



Практическое
описание
методов
измерения рН

Справочник по измерению рН: теория и практика лабораторных измерений

METTLER TOLEDO

Оглавление

1. Вводная часть	5
1.1. Кислотный или щелочной?	5
1.2. Зачем измерять pH?	6
1.3. Средства измерения pH	7
a) pH-электрод	9
b) электроды сравнения	10
c) комбинированные электроды	11
1.4. Правильное измерение pH	11
a) подготовка образца	11
b) калибровка	12
c) pH-электрод	14
d) ожидаемая точность измерения	14
Пошаговая инструкция по измерению pH	14
Подготовка	15
Калибровка	15
Измерение	16
2. Выбор электрода и обращение с ним	17
2.1. Различные виды мембран	17
a) керамические мембраны	17
b) подвижные мембраны	18
c) открытые мембраны	19
2.2. Системы сравнения и электролиты	20
2.3. Типы мембранного стекла и формы мембран	22
2.4. pH-электроды для конкретных задач	24
Лёгкие образцы	24
Загрязнённые образцы	24
Эмульсии	24
Полутвёрдые или твёрдые образцы	25
Плоские образцы и очень маленькие образцы	25
Маленькие образцы и неудобные контейнеры для образцов	25
InLab®Power (Pro)	26
2.5. Уход за электродами	26
2.6. Хранение электродов	26
Краткосрочное хранение	26
Долгосрочное хранение	26
Температурные сенсоры	27
2.7. Очистка электрода	27
Засорение сульфидом серебра (Ag_2S)	27
Засорение хлоридом серебра (AgCl)	27

Засорение протеинами	27
Другие типы засорения мембран	27
2.8. Регенерация и срок службы электрода	27
2.9. Дополнительная информация	28
3. Устранение неисправностей при измерениях pH	29
3.1. Проверка измерителя и кабеля	29
3.2. Проверка температуры образца и применения	30
3.3. Проверка буферных растворов и калибровка	30
Некоторые советы по использованию буферных растворов	31
3.4. Проверка электрода	32
4. Общая теория pH	35
4.1. Определение значения pH	35
4.2. Корреляция концентрации и активности	35
4.3. Буферные растворы	37
Буферная ёмкость (β)	38
Показатель разбавления (ΔpH)	39
Температурный эффект ($\Delta\text{pH}/\Delta\text{T}$)	39
4.4. Измерительная цепь в сборке измерения pH	39
pH-электрод	41
Электрод сравнения	41
4.5. Калибровка/ настройка сборки для измерения pH	44
4.6. Влияние температуры на измерения pH	45
Температурная зависимость электрода	45
Угловой коэффициент	45
Точка пересечения изотерм	45
Дальнейшие температурные феномены	46
Температурная зависимость измеряемого образца	46
4.7. Измерение pH сложных растворов	48
Щелочная погрешность	48
Кислотная погрешность	48
Реакции с калибровочным электролитом	48
Органические среды	49
5. Приложения	51
5.1. Температурные таблицы для буферных растворов METTLER TOLEDO	51

Целью данного руководства является предоставление пользователю ясного и практического описания измерений значения pH в лабораторных условиях. Приведено множество полезных советов. Все описания измерений подкреплены теоретическими основами измерений кислотности и щёлочности. Уделено много внимания различным видам существующих pH-электродов и критериям выбора правильного электрода для данного образца.

1. Вводная часть

1.1. Кислотный или щелочной?

Почему мы считаем такую повседневную жидкость, как уксус, кислой? Причина в том, что уксус содержит избыток ионов гидроксония (H_3O^+), и этот избыток ионов гидроксония в растворе делает его кислым. Избыток гидроксильных ионов (OH^-) делает вещество основным (щелочным). В чистой воде все ионы гидроксония нейтрализуются гидроксильными ионами, и такой раствор имеет то, что мы называем нейтральным значением pH.

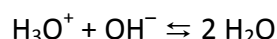


Рис. 1. Реакция кислотной и основной форм воды.

Если молекулы вещества испускают ионы водорода или протоны путём диссоциации, мы называем это вещество кислотой, а раствор становится кислотным. Некоторые из наиболее известных кислот – это соляная, серная и уксусная кислоты. Диссоциация уксусной кислоты показана ниже:

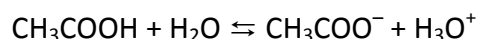


Рис. 2. Реакция диссоциации уксусной кислоты.

Не каждая кислота одинаково сильна. Насколько кислотно вещество, определяется общим числом водородных ионов в растворе. Значение pH тогда описывается как отрицательный логарифм концентрации ионов водорода. (точнее, оно определяется активностью ионов водорода; см. главу 4.2, чтобы получить больше информации по активности ионов водорода.)

$$\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}_3\text{O}^+]$$

Рис. 3. Формула для вычисления значения pH по концентрации ионов гидроксония.

Количественное отличие между кислотными и щелочными веществами можно определить, выполняя измерения значения pH. Примеры значений pH некоторых веществ и химикатов приведены на рис. 4:

Продукты питания и домашнего обихода

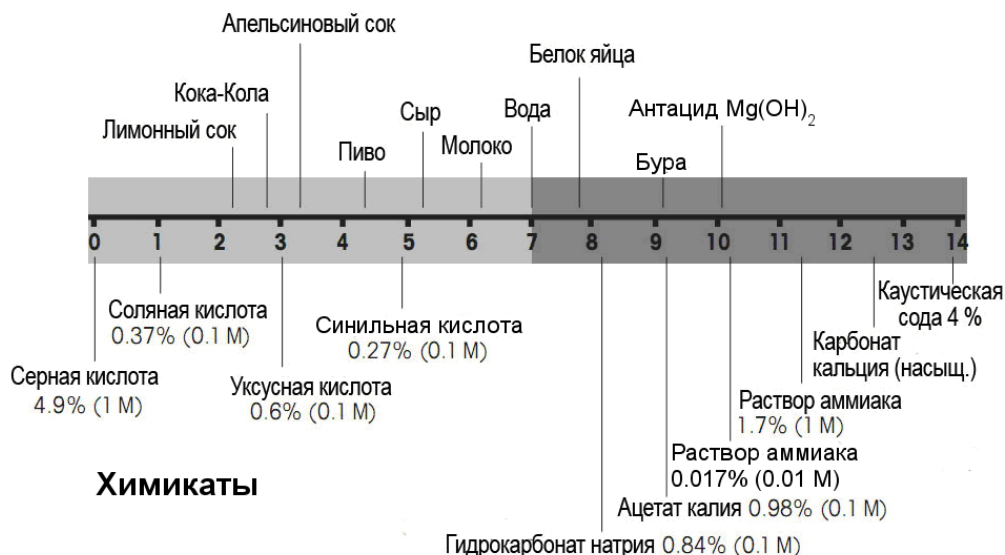


Рис. 4. Значения pH некоторых веществ и химикатов.

Щелочная часть шкалы находится между pH 7 и 14. В этом диапазоне шкалы присутствуют в избытке гидроксильные или OH^- -ионы. Растворы с этими значениями pH создаются путём растворения оснований в водной среде. Основание диссоциирует с высвобождением гидроксильных ионов, что делает раствор щелочным. Некоторые из наиболее известных оснований – это гидроксид натрия, аммиак и сода.

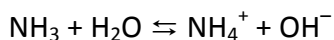


Рис. 5. Реакция аммиака с водой.

Полная шкала значений pH в водных растворах включает и кислотный, и щелочной диапазоны. Значения могут варьироваться от 0 до 14, где значения pH от 0 до 7 называются кислотными, а значения pH от 7 до 14 называются щелочными. Значение pH, равное 7, является нейтральным.

1.2. Зачем измерять pH?

Мы измеряем pH по различным причинам, например:

Чтобы производить продукцию с предписанными свойствами – во время производства важно контролировать pH, чтобы конечный продукт соответствовал желаемым характеристикам. pH может коренным образом изменить свойства конечного продукта, такие как внешний вид или вкус.

Чтобы снизить себестоимость – эта причина связана с предыдущей. Если выход определённого производственного процесса выше при некотором значении pH, то, следовательно, себестоимость продукта при этом pH ниже.

Чтобы избежать нанесения вреда людям, оборудованию и окружающей среде – некоторые вещества могут быть вредными при определённых значениях pH. Необходимо не допустить попадания этих веществ в окружающую среду, где они могут повредить людям или испортить оборудование. Чтобы определить, опасно ли такое вещество, необходимо измерить значение его pH.

Чтобы выполнить регулирующие требования – как было показано выше, некоторые вещества могут быть опасными. Правительства вводят регулирующие требования, чтобы защитить население от любого вреда, вызванного опасными материалами.

Чтобы защитить оборудование – производственное оборудование, входящее в контакт с реагентами во время производственного процесса, может корродировать, если значение pH не находится в определённых пределах. Коррозия сокращает срок службы производственной линии; таким образом, контроль значений pH важен для защиты производственной линии от излишних повреждений.

Для научных исследований. Значение pH является также важным параметром для исследовательских целей – например, изучения биохимических процессов.

Эти примеры описывают важность pH в широком диапазоне применений, демонстрируя, почему его так часто определяют.

1.3. Средства измерения pH

Чтобы измерять pH, требуется средство измерения, чувствительное к ионам водорода, которые определяют значение pH. Принцип измерения состоит в наблюдении реакции между сенсором со стеклянной мембраной, чувствительной к ионам водорода, и раствором образца. Тем не менее, наблюдаемый потенциал одного pH-чувствительного электрода не обеспечивает достаточно информации, поэтому необходим ещё один сенсор – электрод сравнения. Он обеспечивает калибровочный сигнал или потенциал для pH-сенсора. Необходимо использовать разницу потенциалов обоих электродов вместе, чтобы определить значение pH измеряемого образца.

Отклик pH-чувствительного электрода зависит от концентрации ионов H^+ и, таким образом, даёт сигнал, определённый тем, насколько кислотным или щелочным является раствор.

Электрод сравнения, с другой стороны, не реагирует на концентрацию ионов H^+ в растворе образца и всегда производит один и тот же постоянный потенциал, относительно которого измеряется потенциал pH-сенсора.

Потенциал между двумя электродами – это мера ионов водорода в растворе, которая, по определению, даёт pH значение раствора. Этот потенциал является линейной функцией концентрации ионов водорода в растворе, что позволяет проводить количественные измерения. Формула этой функции дана ниже, на рисунке 6:

$$E = E_0 + 2.3 \frac{RT}{nF} \log_{10}[H_3O^+]$$

E = измеренный потенциал;

E_0 = стандартный электродный потенциал;

R = универсальная газовая постоянная;

T = температура (в градусах Кельвина);

n = заряд иона;

F = постоянная Фарадея.

Рис. 6. Соотношение между количеством кислоты в растворе и потенциалом на выходе pH-электрода.

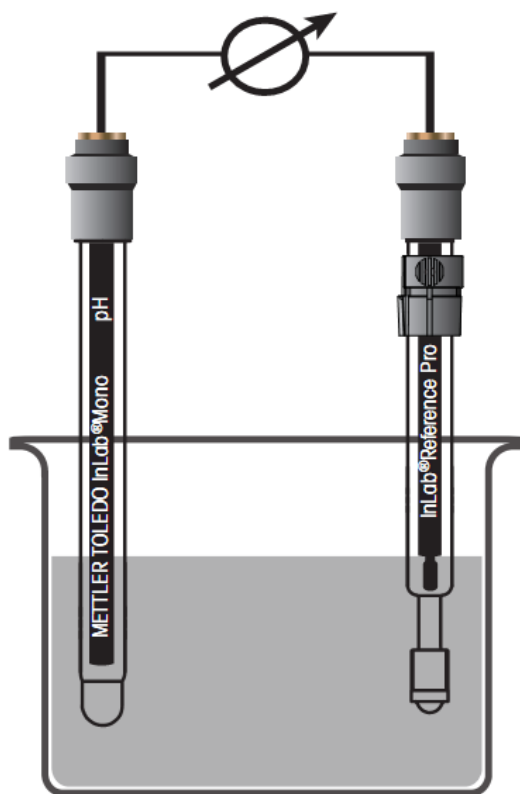


Рис. 7. Измерение значения pH с помощью pH-электрода и электрода сравнения.

На рис. 7 показана конструкция для измерения pH с двумя отдельными сенсорами, электродом сравнения и pH-чувствительным. Сейчас обычно применяется объединение двух отдельных сенсоров в один электрод; такая комбинация электрода сравнения и pH-электрода называется комбинированным pH-электродом.

Каждый из этих трёх электродов отличается от остальных и имеет свои важные черты и свойства.

а) pH-электрод

pH-электрод — это та часть, которая фактически чувствительна к pH раствора. Он состоит из стеклянного стержня с тонкой стеклянной мембраной на конце, чувствительной к H^+ -ионам. Наружная сторона этого мембранного стекла формирует гелевый слой, когда мембрана входит в контакт с водным раствором. Подобный гелевый слой также формируется на внутренней поверхности мембранного стекла, так как электрод также наполнен водным раствором электролита. Пример этого гелевого слоя показан на рисунке ниже:

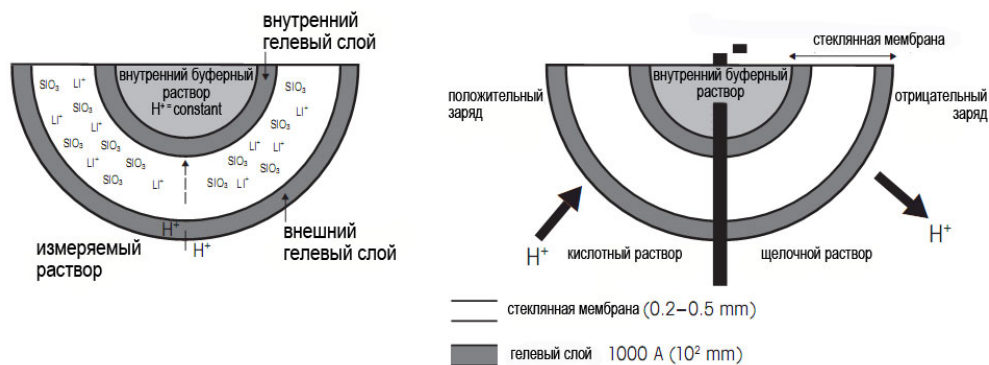


Рис. 8. Поперечное сечение стеклянной мембраны.

