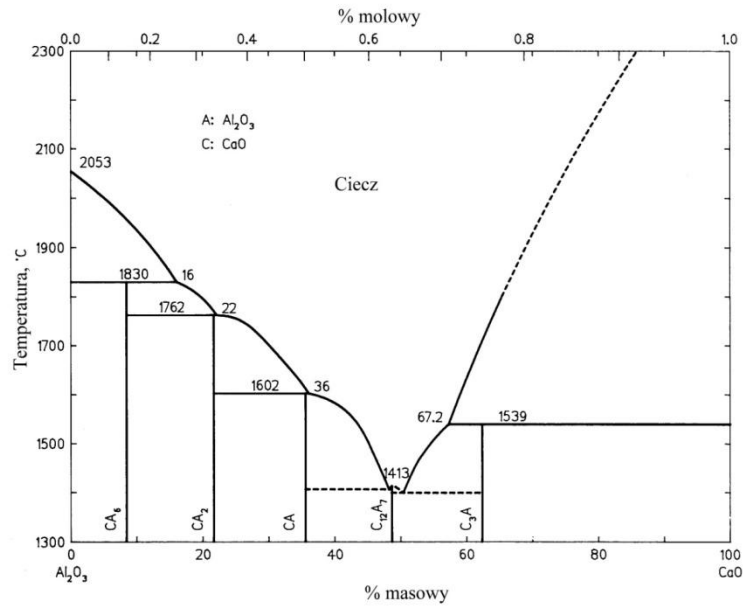
Kolejną fazą występującą w znacznych ilościach w cementach glinowych jest **dwuglinian wapniowy**, CA₂, który jest bardziej ogniotrwały niż CA. Charakteryzuje się on powolną hydratacją, przyspieszoną

w podwyższonych temperaturach. Hydratacja CA przebiega szybciej w obecności CA₂. Reakcja odwrotna ma inny charakter, a mianowicie hydratacja CA₂ może zostać spowolniona przez obecność CA. Wytrzymałość CA₂ po trzech dniach hydratacji porównywalna jest do wytrzymałości czystego uwodnionego CA. Oprócz faz CA i CA₂ w cementach obecny jest również siedmioglinian dwunastowapniowy, C₁₂A₇, który szybko hydratyzuje i posiada relatywnie niską temperaturę topnienia. Warto wspomnieć również o takich fazach jak C₂S oraz C₄AF występujących w cemencie portlandzkim oraz w cementach wysoko glinowych niższej jakości bogatych w tlenki żelaza. C₄AF tworzy mieszaniny hydratów glinianu wapnia i żelazianu wapniowego. Innym niepożądanym składnikiem jest C₂AS, który wykazuje niewielką tendencję do hydratacji, obniża ogniotrwałość i własności wysokotemperaturowe. CA₆ jest jedynym glinianem wapnia niemalże nie hydratującym, występującym często w czystych cementach. Uważa się, iż CA₆ tworzy się z CA₂.

Tabela 1. Charakterystyka faz cementu glinowego.

Faza	Zawartość składnika [% masowy]				Temperatura topnienia [°C]	Gęstość [g/cm ³]
	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂		
CaO	99,8				2570-2625	3,25/3,38
C ₁₂ A ₇	48,6	51,4			1392-1413	2,69
CA	35,4	64,6			1602 (inkongruentnie)	2,98
CA ₂	21,7	78,3			1750-1765 (inkongruentnie)	2,91
C ₂ S	65,1			34,9	2130	3,27
C ₄ AF	46,2	20,9	32,9		1415	3,77
C ₂ AS	40,9	37,2		21,9	1593	3,04
CA ₆	8,4	91,6			1830 (inkongruentnie)	3,38
α-Al ₂ O ₃		99,8			2020-2051	3,98

UWAGA: C=CaO, S=SiO₂, A=Al₂O₃, H=H₂O, F=Fe₂O₃



Rys. 6. Układ dwuskładnikowy CaO-Al₂O₃.

