

Научно-производственное объединение
«Измерительная техника ИТ»

РУКОВОДСТВО
по потенциметрическому анализу
(определение рН в водных растворах и взвесьях
с помощью стеклянных электродов)

Оглавление

1	Понятие о кислотности и щелочности среды	
2	Буферные растворы	
3	Принцип измерения рН	
3.1	Определение рН эталонных растворов	
3.2	«Инструментальный» метод определения рН(метод сравнения)	
3.3	Погрешность лабораторных измерений рН	
3.4	Селективность стеклянных электродов	
4	Основные представления об устройстве и работе стеклянных электродов	
5	Электроды	
5.1	стеклянные электроды	
5.2	электроды сравнения	
5.3	стеклянные комбинированные электроды	
6	Приборы для потенциометрического определения рН (рН-мкметры, иономеры)	
6.1	Погрешность измерений рН с помощью промышленных рН-метров или иономеров	
Приложение А	Крутизна (коэффициент наклона) водородной характеристики стеклянных электродов	
Приложение Б	РН эталонных буферных растворов	
Приложение В	Технические характеристики электродов стеклянных типа ЭС-1 и ЭСТ	
Приложение Г	Технические характеристики электродов сравнения типа ЭСр-1	
Приложение Д	Технические характеристики электродов стеклянных комбинированных типа ЭСК-1	

1 Понятие о кислотности и щелочности среды

Первые представления о кислотности и щелочности водных сред и пищевых продуктов появились, прежде всего, на основе вкусовых ощущений. Еще в XIX веке химики определяли «крепость» кислоты, пробуя ее на вкус. Лишь в начале XX века было установлено, что кислотность (щелочность) среды зависит от содержания в ней ионов водорода. В качестве основного показателя кислотности среды принят показатель рН, - по определению

$$pH = - \lg a_{H^+} \quad (1)$$

здесь a_{H^+} - так называемая активность ионов водорода.

Активность иона можно представить себе, как концентрацию, исправленную на взаимодействие ионов между собой и растворителем, или, иначе говоря, на «неидеальность» раствора.

В первом приближении, если считать раствор «идеальным», то

$$pH \sim -\lg c_{H^+}, \quad (2)$$

Тогда при рН = 1 концентрация ионов водорода составит приблизительно 0,1 моль/д

$$pH = 2 \quad - \quad 0,01 \text{ моль/л}$$

$$pH = 3 \quad 0,001 \text{ моль/л и т.д.}$$

Связь между концентрацией c_{H^+} и активностью a_{H^+} в физической химии записывается следующим образом

$$a_{H^+} = \gamma \cdot c_{H^+} \quad (3)$$

где γ - эмпирический коэффициент активности, отражающий взаимодействие ионов в растворе, а c_{H^+} - концентрация ионов в растворе.

При $c_{H^+} \rightarrow 0$, т.е. в очень разбавленных растворах $\gamma \rightarrow 1$, соответственно $a_{H^+} = c_{H^+}$.

Теоретические исследования показали, что коэффициент активности γ определяется не концентрацией, а так называемой ионной силой раствора I

$$I = 0,5 \sum c_i z_i^2 \quad (4)$$

где c_i и z_i - соответственно моляльная концентрация (моль/кг растворителя) и заряд i -того вида ионов. Для водных растворов при концентрациях не более 0,1 моль/кг H_2O коэффициент активности вычисляют с помощью приближенного уравнения

$$\lg \gamma_{H^+} = -\frac{0,5\sqrt{I}}{1+1,5\sqrt{I}} \quad (5)$$

Примечание. Активность отдельного иона нельзя определить из экспериментальных данных. По международному соглашению для вычисления активности отдельного иона используют уравнение (5) и средний коэффициент активности ионного соединения $\gamma_{\pm} = \sqrt{\gamma_+ \gamma_-}$.

Для 1-1-зарядных соединений типа KCl, NaCl, HCl и т.п. $z=1$, т.е. $I = c$. Коэффициенты активности 1-1-зарядных соединений с концентрацией от 10^{-4} до 10^{-1} моль/ кг H_2O , вычисленные по уравнению (5), представлены в таблице 1

Таблица 1

Моляльность, моль/кг H_2O	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}
γ	0,999	0,964	0,915	0,829

Таким образом, при точных измерениях в диапазоне концентраций от 10^{-3} до 1 моль/л необходимо учитывать коэффициенты активности в кислых и щелочных растворах.