H^+ -ионы в гелевом слое и вокруг него могут диффундировать как внутрь слоя, так и из него в зависимости от значения pH и, следовательно, от концентрации H^+ -ионов в измеряемом растворе. Если раствор щелочной, H^+ -ионы диффундируют из слоя и на наружной стороне мембраны устанавливается отрицательный заряд. Поскольку стеклянный электрод имеет внутренний буферный раствор с постоянным значением pH, потенциал на внутренней поверхности мембраны остаётся постоянным в течение измерения. Таким образом, потенциал pH-электрода есть разница между внутренним и внешним зарядом мембраны. Изображение стандартного pH электрода показано на рис.9.

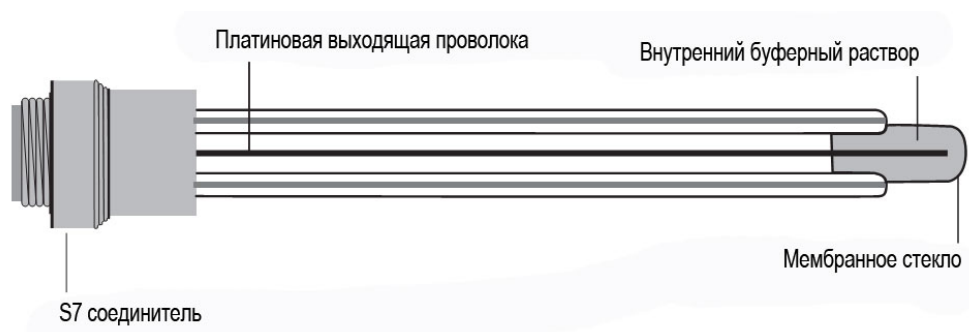


Рис. 9. pH-электрод с pH-чувствительной мембраной.

б) электроды сравнения

Цель электрода сравнения – обеспечить определённый стабильный потенциал, относительно которого измеряется потенциал рН сенсора. Для этого электрод сравнения должен быть сделан из стекла, нечувствительного к H^+ -ионам в растворе. Он также должен быть открыт для среды образца, в которую он погружён. Чтобы достигнуть этого, в стержне электрода сравнения сделано отверстие или мембрана, через которую внутренний раствор или электролит сравнения может вытекать в образец. Электрод сравнения и рН-получайка должны находиться в одном и том же растворе для правильных измерений. Схема типичного электрода сравнения приведена ниже:

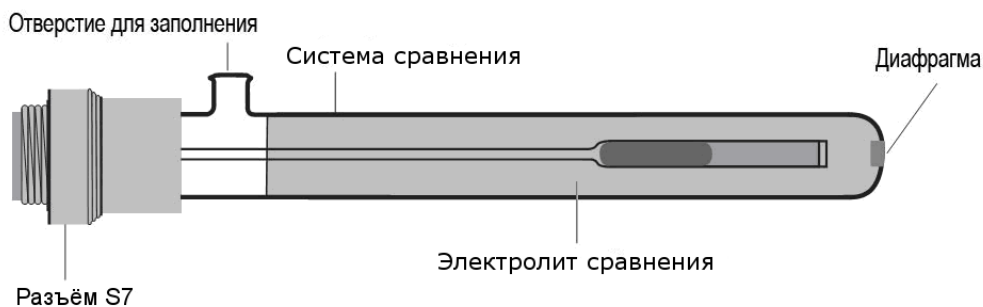


Рис. 10. Электрод сравнения с электролитом, элементом сравнения и мембраной.

Конструкция электрода такова, что внутренний элемент сравнения погружён в определённый буферный раствор и непрямо контактирует с раствором образца через мембрану. Эта контактная цепь обеспечивает стабильный потенциал.

Существуют несколько систем сравнения, но в настоящее время используется почти исключительно хлорсеребряный электрод. Потенциал такой системы сравнения определяется электролитом и собственно хлорсеребряным электродом. Важно, что электролит сравнения имеет высокую концентрацию ионов, что приводит к низкому электрическому сопротивлению (см. главу 4.4).

Поскольку электролит вытекает в раствор образца во время измерения, следует предусмотреть возможность реакций между электролитом сравнения и раствором образца, так как это может повлиять на электрод и измерение (см. главу 2.2).

с) комбинированные электроды

Комбинированные электроды (рис. 11) намного более просты в обращении, чем два отдельных электрода, и очень часто используются в настоящее время. В комбинированном электроде рН-чувствительный стеклянный электрод концентрически окружён электродом сравнения, наполненным электролитом.

Сами по себе части комбинированного электрода имеют те же свойства, что и отдельные электроды. Единственное их отличие в том, что они скомбинированы в один электрод для простоты использования. Использование отдельных рН-электродов и электродов сравнения целесообразно только в том случае, если ожидаемые сроки службы двух компонентов комбинированного электрода будут сильно отличаться.

Чтобы ещё больше упростить измерения рН, можно поместить в ту же конструкцию, что и рН-сенсор и элемент сравнения, температурный датчик. Это позволяет проводить измерения с температурной компенсацией. Такие электроды также называются «3-в-1».

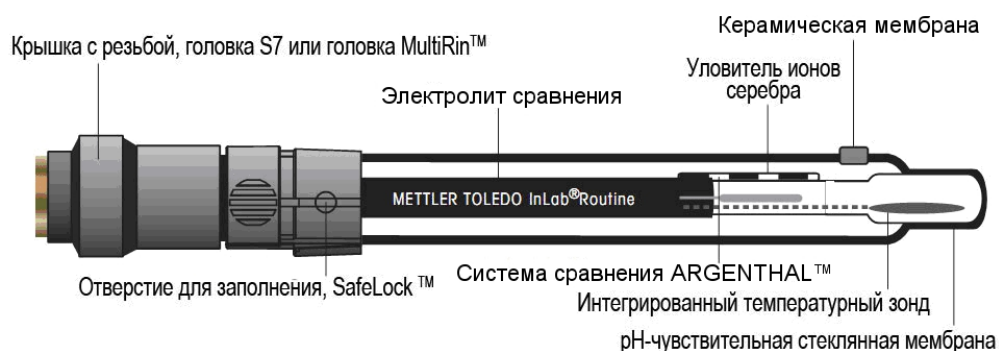


Рис. 11. Стандартный комбинированный рН-электрод со внутренним рН-сенсором и внешним элементом сравнения.

1.4. Правильное измерение рН

Инструменты, используемые для измерения рН, относительно несложны, просты в использовании и обеспечивают надёжные измерения при надлежащем использовании. Ниже обсуждается несколько важных советов, которым необходимо следовать. Затем даётся пошаговая инструкция по получению правильных и точных рН измерений.

а) подготовка образца

При подготовке образца для измерения необходимо принять во внимание определённые правила. Очень важно либо измерять температуру образца, либо поддерживать температуру постоянной при известном значении. Причина в том, что значение рН образца зависит от температуры и рН-электрод даёт температурно зависимые результаты. Эта температурная зависимость не создаёт проблемы, пока температура регистрируется и компенсируется.

Перед началом измерения рН всегда перемешивайте образец, чтобы он был однородным – тогда измеренное значение будет подлинным для

целого образца, а не только для той его части, где расположен электрод. В ячейке должно быть столько образца, чтобы мембрана электрода была полностью погружена в него. Это необходимо для полного контакта между внутренней и внешней частями электрода сравнения, чтобы электролит мог вытекать в образец.

Разумеется, к измерению pH применимы также и основные правила хорошей лабораторной работы, например, использование только подходящей и чистой лабораторной посуды для образцов, снабжённой этикетками.

б) калибровка

pH-электрод следует регулярно калибровать. Рекомендуется делать это по крайней мере один раз в день перед началом измерений. При калибровке определяются угловой коэффициент и смещение.

Теоретический угловой коэффициент и смещение даны в уравнении Нернста:

$$E = E_0 + 2.3 \frac{RT}{nF} \log_{10}[H_3O^+] = E_0 - 2.3 \frac{RT}{nF} pH$$

Угловой коэффициент = $2.3RT/nF$

Смещение должно быть 0 мВ при pH 7.00

Рис. 12. Угловой коэффициент и смещение pH-электрода.

Калибровка необходима для настройки углового коэффициента и смещения электрода по их истинным значениям для данной измерительной системы. Калибровочная кривая затем используется для соотнесения измеренных значений потенциала электрода в мВ со значением pH измеряемого раствора.

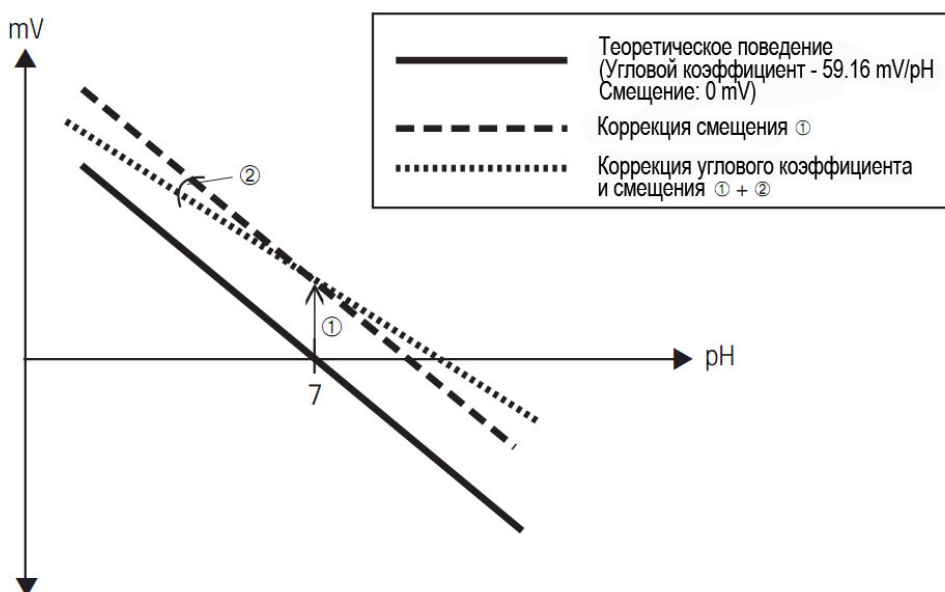


Рис. 13. Корреляция между значением потенциала электрода в mV и значением pH в образце. Показаны кривые для теоретического поведения, поведения с компенсацией смещения и поведением с компенсацией углового коэффициента и смещения.

Поскольку электрод характеризуется своей нулевой точкой и угловым коэффициентом, рекомендуем выполнять калибровку по крайней мере по двум точкам для получения надёжных измерений и лучшей точности. Когда измерения проводятся в широком диапазоне значений pH, рекомендуется проводить калибровку по крайней мере по трём точкам. Большинство pH-метров способны выполнять калибровки по 3 – 5 точкам. Важно отметить, что следует измерять образцы со значением pH только в пределах выбранного района калибровки.

В процессе калибровки большинство pH-метров требуют введения типа буферных растворов, которые будут использоваться. Существует несколько производителей буферных растворов, и спецификации наиболее часто используемых их марок обычно уже находятся в памяти прибора в виде таблиц. Эти таблицы охватывают группы буферных растворов для определённого диапазона температур. Таким образом, можно выбрать сразу целую группу, позволяя принять во внимание температурную зависимость отдельных буферных растворов, используемых для калибровки. Таблицы значений для групп буферных растворов METTLER TOLEDO находятся в Приложении 5.1. Если не используется никакой внешний или внутренний температурный сенсор, убедитесь, что вы калибруете прибор и проводите измерения при одной и той же температуре. В этом случае не забудьте вручную ввести температуру, чтобы прибор сам смог выполнить температурную коррекцию для буферного раствора.

Буферные растворы, используемые для калибровки – это тщательно приготовленные растворы с гарантированным значением и погрешностью величины pH. Для того, чтобы их можно было использовать для калибровки в течение долгого времени после вскрытия упаковки, советуем следовать следующим указаниям:

- Отметьте дату первого использования бутылки с буферным раствором;
- Всё время храните бутылки с буферными растворами плотно закрытыми, используйте отлитый буферный раствор немедленно;
- Никогда не сливайте использованный буферный раствор назад в бутылку и не смешивайте калибровочные стандарты от разных производителей;
- Предотвращайте попадание каких-либо загрязнителей в бутылку с буферным раствором и всегда храните бутылку запечатанной;
- Храните калибровочный стандарт при комнатной температуре;
- Не храните бутылки буферного раствора на прямом солнечном свете;
- Промывайте электроды перед калибровкой и не калибруйте в самой бутылке с буферным раствором;
- Никогда не используйте калибровочный стандарт, если он просрочен или в том случае, если вы подозреваете, что он загрязнён;
- Замените буферный раствор новой бутылкой по истечении срока годности.

Всегда повторяйте калибровку после очистки, технического обслуживания электрода, регенерации или долгосрочного хранения электрода, поскольку все эти факторы имеют влияние на его потенциал.

с) рН-электрод

рН-электроды играют очень важную роль в выполнении правильных определений значения рН, поскольку они ответственны за само измерение рН. Техническое обслуживание электрода, таким образом, очень важно для продления срока службы электрода и получения наилучших результатов.

Если электроды не очищать после использования, они теряют точность и погрешность измерения всей системы повышается. Это проявляется как постоянное снижение углового коэффициента электрода.

Если значение углового коэффициента падает ниже 50 мВ на десятичный знак (85% от изначальной эффективности) или смещение в нулевой точке превосходит ± 30 мВ, интенсивное восстановление может вернуть электрод к удовлетворительному уровню работы, однако для точных измерений рН может понадобиться замена электрода.

Другие факторы – такие, как засорение мембраны, потеря электролита, загрязнение стеклянного шарика или использование неподходящих калибровочных буферных растворов, будут способствовать низким угловым коэффициентам и плохой работе электрода.

Более детальное описание ухода за электродом даётся в главе 2.

Температура измерения также является важным фактором для электродов. Потенциал электрода, измеренный в данном образце, зависит, в частности, от температуры этого образца. Эта известная линейная зависимость может быть скомпенсирована; тем не менее при наличии температурного градиента между электродом и образцом могут возникнуть проблемы. Это заставляет измеренное значение рН дрейфовать до тех пор, пока температура электрода и образца не сравняется; только тогда показание электрода будет стабильным. Если не заметить этой разницы в температуре, может показаться, что значение рН нестабильно или, если нестабильность не замечена, измерение рН будет проведено без достижения равновесия.

d) ожидаемая точность измерения

Точность вашего измерения зависит от различных факторов. Вот лишь некоторые из них: точность буферных растворов, используемых для калибровки, использовалась ли температурная компенсация, использовался ли правильный электрод для определённого образца, дано ли было электроду достаточно времени для достижения равновесия, использовалась ли правильная конечная точка/точка измерения. Если измерения проводятся с большой аккуратностью, можно достигнуть точности ± 0.05 рН.