Na **mechanizm hydratacji** glinianów wapnia składa się proces rozpuszczania, gdzie bezwodne fazy cementu glinowego rozpuszczają się a następnie w postaci hydratów (związki chemiczne z układu CaO-Al₂O₃-H₂O typu faz CAH₁₀, C₂AH₈, C₄AH₁₉, C₃AH₆) [7] wytrącają z roztworu. Wyróżnić można więc trzy zasadnicze fazy procesu hydratacji:

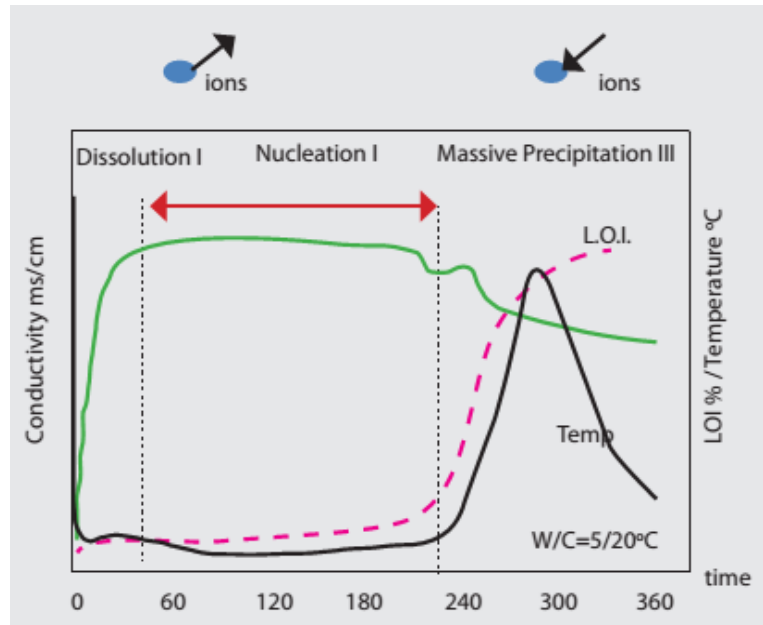
- I. rozpuszczanie,**
- II. nukleacja,**
- III. wytrącanie.**

Proces uwadniania się jest inicjowany przez hydroksylację powierzchni cementu. W kolejnym etapie ma miejsce rozpuszczanie się cementu w wodzie i uwalnianie jonów wapnia i glinu do roztworu. W momencie gdy koncentracja jonów przekroczy poziom rozpuszczalności hydratów C₂AH₈ i AH₃ tworzy się niewielka ilość żelu hydratów. Rozpuszczanie jest kontynuowane przy równoczesnym wzroście stężenia jonów wapnia oraz glinu w wodzie aż do momentu, gdy osiągnięty zostanie poziom nasycenia. Powstają wówczas w dużej ilości zarodki kryształów – faza nukleacji. Masowo zaczynają wytrącać się hydraty, co prowadzi do spadku koncentracji jonów. Jest to proces dynamiczny, który prowadzi do rozpuszczenia reszty bezwodnego cementu. W sensie fizycznym mamy do czynienia ze wzrostem uwodnionych kryształów, które zazębiają się i wiążą ze sobą, co prowadzi w efekcie do powstania monolitu w skali makro. Siłą napędową jest niższa rozpuszczalność hydratów w wodzie niż bezwodnego glinianu wapniowego. Temperatura otoczenia znacznie wpływa na hydraty, gdyż ich rozpuszczalność bardzo zmienia się wraz ze zmianą temperatury. Hydratacja jest procesem związanym z przejściem jonów do roztworu. Można to potwierdzić stosując pomiary konduktometryczne. W tym celu próbkę cementu umieszcza się w wodzie i poddaje badaniom na przewodność jonową. Jej wartość wzrasta w miarę zwiększania się ilości jonów w jednostce objętości.