Пошаговая инструкция по измерению рН

Эта пошаговая инструкция предполагает, что используется комбинированный рН электрод. Если используются отдельные рН-электрод и электрод сравнения, всегда помещайте электроды в один

и тот же раствор во время измерений. Убедитесь в том, что оба электрода подсоединены к рН-метру.

Подготовка

- 1) Выберите рН-электрод, подходящий для вашего образца (см. главу 2).
- 2) Подсоедините электрод и температурный сенсор к рН-метру.

Калибровка

- 3) Включите рН-метр и выберите правильную группу буферных растворов или буферных значений для калибровки.
- 4) Установите измеритель на ручную корректировку температуры, если не подсоединён температурный датчик.
- 5) Выберите правильную температуру для буферных растворов, если не проведена автоматическая температурная коррекция.
- 6) Приготовьте буферные растворы, предназначенные для калибровки, налив достаточное количество растворов в чистые стаканчики.
- 7) Проверьте, чтобы буферные растворы использовались в правильном порядке для калибровки, если только в рН-метре нет автораспознавания буферного раствора (во всех рН-метрах METTLER TOLEDO есть автораспознавание буферного раствора).
- 8) Выньте электрод из держателя и осмотрите, нет ли каких-либо очевидных проблем с электродом. Проверьте, чтобы отверстие для заполнения электролитом было открыто, иначе в электроде может повыситься или понизиться давление, и чтобы электролит медленно вытекал в образец.
- 9) Ополосните электрод дистиллированной или деионизированной водой.
- 10) Возьмите первый буферный раствор, осторожно перемешайте и погрузите в него электрод.
- 11) Нажмите кнопку калибровки (или эквивалентную ей) на рН-метре.
- 12) Подождите, пока показание не станет стабильным. Приборы METTLER TOLEDO имеют алгоритмы автоматического поиска конечной точки, что автоматически останавливает измерение, как только значение станет стабильным.
- 13) Выньте электрод из буферного раствора и ополосните его водой.
- 14) Возьмите второй буферный раствор, осторожно перемешайте и погрузите электрод.
- 15) Нажмите кнопку калибровки (или эквивалентную ей) на рН-метре.
- 16) Подождите, пока измерение не достигнет конечной точки.
- 17) Выньте электрод из буферного раствора и ополосните его.
- 18) Для третьей калибровочной точки повторите шаги 8–11. Если калибровка завершена, закончите калибровочную процедуру, нажав соответствующую кнопку на рН-метре.
- 19) Выньте электрод из буферного раствора, ополосните и храните его в держателе.
- 20) Проанализируйте результаты калибровки.
- 21) Сохраните результаты, если они приемлемы.

Измерение

- 1) Налейте достаточное количество раствора образца в измерительный стаканчик так, чтобы уровень образца был выше мембраны электрода.
- 2) Проверьте, что температура образца либо известна, либо измеряется во время определения pH внутренним или внешним температурным сенсором.
- 3) Осторожно перемешайте образец и опустите pH электрод в раствор.
- 4) Если температуры образца и электрода сильно отличаются, прежде чем снимать показания pH, дождитесь, чтобы дрейф измерения, вызванный температурным градиентом, прекратился.
- 5) Нажмите кнопку «Измерение» на pH-метре и ждите, пока не будет достигнута стабильная конечная точка.
- 6) Выньте электрод из раствора и ополосните дистиллированной или деионизированной водой.
- 7) В случае нескольких образцов повторите шаги 1–6, пока не будут измерены все образцы.
- 8) После измерения ополосните электрод дистиллированной или деионизированной водой и храните его в увлажняющем колпачке, наполненном электролитом.

2. Выбор электрода и обращение с ним

Для оптимальных измерений pH сначала должен быть выбран правильный электрод. Наиболее важными критериями образца являются: химический состав, гомогенность, температура, диапазон pH и размер контейнера (ограничения по длине и ширине). Выбор становится особенно важным для неводных, богатых протеинами, вязких образцов и образцов с низкой проводимостью, где стеклянные электроды общего назначения подвержены различным источникам ошибки. Время отклика и точность электрода также зависят от многих факторов. Измерения при крайних значениях pH и температуры, или при низкой проводимости могут занять больше времени, чем измерения водных растворов при комнатной температуре и нейтральном pH.

В этой главе обсуждаются главным образом комбинированные электроды.

2.1. Различные виды мембран

а) керамические мембраны

Отверстие для поддержания контакта с образцом, имеющееся в калибровочной части pH-электрода, может иметь различную форму. Эти формы изменялись со временем из-за различных требований, предъявляемых к электродам при измерении значения pH разных образцов. «Стандартная» (также известная как керамическая) мембрана – самая простая. Она состоит из пористого фрагмента керамики, впаянного в стеклянный стержень электрода. Этот пористый керамический материал позволяет электролиту медленно вытекать из электрода, но препятствует его свободному вытеканию. Этот вид мембраны очень удобен для стандартных измерений в водных растворах. METTLER TOLEDO InLab® RoutinePro – пример такого электрода. Схематический рисунок принципа действия этой мембраны показан ниже на рис. 14.

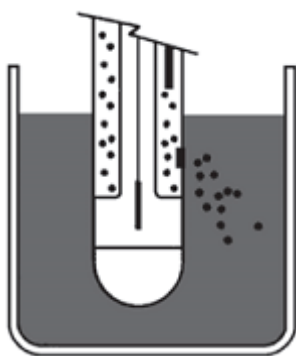


Рис. 14. Электрод с керамической мембраной.

Несмотря на то, что эта мембрана является, возможно, наиболее широко используемой благодаря своей простоте использования с водными растворами, она имеет один главный недостаток. Из-за пористой структуры мембраны образцы относительно легко засоряют её, особенно в том случае, если образец вязкий или представляет собой суспензию.

Иногда следует быть осторожным и с некоторыми водными образцами, например, с высокой концентрацией протеинов, так как при контакте с электролитом сравнения, которым часто является раствор KCl, протеины могут осаждаться внутри пористой мембраны. В результате этой реакции пористая структура наполняется остатками протеинов, засоряющими мембрану и делающими электрод бесполезным. Невозможность вытекания электролита приводит к невозможности измерений, так как потенциал сравнения больше не является стабильным.

Та же самая проблема может появиться в том случае, если внутренний электролит вступает в реакцию с измеряемым раствором, и они соприкасаются в мембране, что может привести к образованию осадка, который засоряет мембрану. Например, если электролит KCl, насыщенный AgCl, используется с образцами, содержащими сульфиды, ионы серебра и сульфид-ионы вступают в реакцию с образованием Ag_2S , который затем засоряет керамическую мембрану.

b) подвижные мембраны

Керамическая мембрана имеет свои ограничения и неудобна для более сложных образцов, поэтому были разработаны несколько других типов мембран для облегчения измерения этих образцов. Проблемы, которые возникают в керамической мембране с вязкими образцами или суспензиями, могут быть решены с помощью более крупной мембраны, которая не так легко засоряется и которую можно легко очистить.

Одной из таких мембран является подвижная мембрана. Она состоит из электродного стержня со шлифованной частью, по которой передвигается «рукав» из пластмассы или шлифованного стекла; под ним, в свою очередь, находится отверстие для вытекания электролита. «Рукав» можно более или менее плотно надевать на шлифованную часть электрода для регулирования потока электролита из элемента сравнения. Схема мембраны со шлифом приведена на рис. 15. Среди продукции METTLER TOLEDO электродом с подвижной мембраной является, например, **InLab® Science**.

Преимущество подвижной мембраны в том, что электролит может вытекать сквозь неё быстрее, чем из керамической, что является преимуществом для некоторых образцов, таких, как среды с недостатком ионов. Чистка этой мембраны также очень легка, так как «рукав» можно полностью поднять и удалить все загрязнения деионизированной водой или фильтровальной бумагой (не прикасайтесь к pH-мембране!). Более сильный поток электролита делает мембрану до некоторой степени «самоочищающейся».

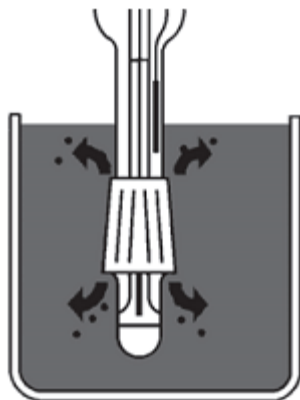


Рис. 15. Электрод с подвижной мембраной.

Главное применение этой мембраны – в тех областях, где для точных измерений необходимы быстрый поток электролита и устойчивость мембраны к засорению.

Быстрый поток ионов особенно полезен в средах, имеющих низкую концентрацию ионов (несколько ммоль/л или ниже). Эти среды имеют очень низкую проводимость, что, в свою очередь, вызывает повышенное сопротивление на мембране и ведёт к затруднённому контакту между электролитом и измеряемым раствором, приводя к нестабильному сигналу. Тем не менее, эту проблему решают путём использования круглой стеклянной мембраны, что создаёт оптимальный контакт между электролитом и измеряемым раствором. Проведения измерений в бедных ионами средах также затруднены; этот пример будет обсуждаться позднее в этой главе.

Легкость очистки мембраны, и её повышенная устойчивость к засорению приходится кстати при работе с очень вязкими образцами (растительное масло), суспензиями и эмульсиями (молоко). Электрод может работать без чистки дольше, а сам процесс чистки менее трудоёмок. Большая площадь контакта мембраны также является преимуществом для маслянистых образцов, поскольку это решает проблему низкой концентрации ионов, обычно возникающую с образцами масел.

с) открытые мембраны

Третий тип мембраны – открытая. Электрод сравнения с открытой мембраной полностью открыт для взаимодействия с окружающей средой и имеет полный контакт между электролитом и раствором образца, что возможно только с твёрдополимерным электролитом. Схема открытой мембраны приведена ниже.

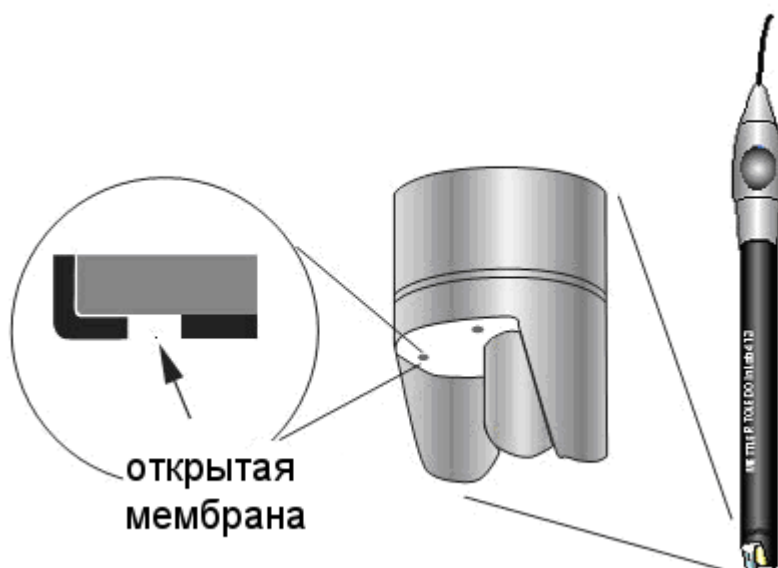


Рис. 16. Пример электрода с открытой мембраной.

Огромное преимущество этой мембраны состоит в том, что она полностью открыта и поэтому редко забивается. Открытые мембраны легко справляются с очень загрязнёнными образцами, постоянно обеспечивая хорошие результаты измерений. Недостатком твёрдополимерного электролита, используемого в этой мембране, является более низкая скорость реакции и низкий поток электролита. Это приводит к тому, что для стабильности измерений образцы должны иметь достаточно высокую концентрацию ионов. Тем не менее, эти электроды очень надёжны и подходят для большинства образцов.

2.2. Системы сравнения и электролиты

Из всех возможных систем сравнения, разработанных для элементов сравнения, лишь немногие имеют практическое значение. Это системы хлорсеребряный, йод/йодидный и каломельный электроды, а также некоторые их модификации. По экологическим причинам каломельный электрод сравнения уже не используется так широко, как раньше. Здесь мы рассмотрим только наиболее важную систему сравнения – хлорсеребряный электрод.

Потенциал электрода сравнения определяется электролитом и элементом сравнения (серебро/хлорид серебра). Традиционная конструкция этой системы сравнения – это серебряная проволока, покрытая хлоридом серебра. Для этой версии хлорсеребряного электрода сравнения важно, чтобы электролит сравнения представлял собой насыщенный раствор хлорида серебра – это предотвращает растворение хлорида серебра и обнажение серебряной проволоки. Если это случится, элемент сравнения перестанет работать. Усовершенствованием этого типа элемента сравнения явился элемент ARGENTHAL™. Элемент сравнения ARGENTHAL™ состоит из маленького картриджа, содержащего частицы хлорида серебра, обеспечивающие наличие необходимого количества ионов серебра в растворе в течение всего срока службы электрода.

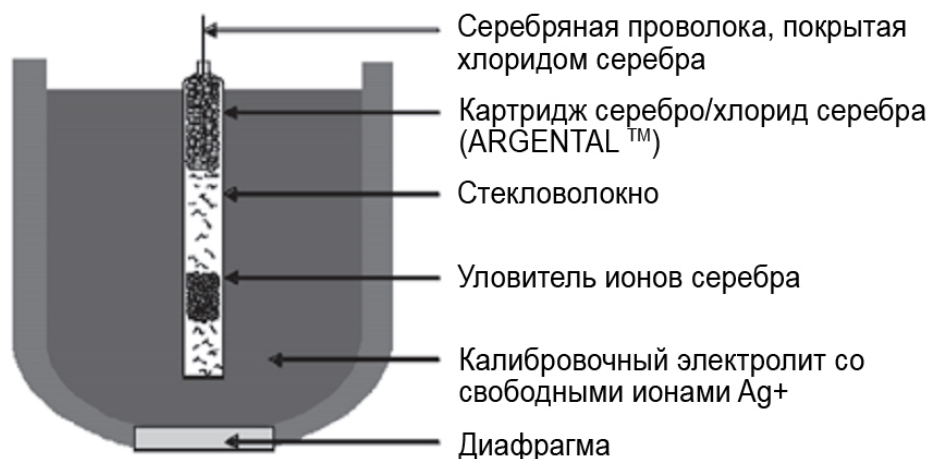


Рис. 17. Схема системы сравнения.

Тип электролита сравнения в электроде зависит от системы сравнения и от типа образца. В то время как системой сравнения может быть либо традиционная серебряная проволока, либо система ARGENTHAL™, образцы делятся на два основных класса: водные и неводные.

Для обоих классов растворов важно, чтобы калибровочный электролит содержал много ионов для поддержания системы в хорошем рабочем состоянии. Соли, используемые в электролите сравнения, должны быть легкорастворимы, pH-нейтральны (для уменьшения влияния на величину pH при истечении из электрода) и не должны выпадать в осадок при реакции с другими ионами, присутствующими в образце или буферном растворе. Хлорид калия удовлетворяет всем этим требованиям для водных растворов, а хлорид лития наиболее подходит для использования с неводными растворами.

Традиционная система сравнения «серебро/хлорид серебра» нуждается в электролите, насыщенном хлоридом серебра, чтобы выходящая проволока не теряла покрытие из хлорида серебра. В данном случае подходящим электролитом сравнения является раствор хлорида калия (3 моль/л), насыщенный хлоридом серебра. Недостаток этого электролита в том, что ионы серебра могут реагировать с образцом, образуя нерастворимый осадок и засоряя таким образом мембрану.

Система сравнения ARGENTHAL™ имеет картридж с гранулированным хлоридом серебра, что обеспечивает постоянное его поступление. Этот картридж содержит количество хлорида серебра, достаточное для всего срока службы электрода. Обычно система ARGENTHAL™ поставляется в сочетании с барьером для ионов серебра, предотвращающим их попадание в электролит. Преимуществом системы сравнения ARGENTHAL™ является возможность использования в качестве электролита стандартного раствора хлорида калия концентрацией 3 моль/л вместо аналогичного раствора, насыщенного хлоридом серебра. В сочетании с уловителем ионов серебра это приводит к тому, что в электролите отсутствуют свободные ионы Ag⁺, что могло бы вызвать выпадение осадка при реакции с образцом.

Граница раздела фаз при контакте электролита и раствора образца на мембране может вызвать нестабильность сигнала. Во избежание этого в

качестве растворителя для электролита сравнения в водных образцах используется деионизированная вода, а в неводных – этанол или уксусная кислота.

Краткий обзор возможных комбинаций система сравнения/электролит дан ниже:

Электролит для водных образцов		Электролит для неводных образцов
ARGENTHAL™	Традиционный	ARGENTHAL™
3 моль/л KCl + H ₂ O	3 моль/л KCl + AgCl + H ₂ O	LiCl + этанол LiCl + уксусная кислота

Рис. 18. Рекомендуемые электролиты сравнения.

Помимо вышеописанных жидких электролитов, существуют также гелевые и твёрдополимерные электролиты. Электроды, поставляемые с этими электролитами, не предназначены для повторного наполнения.

Время отклика электрода сильно зависит от типа используемого электрода. Электроды с жидким электролитом показывают очень быстрое время отклика и дают самые точные измерения. Электроды с гелевыми и твёрдополимерными электролитами имеют более долгое время отклика, но они фактически не нуждаются в уходе.

2.3. Типы мембранного стекла и формы мембран

Стеклопленочная рН мембрана электрода может иметь несколько различных форм и свойств в зависимости от применения электрода. Критерии выбора здесь – консистенция, объём и температура, требуемый диапазон измерения и концентрация ионов, присутствующих в образце.

Наиболее очевидное свойство – форма мембраны, и на рисунке 19 показаны формы мембран вместе с их свойствами и предполагаемым использованием.

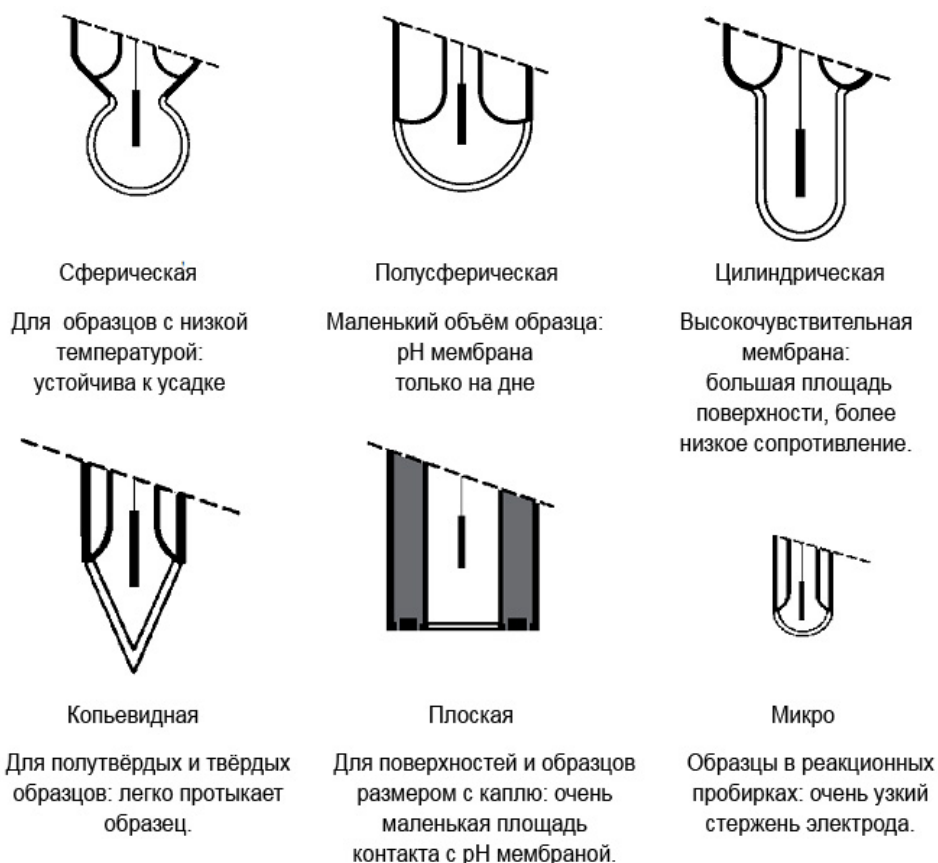


Рис. 19. Различные формы pH-мембран.

Мембранное стекло также важно для измерительных свойств электрода. Таблица ниже даёт обзор различных типов мембранного стекла METTLER TOLEDO.

Тип мембранного стекла	Свойства/образцы
HA – высокощелочное стекло	Для высоких температур и высоких значений pH: крайне низка щелочная погрешность.
LoT – низкотемпературное стекло	Для низких температур и низких концентраций ионов: стекло с низким сопротивлением.
A41	Для высоких температур; устойчиво к химикатам.
U – универсальное стекло	Для стандартных применений.
HF – стекло, устойчивое к плавиковой кислоте	Для образцов, содержащих плавиковую кислоту (до 1 г/л).
Na – стекло, чувствительное к натрию	Используется только для электродов, улавливающих натрий: натриевое стекло.

Электрод с мембранным стеклом «HF» более устойчив к растворам с плавиковой кислотой, чем стандартные pH-электроды. Более концентрированная плавиковая кислота (>1 г/л) при pH ниже 5 разъедает стекло и мешает образованию гелевого слоя на стандартной стеклянной pH мембране. Это затем ведёт к нестабильным значениям измерения, а также сокращает срок службы электрода.

2.4. pH-электроды для конкретных задач

При более высоких концентрациях плавиковой кислоты нужно использовать сурьмяный электрод, такой как Sb850-SC¹ со специальным калибровочным электродом (DX202-SC²).

Рассмотрев различные типы мембран и электролитов в pH электродах, мы посмотрим на то, какое значение всё это имеет для измерения pH в различных системах.

Лёгкие образцы

Простого pH-электрода достаточно для рутинных измерений pH в водных растворах в лабораторных условиях. Преимущества простого pH-электрода – легкость использования и прочность. Как правило, эти электроды изготавливаются из стекла и имеют керамическую мембрану. Они также перезаряжаются – в них можно доливать электролит, промывая таким образом электрод и продлевая срок его службы. Подходящий электрод для этих простых лабораторных измерений – это **InLab®Routine** с температурным сенсором или без него. **InLab®RoutinePro** имеет встроенный сенсор для автоматического измерения температуры и компенсации во время измерения.

Загрязнённые образцы

Измерение pH загрязнённых образцов может быть до некоторой степени сложным, поскольку загрязнения в образце могут мешать правильным измерениям. Примеры таких применений – измерения кислотности почв, контроль качества пищевых продуктов, таких, как супы, и измерения в коллоидных химических системах. При использовании pH-электрода с керамической мембраной риск её засорения такими образцами был бы очень велик. Таким образом, в таких измерениях предпочтительнее использовать pH-электрод с открытой мембраной – такой, как **InLab®Expert**, имеющий твёрдополимерный электролит сравнения. Этот электрод имеет отверстие в стержне, допускающее прямой контакт между электролитом и образцом. Для температурной компенсации во время измерения можно использовать электрод со встроенным температурным сенсором, такой как **InLab®ExpertPro**.

Эмульсии

Ещё один класс образцов, требующих особой заботы при выполнении измерений pH – эмульсии, например, краски, дисперсные системы «масло в воде», молоко и другие молочные продукты. Дисперсная фаза таких образцов засоряет мембрану. Частицы эмульсии, вызывающие засорение, очень малы; значит, нет необходимости измерять с открытой мембраной. Поскольку электроды с твёрдополимерными электролитами имеют относительно низкие скорости отклика по сравнению с жидким электролитом, лучше всего измерять эмульсии электродом с подвижной мембраной, которая не может легко засориться и имеет большую область контакта с образцом. Если мембрана всё-таки

¹ Электрод Sb850-SC – сурьмяный электрод с полужайкой METTLER TOLEDO, 59904435.

² Электрод DX202-SC – пластмассовый калибровочный электрод METTLER TOLEDO, 51109295.

загрязнится, её легко очистить, сдвинув с неё «рукав» и промыв электрод.

Пример этого вида электрода – **InLab®Science** или **InLab®SciencePro** со встроенным температурным сенсором. Электроды с подвижной мембраной имеют большую зону контакта между электролитом и раствором образца и подходят для образцов, имеющих нестабильный сигнал.

Полутвёрдые или твёрдые образцы

Стандартные pH электроды обычно неспособны выдержать давление при проталкивании в твёрдый образец. Необходим специальный электрод, способный проникать в образец для измерения pH. Форма мембраны также важна, так как она должна обеспечить большую зону контакта с образцом, даже если электрод вводится в образец с силой.

Электроды METTLER TOLEDO, наиболее подходящие для решения таких задач – **InLab®Solids** и **InLab®SolidsPro**. Копьевидный кончик позволяет им протыкать образец, а форма мембраны обеспечивает точные измерения. **InLab®Solids** имеет открытую мембрану, что предотвращает засорение твёрдым или полутвёрдым образцом. Этот электрод обычно используется для контроля качества или проверки процессов производства сыра и мяса.

Плоские образцы и очень маленькие образцы

Иногда необходимо измерить pH образца с объёмом настолько маленьким, что он не покрывает кончик pH электрода. Для образцов такого типа есть только одно решение, а именно плоский pH электрод. Чтобы измерить pH, этому электроду нужна только поверхность.

Применения этого типа электрода включают определение pH кожи во время проверки состояния здоровья и бумаги в соответствии с требованиями производства качественной архивной бумаги для важных документов.

Существуют многие другие применения, где для определений pH доступны только очень маленькие объёмы, такие, как измерение pH капли крови. Здесь pH-электрод помещается прямо на каплю, распределяя образец по поверхности плоской мембраны. Другие применения включают измерения pH очень дорогих биохимических образцов, доступных в чрезвычайно малых количествах.

Наиболее подходящим для этой цели электродом METTLER TOLEDO является **InLab®Surface**.

Маленькие образцы и неудобные контейнеры для образцов

При некоторых измерениях pH требуется электрод, которому достаточно малых количеств образца или который может проникать в неудобные сосуды с образцом, как, например, при измерении значений pH в лабораторных пробирках, пробирках Эппендорфа или в ампулах для ЯМР-спектроскопии.

Для таких контейнеров, содержащих малые объёмы образцов, обычно требуется маленький и узкий pH-электрод, который может дотянуться до образца и провести измерение значения pH. Хорошим примером такого электрода является **InLab®Micro (Pro)**.

InLab®Power (Pro)

Относительно новым видом универсально применяемого электрода является **InLab®Power (Pro)**. Этот электрод спроектирован так, чтобы внутренний электролит был под давлением, что предотвращает попадание образца в электролит независимо от характеристик образца. Это означает, что измерения будут и надёжными, и быстрыми, поскольку поток электролита всегда достаточен для стабильных измерений. Этот электрод подходит для вязких пищевых продуктов, таких, как джемы, или косметических продуктов, например, краски для волос.

2.5. Уход за электродами

Регулярный уход очень важен для продления срока службы любого pH-электрода. В электроды с жидким электролитом нужно доливать электролит, когда его уровень становится ниже уровня раствора образца – так избегают обратного потока образца в электрод. Следует регулярно (например, раз в месяц) полностью менять электролит. Это позволяет сохранять электролит свежим и предотвратить кристаллизацию, несмотря на испарение из открытого отверстия во время измерения.

Старайтесь избежать попадания пузырьков воздуха внутрь электрода, особенно возле мембраны. Если это случится, измерения будут нестабильны. Чтобы избавиться от любых пузырьков, осторожно встряхните электрод вертикальными движениями, как медицинский термометр.

2.6. Хранение электродов

Электроды всегда следует хранить в водных и богатых ионами растворах. В таком случае pH-чувствительный гелевый слой, образующийся на стеклянной pH-мембране, остаётся увлажнённым и богатым ионами. Это необходимо, чтобы pH-мембрана стабильно реагировала на значение pH образца.

Краткосрочное хранение

Между измерениями или в том случае, если электрод не используется в течение короткого промежутка времени, его лучше всего хранить в контейнере, содержащем раствор внутреннего электролита (например, 3 моль/л KCl) или в буферном растворе с pH 4 или pH 7. Уровень раствора в стаканчике должен быть ниже уровня электролита внутри электрода.

Долгосрочное хранение

Для долгосрочного хранения держите увлажняющий колпачок электрода наполненным раствором внутреннего электролита, буферным раствором с pH 4 или 0.1 моль/л HCl. Убедитесь, что отверстие для заполнения электрода закрыто во избежание выпадения кристаллов внутри электрода и мембраны.

Никогда не храните электрод сухим или в дистиллированной воде, поскольку это повлияет на pH-чувствительную стеклянную мембрану и таким образом сократит срок службы электрода. Хотя регенерация может восстановить электрод, подвергавшийся неправильному хранению, следование нашим рекомендациям поможет Вам содержать электрод всегда готовым к использованию.

Температурные сенсоры

Ополаскивайте температурные сенсоры после использования и храните их сухими в упаковочной коробке во избежание повреждений.