W badaniu przewodności jonowej mogą wystąpić trzy stadia:

1. Szybki wzrost przewodności, związany z gwałtownym wzrostem ilości jonów Ca²⁺ oraz [Al(OH)₄]. Ta faza jest egzotermiczna i towarzyszy jej generowanie ciepła. Widoczne jest w jej trakcie powolne osadzanie się pierwotnych hydratów w formie żelu.
2. Stan nasycenia - płaska krzywa, gdzie tworzą się zarodki kryształów.

3. Gwałtowny spadek przewodności. Związane jest to z formowaniem się hydratów, ich masowe wydzielanie się powoduje obniżenie przewodności. Ten stan jest silnie egzotermiczny.



Rys. 7. Stadia procesu hydratacji [źródło: www.pieceprzemyslowe.com.pl].

3. WYKONANIE ĆWICZENIA

Surowce: cement glinowy, woda, woda destylowana, nano- i mikrodotatki: nanotlenek SiO_2 , mikrokrzemionka.

Sprzęt: waga laboratoryjna, szklane naczynia laboratoryjne, szpatułki, pH-metr.

I. Przygotowanie pH-metru do badań:

1. Umieścić elektrodę oraz czujnik temperatury na stojaku a następnie podłączyć je do pH-metru.
2. Włączyć pH-metr a następnie elektrodę i czujnik temperatury umieścić w zlewce z wodą destylowaną.
3. Odczytać wynik pH dla wody destylowanej.

II. Przygotowanie trzech zawiesin:

1 – ODNIESIENIA – 5g CEMENTU + 25g WODY

2 – Z MIKROKRZEMIONKĄ – 5g CEMENTU + 2g MIKROKRZEMIONKI + 35g WODY

3 – Z NANO TLENKIEM SiO_2 – 5g CEMENTU + 2g NANO- SiO_2 + 35g WODY

1. Do sporządzenia zawiesiny odniesienia odważyć 5g cementu glinowego oraz 25g wody. W celu przygotowania dwóch pozostałych zawiesin odważyć po 5g cementu glinowego, 2g mikrokrzemionki lub nano-SiO₂ oraz 35g wody.
2. Dokładnie wymieszać składniki suche a następnie dodać wodę i ponownie wymieszać.
3. Sporządzone zawiesiny niezwłocznie poddać badaniu pH.

III. Pomiar pH zawiesin:

1. Przed pomiarem pH zawiesinę intensywnie wymieszać, a następnie umieścić w niej czujnik temperatury oraz elektrodę.
2. Odczekać chwilę a następnie odczytać wynik pH.
3. Po każdym pomiarze należy opłukać elektrodę oraz czujnik temperatury wodą destylowaną z tryskawki a następnie umieścić je w zlewce z wodą destylowaną.

Odczyt pH dla wszystkich zawiesin wykonywać po upływie takich samych okresów czasu.

LITERATURA

- [1] Pomiar pH metodą potencjometryczną - materiały do zajęć laboratoryjnych przedmiotu Chemia fizyczna dla studentów WIMiC, AGH,
<http://home.agh.edu.pl/~dabek/html/instrukcje.html>, dostęp z dnia: 27.01.2015.
- [2] Pomiary pH, B. Modrzejewski, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 1971.
- [3] http://zasoby1.open.agh.edu.pl/dydaktyka/chemia/a_e_chemia/6_chemia_roztworow/05_06_03.htm, dostęp z dnia: 27.01.2015.
- [4] Metody instrumentalne w analizie chemicznej, W. Szczepaniak, PWN, Warszawa 1996.
- [5] Potencjały równowagowe elektrod – siła elektromotoryczna ogniw,
<http://www.chfie.agh.edu.pl/cf/16.pdf>, dostęp z dnia: 27.01.2015.
- [6] Instrumentalne metody analizy chemicznej, W. Kubiak, J. Gołaś, Wydawnictwo naukowe AKAPIT, Kraków 2005.
- [7] **W. Kurdowski, „Chemia cementu i betonu”, Wydawnictwo POLSKI CEMENT, Wydawnictwo Naukowe PWN oraz inne źródła.**