2.7. Очистка электрода

Ополаскивайте электрод деионизированной водой после каждого измерения, но никогда не вытирайте насухо фильтровальной бумагой. Грубая поверхность фильтровальной бумаги царапает и повреждает pH-чувствительную стеклянную мембрану, удаляя гелевый слой и создавая электростатический заряд на электроде. Этот электростатический заряд приводит к нестабильности измеряемого сигнала. При загрязнении некоторыми образцами могут понадобиться специальные процедуры очистки; более подробно они описаны ниже.

Засорение сульфидом серебра (Ag_2S)

Если электролит сравнения содержит ионы серебра, а измеряемый образец содержит сульфиды, мембрана будет загрязнена осадком сульфида серебра. Чтобы удалить такое загрязнение, промойте мембрану 8%-ным раствором тиомочевины в 0.1 моль/л HCl ³.

Засорение хлоридом серебра (AgCl)

Ионы серебра из электролита сравнения также могут вступать в реакцию с образцами, содержащими хлорид-ионы, что приводит к образованию осадка хлорида серебра. Этот осадок можно удалить, обмакнув электрод в концентрированный раствор аммиака.

Засорение протеинами

Мембраны, загрязнённые протеинами, часто можно очистить, погрузив электрод в раствор пепсина в соляной кислоте (5% пепсина в 0.1 моль/л HCl) на несколько часов⁴.

Другие типы засорения мембран

Если мембрана заблокирована другими загрязнениями, попробуйте очистить электрод в ультразвуковой бане с водой или раствором 0.1 моль/л соляной кислоты.

2.8. Регенерация и срок службы электрода

Даже при должном уходе и надлежащем хранении электроды могут начать работать плохо через некоторое время. В таких случаях можно попытаться регенерировать pH-чувствительную стеклянную мембрану и восстановить электрод до прежнего уровня работы, используя регенерирующий раствор бифторида. Этот регенерирующий раствор базируется на сильно разбавленном растворе плавиковой кислоты, который протравливает очень тонкий слой стеклянной мембраны, освобождая свежую площадь поверхности⁵.

При использовании регенерирующей смеси не оставляйте электрод в растворе более, чем на 1–2 минуты, иначе вся pH-чувствительная мембрана корродирует, и электрод станет бесполезным.

Ожидаемый срок службы pH-электрода при правильном использовании и уходе составляет от 1 до 3 лет. Среди факторов, уменьшающих срок

³ Этот раствор тиомочевины можно заказать у METTLER TOLEDO (51340070).

⁴ Этот раствор пепсина можно заказать у METTLER TOLEDO (51340068).

⁵ Этот раствор для регенерации можно заказать у METTLER TOLEDO (51340073).

службы электрода – высокие температуры и измерение значений pH в сильнощелочных или сильноокислых средах.

2.9. Дополни- тельная информация

Дополнительную информацию и информацию о новых продуктах вы можете найти на следующих Интернет-страницах METTLER TOLEDO:

Выбор электрода и указатель характеристик:

www.mt.com/electrodes

www.mt.com/electrode-guide

pH-метры:

www.mt.com/pH

3. Устранение неисправностей при измерениях pH

Проблемы, возникающие при измерениях pH, могут иметь различные источники, начиная с измерителя, кабеля и электрода и заканчивая буферными растворами, температурой измерения и образцом (методом). Следует обратить особое внимание на симптомы – это может помочь в поиске причины возникновения проблемы. Следующая таблица даёт обзор симптомов и причин:

Показания слишком высокие/низкие или находятся за пределами шкалы	Проверьте измеритель, кабель, электрод, калибровочную процедуру и температуру образца
Значение не меняется	Проверьте измеритель, кабель, электрод
Медленное время отклика	Проверьте электрод и образец/метод
Высокое смещение после калибровки	Проверьте электрод, буферные растворы и калибровочную процедуру
Низкий угловой коэффициент после калибровки	Проверьте электрод, буферные растворы и калибровочную процедуру
Ошибка калибровки	Проверьте измеритель, кабель, электрод, буферные растворы и калибровочную процедуру
Дрейфующие показания измерений	Проверьте электрод и образец/метод

3.1. Проверка измерителя и кабеля

Симптомы проблем с pH-метром или кабелем – это обычно показания вне шкалы, неизменные показания или отсутствие показаний. Следуйте шагам, описанным ниже, чтобы проверить, исходит ли проблема от измерителя или кабеля.

Шаг 1: Проверьте, можно ли включить pH метр. Если нет, замените батарею или проверьте источник тока.

Шаг 2: Переключите прибор в режим «mV». Проверьте потенциал с помощью заглушки. Показание должно быть равным 0 мВ (±точность измерителя). Если это не так, проверьте, заземлён ли блок надлежащим образом или включен ли он в стенную розетку.

Шаг 3: Используя симулятор pH, проверьте показания в режиме «mV» при pH 4.01, 7.00 и 10.00. Должны быть получены показания порядка 0 мВ и ± 180 мВ соответственно. Если эти значения не получаются, может потребоваться заводская регулировка или ремонт.

Шаг 4: Проверьте все соединения. Если электрод имеет отсоединяемый кабель, проверьте его, заменив идентичным. Если Вы используете электрод с закреплённым кабелем, тогда проверьте, есть ли изменение сигнала, когда Вы сгибаете кабель.

Если вышеуказанные шаги обнаруживают проблему с измерителем или кабелем, Вам следует связаться со своим местным поставщиком.

3.2. Проверка температуры образца и применения

Симптомами проблем с методикой измерения или электродом являются дрейфующие показания измерений, медленный отклик электрода и необычное число отказов электрода. Проведя следующие тесты, Вы узнаете, исходит ли проблема от образца.

Шаг 1: Измерьте mV сигнал свежего буферного раствора с pH 4.01 или pH 7.00 при постоянной комнатной температуре и проверьте время отклика электрода. Затем погрузите электрод в другой буферный раствор с отличающимся pH и подождите 30 сек. Заметьте потенциал электрода и наблюдайте в течение следующих 30 сек. Потенциал не должен измениться более чем на ± 2 мВ и не должен дрейфовать ни в какую сторону.

Шаг 2: Проверьте, остаётся ли температура образца постоянной во время измерения. Поскольку pH образца зависит от температуры (см. также раздел 4.6), значения будут дрейфовать, пока образец не достигнет постоянной температуры.

Шаг 3: Проверьте, используете ли Вы оптимальный для Вашего метода электрод (см. раздел 2.4 или обратитесь к указателю по выбору электрода на сайте www.electrodes.net). Следующее – пример типичной проблемы применения, которая легко решается при использовании другого электрода:

- Электроды в бедных ионами растворах, таких как дистиллированная вода, имеют более медленный отклик, и измерения могут дрейфовать. В этих растворах стабильность достигается только через 3–4 мин.
- Используйте электрод с более высоким потоком электролита, например, **InLab®Science**.

3.3. Проверка буферных растворов и калибровка

Проблемы, связанные с буферными растворами, часто приводят к неточным значениям измерений (более высокие или более низкие результаты, чем ожидалось) или к неспособности выполнить калибровку по 2 точкам. Следующие пять шагов помогут Вам понять, являются ли источником проблемы буферные растворы:

Шаг 1: Используйте свежие буферные растворы. Откройте новую бутылку буферного раствора, чтобы исключить возможность возникновения проблемы из-за загрязнённого буферного раствора.

Шаг 2: Проверьте, не истёк ли срок годности буферного раствора.

Шаг 3: Проверьте, используете ли Вы правильный набор буферных растворов. В pH-метрах METTLER TOLEDO есть несколько групп буферных растворов, из которых Вы можете выбрать нужную (см. также раздел 5.1).

Шаг 4: Проверьте, используете ли Вы буферные растворы в надлежащей последовательности во время калибровки. Все измерители METTLER TOLEDO имеют автоматическое распознавание буферного раствора, что позволяет проводить калибровку в любой последовательности, но другие измерители могут требовать, чтобы калибровка проводилась в предписанной последовательности.

Шаг 5: Проверьте, находится ли значение pH Вашего образца в диапазоне калибровки. Каждый буферный раствор имеет определённое отклонение (например, ± 2 мВ), так что измерение вне пределов калибровочного диапазона ведёт к погрешности в измерении, большей, чем допуск, данный буферным раствором.

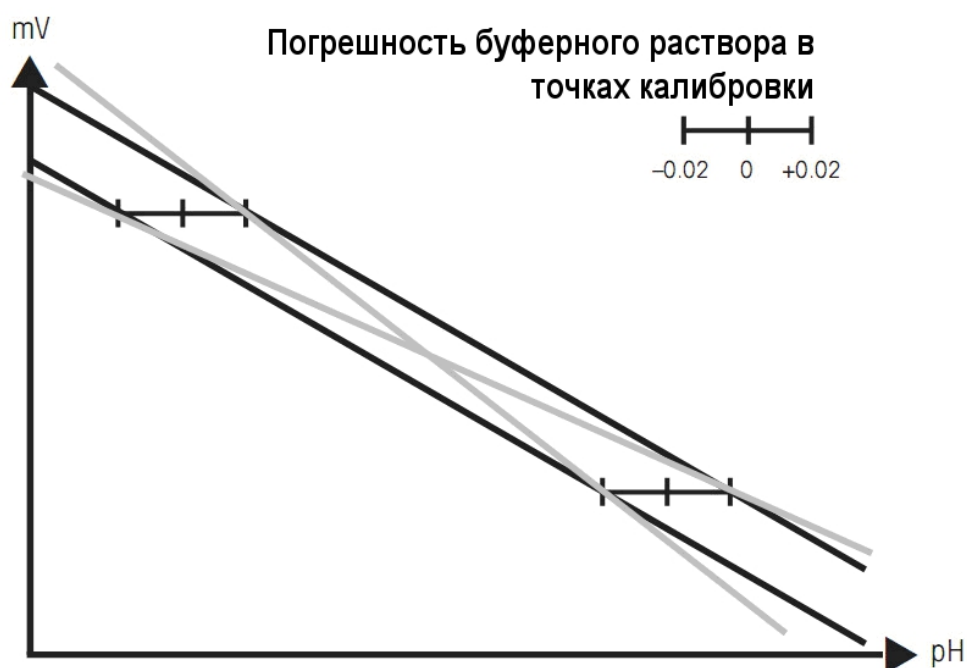


Рис. 20. Погрешность при измерении внутри и вне калибровочного диапазона. На графике видно, что неточность потенциала вне калибровочных пределов становится тем больше, чем дальше измерение от калибровочного диапазона (светло-серые линии). Внутри калибровочного диапазона ошибка остаётся в пределах определённой для буферного раствора погрешности 0.02 pH (тёмно-серые линии).

Некоторые советы по использованию буферных растворов

- Храните бутылки с буферным раствором всё время плотно закрытыми; используйте отлитый буферный раствор сразу и только один раз.
- Не допускайте попадания загрязнений в бутылку с буферным раствором.
- Храните калибровочный буферный раствор при комнатной температуре.

- Не храните бутылки с буферным раствором на прямом солнечном свете.
- Никогда не используйте калибровочный буферный раствор с истёкшим сроком хранения или если есть подозрение, что он загрязнён.

3.4. Проверка электрода

Существуют симптомы, указывающие на возможный отказ электрода: неточный или медленный отклик, нестабильные показания и/или показания с помехами, показания вне пределов шкалы, отсутствие изменения сигнала и неспособность выполнять калибровку по большому количеству точек.

Шаг 1: Проверьте mV сигналы. При проведении этого теста всегда используйте свежие буферные растворы.

- Проверьте нулевой потенциал, включив прибор в режиме «mV» и погрузив pH-электрод в буферный раствор с pH 7.00. Показание должно быть 0 ± 30 mV с системой сравнения серебро/хлорид серебра (ARGENTHAL™).
- Погрузите электрод в буферный раствор с pH 4.01 или pH 10.00. Теперь показание измерителя должно быть по крайней мере на ± 150 мВ больше нулевого потенциала.

Шаг 2: Проверьте электролит.

- Проверьте, достаточно ли раствора электролита сравнения в электроде (это не применимо к электродам, наполненным гелем). Уровень электролита должен быть выше внутренних элементов и выше образца или раствора для хранения электрода.
- Проследите, чтобы отверстие для заполнения электролитом (боковое отверстие) электродов, заполняемых жидкостью, было открыто во время измерения. Это необходимо для контакта между образцом и системами сравнения.
- Осмотрите внутреннее пространство электрода. При наличии осадка замените электролит. Кристаллы электролита внутри и солевые отложения снаружи электрода можно удалить дистиллированной водой.
- Проверьте, чтобы электрод был наполнен раствором правильного электролита. Регулярно заменяйте электролит: слейте электролит из камеры сравнения, ополосните деионизированной водой и снова наполните свежим раствором электролита.

Шаг 3: Проверьте мембрану.

- Поищите признаки засорения или обесцвечивания мембраны. Если закупорена сменная керамическая мембрана, замените её, следуя описанию в руководстве по эксплуатации.
- Если засорена зафиксированная подвижная мембрана, замочите электрод в горячем ($50\text{--}60^\circ\text{C}$) электролите в течение нескольких

минут или до тех пор, пока раствор калибровочного электролита не потечёт свободно.

- Проверьте, чтобы подвижная мембрана была чистой и влажной позади «рукава». В противном случае ослабьте «рукав» (закрыв отверстие для заполнения), промойте и смочите за ним и снова плотно закройте его.
- Проверьте, нет ли пузырьков воздуха за мембраной.
- Замочите мембрану электрода в буферном растворе с pH 4.
- Иногда для удаления материала, забившего мембрану, требуются особые усилия. В этом случае нужно знать источник засорения, чтобы выбрать растворитель или реагент, наиболее подходящий для удаления материала, забившего мембрану:
 - засорение AgCl : используйте концентрированный раствор аммиака.
 - засорение Ag_2S : используйте 8%-ный раствор тиомочевины в 0.1 моль/л HCl .
 - засорение протеинами: используйте 5%-ный раствор пепсина в 0.1 моль/л HCl .
 - в случае других загрязнений поместите электрод с мембраной в 0.1 моль/л HCl в ультразвуковую баню.

После любого из вышеперечисленных шагов придётся выполнить новую калибровку.

Шаг 4: Проверьте pH-мембрану:

- Проверьте, чтобы мембрана не была повреждена, загрязнена или дегидратирована. Обезжирьте pH-мембрану, ополоснув её этанолом, ацетоном или мыльным раствором. Затем регидратируйте мембрану, вымочив её в кислотном растворе (например, 0.1 моль/л HCl).
- Если измерения проводились в образцах, содержащих протеин, удалите любые протеиновые остатки, вымочив шарик электрода в 5%-ном растворе пепсина в 0.1 моль/л соляной кислоты⁶.
- Если все вышеперечисленные меры не увенчались успехом, попробуйте регенерировать pH-мембрану в реактивационном растворе, содержащем NH_4HF_2 в течение 1–2 мин.⁷ Применяйте эту меру только в крайнем случае и только на короткое время, так как реактивационный раствор медленно разъедает pH-мембрану.

Шаг 5: Проверьте возраст электрода.

⁶ Этот раствор можно приобрести у METTLER TOLEDO под номером 51340068.

⁷ Этот раствор можно приобрести у METTLER TOLEDO под номером 51340073.

- В случае электрода METTLER TOLEDO возраст электрода можно увидеть в серийном номере электрода. Первое число обозначает год, а следующие два числа – неделю его производства. Слишком старый или изношенный электрод необходимо заменить.

Большинство проблем, возникающих во время измерений pH, исходят от электрода или образца. Чтобы устранить их как источник проблемы, все тесты следует всегда проводить со свежими буферными растворами при комнатной температуре.

Если будет установлено, что электрод имеет недостатки, нужно всё же помнить, что образец может быть начальной причиной проблемы, потому что он мог повредить электрод, и в будущем может понадобится другой тип электрода, чтобы обеспечить более долгий срок службы электрода (см. главу 2). Тем не менее, каждый электрод имеет определённый срок службы и в зависимости от применения, температуры образца и обращения с электродом, может изменяться от нескольких часов до нескольких лет.

Дополнительную помощь по устранению неисправностей можно найти на www.electrodes.net.

4. Общая теория pH

В предыдущих разделах обсуждались практические аспекты измерений pH. Эта глава рассматривает теоретические основы измерений pH и предназначена для читателей, желающих получить более фундаментальное представление о теории pH. Сначала рассматривается основная теория pH, затем мы взглянем на сенсорную теорию, а в конце будут затронуты некоторые специальные темы.

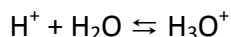
4.1. Определение значения pH

По Соренсену, pH определяется как отрицательный десятичный логарифм концентрации иона H_3O^+ :

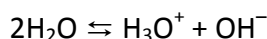
$$pH = -\log_{10}[H_3O^+]$$

Из уравнения можно видеть, что если концентрация ионов H_3O^+ изменяется в десять раз, значение pH меняется на единицу. Это показывает, как важно уметь замерять даже малые изменения в pH значении образца.

Часто pH теория описывается с H^+ -ионами в определении pH, хотя правильнее указывать в уравнении именно гидроксоний-ион (официальное название по IUPAC – оксоний-ион), H_3O^+ :



Не только кислоты и основания могут диссоциировать с образованием ионов гидроксония или гидроксид-ионов, но и чистая вода также может диссоциировать с образованием ионов гидроксония или гидроксид-ионов:



Константа диссоциации для такого поведения называется K_w ; другое её название – константа автоионизации (автодиссоциации) воды:

$$K_w = \frac{[H_3O^+][OH^-]}{[H_2O]} = [H_3O^+][OH^-] = 10^{-14} \text{ моль/л (25 °C)}$$

Из уравнения K_w можно видеть, что, когда в растворе присутствуют равные количества H_3O^+ и OH^- , раствор нейтрален; в этом случае и $[H_3O^+]$, и $[OH^-]$ равны 10^{-7} моль/л, т.е. pH = 7. Когда имеется большая концентрация H_3O^+ , тогда значение pH сдвигается в кислотный конец шкалы; например, концентрация H_3O^+ в 10^{-3} моль/л (тогда, следовательно, $[OH^-] = 10^{-11}$ моль/л) даёт значение pH = 3.

Чтобы измерить это значение в растворе образца, нам нужно знать, как pH-сенсоры реагируют на концентрацию кислоты в растворе. Позднее в этой главе мы рассмотрим данный вопрос.

4.2. Корреляция концентрации и активности

До сего момента мы обсуждали концентрацию кислот и оснований как определяющий фактор для измерения pH. В реальности pH сенсор измеряет активность ионов гидроксония в растворе. Концентрация используется, как и во многих других химических процессах, вместо

активности раствора только как упрощение.

Во многих условиях использование концентрации – очень хорошее приближение к использованию активности.

Активность иона водорода (a_{H^+}) описывается концентрацией ионов водорода и коэффициентом активности (γ_{H^+}). Концентрация в этом случае обычно даётся как моляльность (b = моль/кг растворителя), а не молярность (c = моль/л раствора), поскольку моляльность – менее двусмысленный термин.

Активность в таком случае определяется по формуле:

$$a_{H^+} = \gamma_{H^+} \cdot b_{H^+}$$

В разбавленных растворах можно использовать приближение $a_{H^+} = b_{H^+}$.

Константа активности не является универсальной постоянной; значение этого числа снова зависит от таких разнообразных факторов, как температура (T), общая ионная сила (I), диэлектрическая постоянная, заряд иона (z), размер ионов (в ангстремах) и плотность (d) среды.

Существуют два главных эффекта при проведении различий между активностью и концентрацией ионов. Это так называемый солевой эффект и эффект среды.

Влияние солей, присутствующих в растворе, значение pH которого измеряется, называется солевым эффектом. Этот солевой эффект обозначается символом

$$\gamma_{H^+}^x$$

и описывается как

$$\log_{10} \gamma_{H^+}^x = \frac{0.5\sqrt{I}}{1 + 3\sqrt{I}}$$

В этом уравнении I – символ общей ионной силы раствора $\frac{1}{2} \sum c_i z_i^2$.

Если допустить в случае измерения pH, что и анион, и ион водорода моновалентны, z_i будет равен 1, а общая ионная сила I будет определяться моляльностью. Влияние солевого эффекта на коэффициент активности концентраций отдельных ионов показано в следующей таблице.

Моляльность	0.001	0.005	0.01	0.05	0.1
Коэффициент активности	0.967294	0.935044	0.915247	0.857205	0.829586

Рис. 21. Таблица, иллюстрирующая солевой эффект в соотношении между активностью и моляльностью.

Теперь, сравнив измерение pH в растворе 0.01 моль/л соляной кислоты с солью или без, получаем следующие значения:

Раствор 0.01 моль/л HCl	Раствор 0.01 моль/л HCl с 0.09 моль/л KCl
$pH = -\log_{10}(\gamma_{H^+}^x \cdot b_{H^+})$	$pH = -\log_{10}(\gamma_{H^+}^x \cdot b_{H^+})$
$= -\log(0.01 \cdot 0.915)$	$= \log(0.01 \cdot 0.829)$
$= -\log(9,15 \cdot 10^{-3})$	$= \log(8,29 \cdot 10^{-3})$
$= 2.04$	$= 2.08$

Из этого примера можно видеть, что значение pH возрастает на 0.04 pH единицы (снижается активность H^+) в растворах с более высокой ионной силой. Это объясняет, почему растворы с одним и тем же содержанием кислоты могут показывать различные значения pH, если в растворе присутствуют ионы других солей.

Второй эффект, связывающий активность с концентрацией, - так называемый эффект среды. Эффект среды обозначается символом $\gamma_{H^+}^m$ и показывает, какое влияние будет иметь среда (растворитель и т. д.) на активность ионов H^+ . В этом эффекте важную роль играют электростатические и химические взаимодействия. Например, активность H^+ в этаноле в 200 раз выше, чем в воде.

Если принять во внимание и солевой эффект, и эффект среды, соотношение между концентрацией и активностью тогда становится:

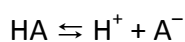
$$a_{H^+} = \gamma_{H^+}^x \cdot \gamma_{H^+}^m \cdot b_{H^+}$$

Из этих примеров можно видеть, что очень важно иметь детальное знание измеряемых образцов, поскольку, чем точнее определены условия измерения, тем более воспроизводимыми будут полученные значения pH.

4.3. Буферные растворы

Буферные растворы – очень важная часть точного измерения pH. Стандартные буферные растворы используются для калибровки pH сенсоров и для проверки их работы. Самое главное качество буферного раствора (давнее ему название) – это буферная ёмкость. Это качество помогает буферному раствору иметь постоянное значение pH, даже если в буферный раствор вводятся вещества извне.

Буферная ёмкость буферного раствора основана на том факте, что слабые кислоты диссоциируют только частично, вызывая следующую реакцию равновесия.



В этом равновесии анион A^- может вести себя, как основание, поскольку он может удалять протоны из системы. Недиссоциировавшая кислота HA, тем не менее, может снабжать систему протонами.

Буферный раствор в положении равновесия имеет достаточно анионов (A^-), чтобы захватить любые протоны, добавляемые в систему, но также имеет достаточно недиссоциировавшей кислоты, чтобы восполнить любые протоны, взятые из системы. Поскольку недиссоциировавшая кислота HA может вести себя, как донор H^+ , а диссоциировавшая кислота A^- как акцептор H^+ , буферный раствор будет наиболее силён, когда HA и A^- присутствуют в равных концентрациях. Если сначала более пристально взглянуть на теорию буферных растворов, можно затем

определить, насколько подходит определённый раствор в качестве буферного. Это зависит от нескольких свойств буферного раствора, таких, как буферная ёмкость, температурные влияния и изменения значения pH из-за разбавления буферного раствора. Эти качества задокументированы для многих стандартных буферных растворов и могут быть обнаружены в литературе.

Из вышеприведённой формулы можно записать константу равновесия для диссоциировавшей кислоты следующим образом:

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

Её можно переписать как

$$\frac{1}{[H^+]} = \frac{1}{K_a} \cdot \frac{[A^-]}{[HA]}$$

и затем вычислить логарифм с обеих сторон:

$$\log_{10}\left(\frac{1}{[H^+]}\right) = \log_{10}\left(\frac{1}{K_a}\right) + \log_{10}\left(\frac{[A^-]}{[HA]}\right)$$

Поскольку

$$\log_{10}\left(\frac{1}{[H^+]}\right) = -\log_{10}[H^+] = pH$$

и

$$\log_{10}\left(\frac{1}{K_a}\right) = -\log_{10}K_a = pK_a$$

то мы получаем:

$$pH = pK_a + \log_{10}\left(\frac{[A^-]}{[HA]}\right)$$

Эта зависимость известна как уравнение Хендерсона–Хассельбальха. Из неё можно видеть, что если буферный раствор имеет свою полную силу и, следовательно, $[A^-] = [HA]$, то значение pH соответствует отрицательному логарифму константы диссоциации:

$$pH = pK_a$$

Это уравнение очень полезно при приготовлении буферного раствора слабой кислоты с известным значением pK_a .

Буферная ёмкость (β)

Буферная ёмкость – это способность буферного раствора поддерживать своё значение pH даже после добавления сильной кислоты или основания.

Как мы уже видели в предыдущем разделе, буферная ёмкость наиболее велика, при $pH = pK_a$, но общая буферная ёмкость слабой кислоты или основания ограничена до $pH = pK_a \pm 1$.

В качестве примера буферной ёмкости слабой кислоты мы рассмотрим кривую титрования уксусной кислоты (CH_3COOH) при титровании её раствора ионами OH^- (рис. 22). Уксусная кислота имеет значение pK_a , равное 4.8, поэтому вначале pH раствора имеет низкое значение, а

затем возрастает по мере увеличения количества гидроксид-ионов, добавленных в раствор. В начале изменение довольно большое с каждой каплей раствора гидроксида, но когда концентрации недиссоциировавшей кислоты и диссоциировавшей кислоты начинают становиться равными, кривая становится более плоской. Поскольку $[A^-] = [HA]$ при $pH = pK_a$, ожидается, что кривая станет плоской в районе 4.8, потому что это то значение pH, при котором буферная ёмкость должна быть наиболее ярко выражена.

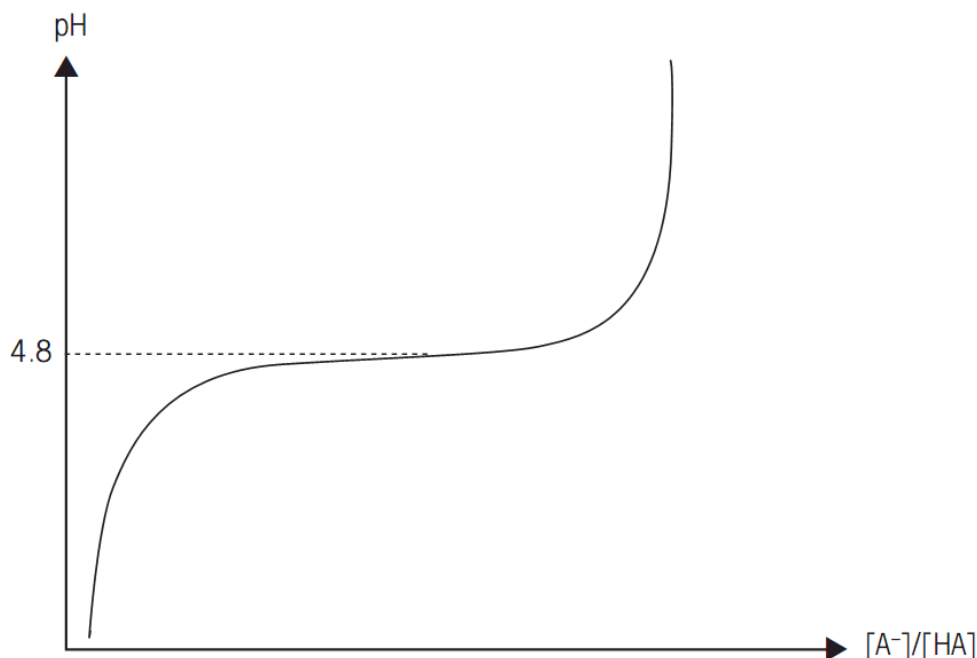


Рис. 22. Буферная ёмкость уксусной кислоты.

При приготовлении и использовании буферных растворов следует также помнить о внешних влияниях на равновесие «кислота/основание». Одним примером этого может быть захват CO_2 из воздуха.

Показатель разбавления (ΔpH)

Показатель разбавления буферного раствора указывает на то, насколько сильно меняется значение pH, когда буферный раствор разбавлен равным количеством дистиллированной воды.

Положительный показатель разбавления означает, что pH будет возрастать, в то же время, как отрицательный показатель разбавления означает, что pH будет уменьшаться с увеличением раствора.

Температурный эффект ($\Delta pH/\Delta T$)

Мы видели, что значение pH – производное от активности ионов H^+ в растворе. Поскольку ионная активность зависит от температуры, температура также влияет на значение pH.

Температурный коэффициент выражает изменение в значении pH на $^{\circ}C$.

4.4. Измерительная цепь в сборке измерения pH

Мы видели в разделе 1.3, что измерение pH на самом деле является измерением потенциала. Изменяющийся потенциал pH-чувствительного электрода измеряется относительно стабильного потенциала калибровочного электрода. Измерительная система была показана на рис. 7.

Принцип системы состоит в том, что металлические проводники внутри двух электродов соединены друг с другом через один или несколько электролитов, формируя гальваническую цепь. К этой гальванической цепи (рН и калибровочный электрод) подсоединён измеритель с высоким входным сопротивлением; он соединяет оба электрода и измеряет потенциал цепи Е.

Этот гальванический потенциал Е описывается уравнением Нернста (см. рис. 6):

$$E = E_0 + 2.3 \frac{RT}{nF} \log_{10} a_{H^+}$$

Чтобы сравнивать гальванические потенциалы различных электродов с различными калибровочными системами, в качестве универсального калибровочного электрода был принят стандартный водородный электрод (СВЭ) или нормальный водородный электрод (НВЭ). Потенциал СВЭ – по определению ноль при всех температурах. СВЭ состоит из платинированной платиновой пластины, погружённой в раствор с $a_{H^+} = 1.0$ и окружённой водородом при давлении 1 атм.

В уравнении Нернста E_0 – это стандартный потенциал при $a_{H^+} = 1.0$. Коэффициент $2.3 RT/nF$ (E_N) – это угловой коэффициент (коэффициент градиента) рН-электрода. Он показывает изменение в измеренном потенциале с десятикратным изменением в активности H^+ или на единицу рН. Значение E_N зависит от температуры Т в кельвинах; некоторые примеры углового коэффициента при определённых температурах даны на рис. 23.

Температура	Значение E_N (мВ)
0 °C	$E_N = 54.2$ мВ
25 °C	$E_N = 59.2$ мВ
50 °C	$E_N = 64.1$ мВ

Рис. 23. Температурная зависимость углового коэффициента рН-электрода

Если рассмотреть измеренный потенциал цепи Е из уравнения Нернста более детально, можно обнаружить промежуточные точки потенциала, показанные на рис. 24.

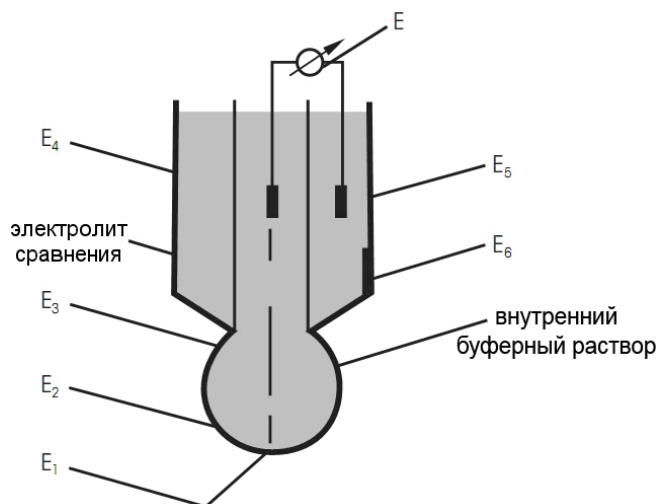


Рис. 24. Различные источники потенциала в комбинированном электроде.

pH-электрод

Цепь потенциалов начинается в зоне контакта между раствором образца и стеклянной мембраной pH электрода, где измеряется потенциал E_1 в соответствии со значением pH раствора образца. Чтобы измерить E_1 и приписать ему определённое значение pH, все другие одиночные потенциалы в цепи E_2 – E_6 должны быть постоянными. Единственный изменяющийся сигнал образуется в связи с разницей потенциалов между внутренним электролитом и раствором образца над pH мембраной. Последняя точка в цепи – E_6 , потенциал между внутренним электролитом и раствором образца; он имеет постоянное значение, поскольку калибровочный электрод нечувствителен к значению pH образца.

Потенциалы E_2 , E_3 , E_4 и E_5 – последовательные шаги в цепи от образца через pH-электрод к измерителю и обратно от измерителя через калибровочный электрод к раствору образца. Все они видны на рис. 24.

Потенциал E_1 переносится внутрь pH-мембранного стекла через гелевый слой на стеклянной мембране и саму pH-стеклянную мембрану (как показано на рис. 8), где присутствует ещё один гелевый слой на границе между внутренней стенкой pH-электрода и внутренним буферным раствором. Разница потенциалов между наружной стороной pH-стеклянной мембраны и внутренней стороной pH-стеклянной мембраны – это потенциал E_2 на рис. 24. Перенос потенциала через равновесие ионов водорода, возникающее между измеряемым раствором и внешним гелевым слоем pH мембраны, приводит к возникновению транспорта ионов водорода при разной активности ионов водорода в этих двух фазах. Это является причиной появления заряда в слое, что приводит к прекращению транспорта H^+ . Этот результирующий потенциал ответствен за различие в активности водорода в растворе образца и гелевом слое. Число ионов водорода, присутствующих в гелевом слое, определяется силикатным скелетом стеклянной мембраны и не зависит от измеряемого раствора.

Потенциал во внешнем гелевом слое pH-чувствительной мембраны переносится внутрь стеклянной мембраны находящимися в ней ионами Li^+ , где возникает ещё один потенциал на границе фазового перехода (E_3 на рис. 24).

Наконец, потенциал E_3 переносится на проволочный вывод в pH-электроде (E_4) через внутренний буферный раствор pH-электрода и оттуда в измеритель.

Электрод сравнения

Для измерения сигнала цепи потенциалов pH-электрода (E_1 – E_4) необходим потенциал сравнения, чтобы измерять pH-сигнал относительно него. Он генерируется в части сравнения электрода, где другая цепь потенциалов (E_5 – E_6) обеспечивает этот стабильный, независимый от раствора образца потенциал.

Элемент сравнения соединён с измерителем, который, в свою очередь, соединён с электролитом сравнения посредством электрода сравнения (потенциал E_5).

Среди различных элементов сравнения наиболее важным стал элемент «серебро/хлорид серебра». В сравнении с каломельным электродом хлорсеребряный электрод сравнения имеет некоторые важные преимущества, однако к выходу из употребления каломельного электрода привели причины в основном экологического характера.

Следующий шаг – это потенциал E_6 , который является связью между калибровочным электролитом внутри калибровочного электрода и раствором образца снаружи электрода. Опять-таки важно, чтобы потенциал здесь был стабилен, поскольку он используется в качестве сигнала сравнения. Мембрана очень важна для этого контакта, так как выполняет функцию проводника ионов между двумя растворами.

Важнейшее свойство мембраны – диффузия ионов сквозь неё, что обычно создаёт потенциал диффузии (E_6/E_{diff}). Потенциал диффузии зависит не только от типа мембраны и её свойств, но и от диффундирующих ионов.

Поскольку E_{diff} – это часть потенциала в каждой измерительной цепи, значения pH различных измеряемых растворов могут, строго говоря, быть сравнены только в том случае, если потенциал диффузии в них идентичен. На практике это не всегда возможно, так что для ограничения ошибки измерения необходимо стараться, чтобы потенциал E_{diff} был маленьким и постоянным.

Скорость миграции ионов определяется их зарядом и размером. Размер иона определяется не его размером «нетто», а размером его гидратной оболочки. Все ионы в водных растворах окружены полярными молекулами воды. Это означает, что маленький, но сильно гидратированный ион лития, например, мигрирует медленнее, чем намного более крупный, но слабо гидратированный ион калия. Так как ионы H^+ и OH^- мигрируют в соответствии с совершенно разными механизмами, они имеют намного более высокую подвижность ионов, чем все другие ионы. Примеры скоростей миграции для различных ионов показаны ниже на рис. 25.

Ионная подвижность при 25 °C, $\cdot 10^{-4} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{В}^{-1}$			
H^+	36.25	OH^-	20.64
Li^+	4.01	F^-	5.74
Na^+	5.19	Cl^-	7.91
K^+	7.62	NO_3^-	7.41
NH_4^+	7.62	CH_3COO^-	4.24

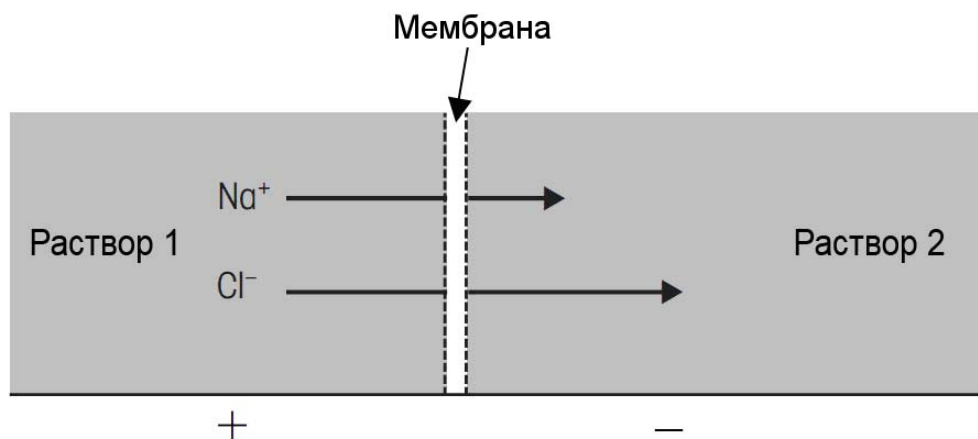


Рис. 25. Ионная подвижность и диффузия ионов через мембрану.

На примере иона натрия и хлорид-иона, мы видим из таблицы и рисунка, что эти ионы диффундируют через мембрану из раствора 1 в раствор 2 с различными скоростями. Так как ионы Cl^- в растворе мигрируют намного быстрее, чем ионы Na^+ , происходит разделение зарядов.

Это разделение зарядов затем вызывает появление потенциала диффузии, который противодействует начальной миграции. Это в свою очередь ведёт к динамическому равновесию, которому требуется долгое время для стабилизации. Это означает, что различные скорости диффузии ионов в электролите сравнения через мембрану являются причиной более низкой скорости отклика электрода. Таким образом, очень важно, чтобы мембрана была высокопористой, что приводит к увеличению потока электролита, и снижению времени отклика.

Разделение зарядов, а значит и потенциал диффузии E_{diff} возрастают, когда подвижность катионов и анионов сильно отличаются. Этот эффект особенно заметен в сильно кислых и сильно основных растворах – типичных растворах, используемых при измерениях pH.

Другой фактор, определяющий E_{diff} – степень разбавленности одного из растворов. Типичный пример такого измерения pH – образец с недостатком ионов, такой как чистая вода. В этом случае потенциал диффузии также возрастает, так как разница в зарядах также увеличивается.

Чтобы потенциал диффузии был как можно меньше, следует использовать электролит сравнения, являющийся концентрированным и эквитрансферентным (подвижность анионов и катионов в котором равна). Этим условиям удовлетворяют широко используемые растворы сравнения – на основе хлорида калия и нитрата калия.

Тем не менее, несмотря на принятие подобных мер, потенциал диффузии при крайних значениях pH велик даже с идеальными электролитами сравнения. Это показано ниже на примерах (при температуре 25 °C):

Внутренний электролит	Раствор образца	Потенциал диффузии	ΔpH
KCl (насыщ.)	HCl (1 моль/л)	$E_{diff} = +14.1 \text{ мВ}$	0.238 ед. pH
KCl (насыщ.)	NaOH (1 моль/л)	$E_{diff} = -8.6 \text{ мВ}$	0.145 ед. pH

Это описание потенциала диффузии ясно показывает, что некоторые измерения pH будут более трудны, чем другие. Следует с осторожностью относиться к очень разбавленным и бедным ионами растворам, таким, как неводные растворы. В таких случаях потенциал диффузии становится довольно высоким, приводя к нестабильному сигналу сравнения. Загрязнённая мембрана электрода также приводит к этому эффекту, так как её засорение приводит к снижению свободного потока электролита.

4.5. Калибровка / настройка сборки для измерения pH

В pH-метре есть два параметра, адаптированные к определённому электроду и подверженные влиянию при настройке сборки pH-электрода и прибора, а именно: смещение нулевой точки (мВ) и угловой коэффициент (мВ/pH) электрода. Поскольку регулировать надо обе настройки, минимальной настройкой является калибровка по двум точкам.

Регулировка нулевой точки и углового коэффициента должны быть проведены для компенсации любых отклонений от теоретических значений. Эти отклонения происходят из-за неидеального поведения электрода. Буферный раствор со значением pH 7.00 соответствует нулевой точке большинства стеклянных pH-электродов и специально предназначен для калибровки нулевой точки. В большинстве случаев для настройки углового коэффициента рекомендуются буферные растворы с pH 4.01, pH 9.21 или pH 10.00 (в зависимости от ожидаемого диапазона измерения).

На рисунке ниже проиллюстрированы обе эти регулировки. Рисунок справа изображает регулировку углового коэффициента, так что видно отклонение сигнала от теоретического значения (0 мВ при pH 7.00). Регулировка смещения показана слева. Здесь изображено отклонение от теоретического значения 59.16 мВ/pH при 25 °C.

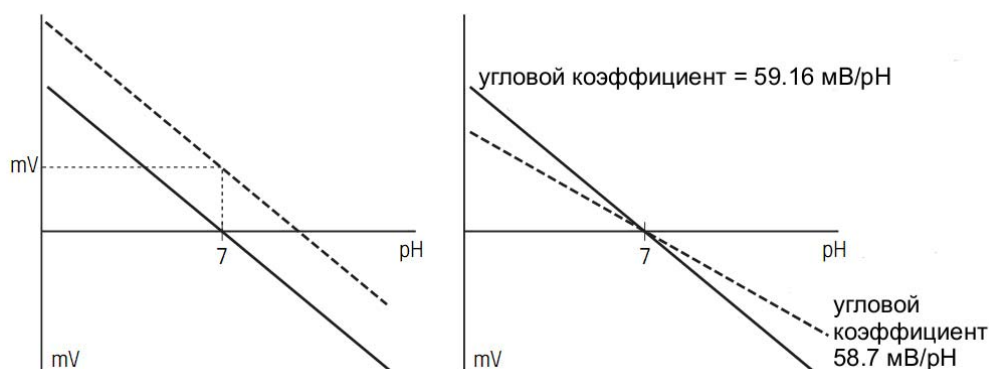


Рис. 26. Слева: регулировка смещения pH-электрода; справа: регулировка углового коэффициента pH-электрода. Толстые линии показывают идеальное поведение электрода, пунктирные показывают его реальное поведение.

4.6. Влияние температуры на измерения рН

Температура имеет влияние и на электрод, и на образец. Мы рассмотрим более пристально это влияние в разделах ниже.

Температурная зависимость электрода

Температура влияет на электрод несколькими различными способами:

Угловой коэффициент

Посмотрев на уравнение Нернста, дающее соотношение между измеренным и реальным значениями рН образца для рН-электрода, можно увидеть, что угловой коэффициент содержит температуру в кельвинах:

$$E = E_0 + 2.3 \frac{RT}{nF} \log_{10} a_{H^+}$$

Когда подставлены все числа, кроме температуры в кельвинах (Т), получаем:

$$E = E_0 - 0.198 \cdot T \cdot \text{pH}$$

Из этого уравнения можно ясно видеть, что угловой коэффициент электрода линейно зависит от температуры. Из-за этой линейной зависимости поведение полностью предсказуемо и может быть скомпенсировано с помощью рН-метра и электрода со встроенным температурным сенсором.

Точка пересечения изотерм

Точка пересечения изотерм зависит от поведения индивидуальных потенциалов от E_1 до E_6 и является характеристикой каждого электрода. Для идеального электрода линии калибровки различных температур пересекались бы в нулевой точке электрода (рН 7.00 при 0 мВ), а угловой коэффициент всегда был бы пропорционален абсолютной температуре.

Поскольку общий потенциал рН-электрода является суммой потенциалов $E_1 - E_6$, каждый из которых имеет свою относительную температурную зависимость, точка пересечения изотерм не всегда может совпадать с нулевой точкой электрода.

Важно, чтобы точка пересечения изотерм и нулевая точка электрода были как можно ближе друг к другу, так как чем ближе они к рН 7, тем меньше будет погрешность в температурной компенсации. Погрешность измерения возрастает с увеличением разницы температур между раствором сравнения и раствором образца. Эти погрешности могут достигать порядка 0.1 единиц рН. Наиболее точное значение рН получается при идентичности температур калибровочного раствора и раствора образца.

Эти погрешности измерения проиллюстрированы на рис. 27.



Рис. 27. Точка пересечения изотерм: теория и практика.

Если реальная точка пересечения изотерм не совпадает с теоретической, погрешность измерения может быть достаточно большой, в зависимости от разницы температур между образцами или между образцом и калибровкой. Более того, погрешность может стать значительной, если реальная точка пересечения изотерм очень далека от теоретической точки пересечения изотерм, а измерение и калибровка проводились при разных температурах.

Дальнейшие температурные феномены

Скорость отклика электрода также может быть непостоянной при изменениях температуры между или во время измерений.

При быстрых изменениях температуры среды традиционный рН-электрод будет дрейфовать, пока температура электрода и среды не станет одинаковой. Чтобы комбинированный электрод быстро реагировал на изменения температуры образца, температура внутреннего рН электрода и внешнего электрода сравнения должна быть идентичной, что возможно только при симметричном их расположении.

Температурная зависимость измеряемого образца

Каждый раствор образца имеет характерную температуру и поведение рН, которые могут быть выражены с помощью так называемого температурного коэффициента, описывающего, как изменяется значение рН с изменением температуры. Поскольку изменение рН различно для каждого образца, его почти невозможно компенсировать.

В первую очередь следует отметить, что константа диссоциации воды сама по себе зависит от температуры. В чистой воде с ростом температуры от 0 до 100 °С нейтральная точка сдвигается на 1.34 единицы рН вниз в результате температурной диссоциации; другими словами, K_w воды понижается с увеличением температуры.

Сходное поведение наблюдается в слабых кислотах и основаниях, поскольку их константы диссоциации также зависят от температуры.

Температурный коэффициент определяется двумя параметрами:

- Коэффициент активности γ
- Константа кислотности pK_a

Температурная зависимость коэффициента активности γ становится больше по мере удаления значения γ от 1, то есть при наличии большого отклонения активности раствора от концентрации. Это особенно верно для концентрированных растворов и растворов, содержащих ионы с высоким электрическим зарядом.

Константа кислотности pK_a также зависит от температуры, но это соотношение нелинейно; это означает, что поведение диссоциации кислоты изменяется с температурой. Это приводит к изменениям в концентрации H^+ и, следовательно, реальном значении pH при изменениях в температуре.

В общем случае органические системы «кислота/основание» показывают более высокий температурный коэффициент, чем неорганические системы, а щелочные растворы более температурно зависимы, чем кислотные растворы.

Это проиллюстрировано следующими примерами:

pH значение при:	20 °C	30 °C
0.001 моль/л HCl	3.00	3.00
0.001 моль/л NaOH	11.17	10.83
Фосфатный буферный раствор	7.43	7.40
ТНАМ буферный раствор	7.84	7.56

Эти примеры ясно показывают, что большие температурные коэффициенты могут быть даже в почти нейтральных растворах, поэтому следует принимать в расчёт температуру при сравнении pH измерений, полученных при различных температурах. В идеале образцы следует измерять при одной и той же температуре, чтобы их можно было сравнивать.

В общем случае невозможно провести температурную компенсацию реальных изменений pH для химических растворов. Тем не менее были составлены таблицы температурной компенсации для стандартных буферных растворов. Такие таблицы для стандартных буферных растворов METTLER TOLEDO приведены в приложении 5.1. Эти таблицы также находятся в памяти всех pH-метров METTLER TOLEDO и при подключении температурного сенсора используются автоматически. Благодаря этому при температуре, при которой происходит калибровка, используется точное значение pH буферного раствора.

4.7. Измерение рН сложных растворов

Различные проблемы могут возникнуть при проведении измерений в образцах, не состоящих из простых для измерения, прозрачных, водных растворов. Эти проблемы могут быть электрического или химического происхождения и кратко обсуждаются в этом разделе.

Щелочная погрешность

Щелочной эффект – это феномен, когда ионы H^+ в гелевом слое рН-чувствительной мембраны частично или полностью заменены щелочными ионами. Это ведёт к заниженному значению рН при измерении. В предельном случае, если можно пренебречь ионной активностью H^+ , стеклянная мембрана реагирует только на ионы натрия.

Хотя этот эффект называется «щелочная погрешность», только ионы натрия или лития вызывают значительные возмущения. Этот эффект возрастает с возрастанием температуры и значения рН ($pH > 9$). Он может быть сведён к минимуму при использовании специального рН-мембранного стекла. Пример поведения электрода в этих условиях дан на рис. 28.

Кислотная погрешность

В очень кислых средах молекулы кислоты абсорбируются гелевым слоем, что приводит к снижению ионной активности H^+ в гелевом слое. Соответственно, регистрируется искусственно завышенное значение рН. Кислотная погрешность менее заметна, чем щелочная погрешность, и встречается только при очень низких значениях рН. Иллюстрация этого также дана на рис. 28.

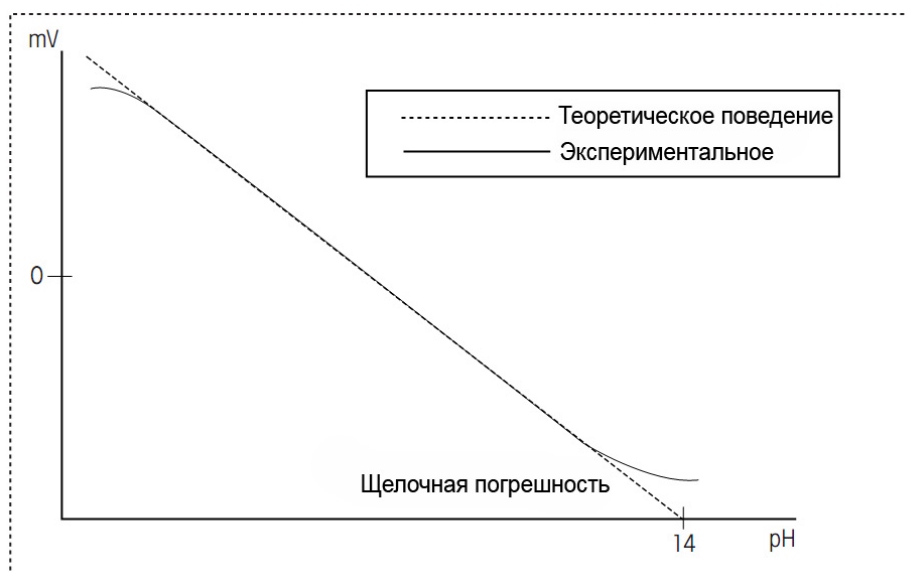


Рис. 28. Иллюстрация щелочной и кислотной погрешности поведения электрода.

Реакции с калибровочным электролитом

Другим источником проблемы могут быть химические реакции между электролитами и измеряемым раствором. Возникающие осадки засоряют мембрану и, таким образом, значительно увеличивают её электрическое сопротивление.

При использовании хлорида калия в качестве электролита сравнения следующие ионы могут вступать с ним в реакцию с образованием малорастворимых соединений: Hg^{2+} , Ag^+ , Pb^{2+} , ClO_4^- .

Хлорид серебра может далее вступать в реакцию с бромидом, йодидом, цианидом и особенно с сульфидами и сульфидными соединениями, такими как цистин и цистеин.

Загрязнение сульфидом серебра приводит к чёрному окрашиванию мембраны. Как описано в главе 2.1, загрязнение мембраны может приводить к неудовлетворительным измерениям из-за:

- Увеличения времени отклика электрода;
- Потенциала диффузии (E_{diff}), который включается в pH-измерение как прямая погрешность.

Чтобы избежать таких реакций между электролитом и раствором образца, можно либо использовать электролит, который не вступает в реакцию с вышеупомянутыми ионами, либо использовать электрод с двойной мембраной и соединяющим их электролитом, который не будет вступать в реакцию с образцом.

Органические среды

Измерение pH органических сред или неводных растворов (менее 5% воды) представляет собой особый случай, поскольку классическое определение pH не применяется к этим образцам.

При определении значения pH в неводных образцах важно отметить, что традиционный диапазон pH от 0 до 14 базируется на поведении воды при диссоциации и, таким образом, в неводных растворах он недействителен. В этом случае важно равновесие реакции диссоциации растворителя, т. е. генерируемых им при диссоциации ионов. Это может привести к полностью отличающимся диапазонам концентрации ионов H^+ в растворителе и к совершенно другой шкале pH. На рис. 28 приведены реальные диапазоны pH для некоторых часто встречающихся растворителей.

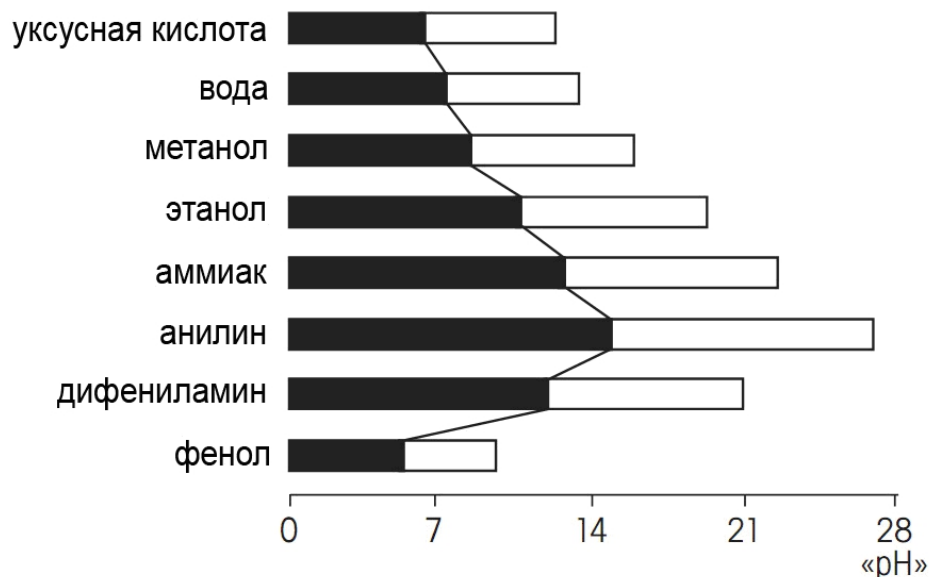


Рис. 29. Шкала pH в различных растворителях.

■ – кислотный диапазон;
□ – щелочной диапазон.

При использовании неводных растворителей (например, при титровании масел) обычно измеряют относительный, а не абсолютный pH. В этом случае важен наблюдаемый скачок потенциала, когда реакция подходит к концу, а не шкала pH. При проведении измерения pH в неводном образце важно помнить, что измерение не даёт абсолютного значения pH. Более того, электрод потеряет свой гидратированный гелевый слой вокруг pH-чувствительной мембраны. Чтобы измерения можно было проводить и в дальнейшем, между экспериментами необходимо регидратировать гелевый слой в богатом ионами водном растворе.

Если необходимо количественное измерение в неводных растворах, можно приготовить калибровочную кривую для стеклянного pH-электрода с различными образцами, имеющими известный состав, соответствующий условиям измеряемых образцов.

Помните, что неводные растворители обычно очень бедны ионами; это может привести к нестабильности результатов.

5. Приложения

5.1. Температурные таблицы для буферных растворов METTLER TOLEDO

Температура	Стандартные pH буферные растворы METTLER TOLEDO								NIST/DIN 19226		
5.0	1.67	2.02	4.01	7.09	9.45	10.65	10.25	11.72	4.004	6.950	9.392
10.0	1.67	2.01	4.00	7.06	9.38	10.39	10.18	11.54	4.001	6.922	9.331
15.0	1.67	2.00	4.00	7.04	9.32	10.26	10.12	11.36	4.001	6.900	9.277
20.0	1.68	2.00	4.00	7.02	9.26	10.13	10.06	11.18	4.003	6.880	9.228
25.0	1.68	2.00	4.01	7.00	9.21	10.00	10.01	11.00	4.008	6.865	9.183
30.0	1.68	1.99	4.01	6.99	9.16	9.87	9.97	10.82	4.015	6.853	9.144
35.0	1.69	1.99	4.02	6.98	9.11	9.74	9.93	10.64	4.026	6.845	9.110
40.0	1.69	1.98	4.03	6.97	9.06	9.61	9.89	10.46	4.036	6.837	9.076
45.0	1.70	1.98	4.04	6.97	9.03	9.48	9.86	10.28	4.049	6.834	9.046
50.0	1.71	1.98	4.06	6.97	8.99	9.35	9.83	10.10	4.064	6.833	9.018

Mettler-Toledo AG, Analytical

CH-8603 Schwerzenbach, Switzerland

Phone +41-44-806 77 11

Fax +41-44-806 73 50

www.mt.com/education-line

Subject to technical changes

© 10/2007 Mettler-Toledo AG

Printed in Switzerland 51300047

MCG MarCom Greifensee56