Для наглядности в таблице. 2 приведены значения рН , активности ионов водорода и среды, соответствующие этим значениям рН рН.

Таблица 2

Область кислотности	рН	Активность ионов водорода	Среда (рН)
кислая	0	1	1,24 М НС1
	1	0,1	0,12 М НС1
	2	0,01	0,011 М НС1
	3	0,001	0,00103 М НС1, пищевой уксус (3,2)
	4	10^{-4}	апельсиновый сок (3,7)
	5	10^{-5}	пиво(4,4), кофе (5)
нейтральная	6	10^{-6}	дождевая вода (6-7)
	7	10^{-7}	молоко (6,7),
	8	10^{-8}	
щелочная	9	10^{-9}	Моющие растворы для шелка (9,2)
	10	10^{-10}	Сахарный сироп в процессе варки сахара (9-10)
	11	10^{-11}	0,00011 М КОН, моющие растворы для хлопка (11)
	12	10^{-12}	0,00117 М КОН
	13	10^{-13}	0,129 М КОН
	14	10^{-14}	1,36 М КОН

Введение посторонней нейтральной соли приводит к увеличению рН из-за изменения ионной силы раствора (4). Если, например, рН 0,01 М раствора соляной кислоты

$$\text{pH} = -\lg(\gamma_{\text{сн}^+}) = -\lg(0,915 \cdot 0,01) = -\lg(9,15 \cdot 10^{-3}) = 2,04$$

то рН 0,01 М раствора НС1 + 0,09 М КС1 (I = 0,1) равно

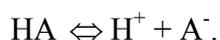
$$\text{pH} = -\lg(0,829 \cdot 0,01) = -\lg(10^{-3}) = 2,08$$

Таким образом, после введения посторонней соли значение рН увеличилось на 0,04. т.е. растворы с одинаковой концентрацией ионов водорода могут отличаться по величине рН, если в них содержатся посторонние нейтральные соли. В концентрированных растворах кислот и щелочей активность ионов водорода определяют с помощью приближенных эмпирических уравнений или непосредственно из экспериментальных данных.

2 Буферные растворы

При измерениях рН и калибровки рН-метров и иономеров необходимо применение так называемых буферных растворов. Буферными растворами называют растворы специального состава , рН которых мало меняется при разбавлении, добавлении сильных кислот и оснований.

Как правило, буферные растворы представляют собой смеси растворов слабых кислот, слабых оснований и их солей. Рассмотрим механизм возникновения буферных свойств таких растворов. Пусть слабая кислота диссоциирует по схеме



но не более, чем на 5% (слабая кислота). В случае добавления в раствор сильной кислоты с ней реагирует анион A^- , образуя недиссоциированную кислоту НА. Наоборот, при

добавлении щелочи кислота НА является источником ионов водорода, связывающих ионы OH^- с образованием воды.

Константа диссоциации слабой кислоты НА определяется уравнением

$$K_{HA} = \frac{C_{H^+} C_{A^-}}{C_{HA}}, \quad (6)$$

где C_{H^+} - концентрация ионов водорода в растворе, C_{A^-} - концентрация анионов, а C_{HA} - концентрация недиссоциированной кислоты. $-\lg K_{HA}$ часто обозначают pK_{HA}

В водном растворе слабой кислоты $C_{H^+} = C_{A^-}$, тогда из уравнения (6) получим

$$C_{H^+} = \sqrt{K_{HA} C_{HA}} \quad (7) \quad \text{или}$$

$$pH = \frac{1}{2} pK_{HA} - \frac{1}{2} \lg C_{HA} \quad (7a)$$

Для растворов, содержащих слабую кислоту и ее соль с сильным основанием, из уравнения (6) можно найти концентрацию ионов водорода

$$C_{H^+} = K_{HA} \frac{C_{HA}}{C_{A^-}} \quad (8)$$

или *pH раствора* (уравнение Гендерсона-Хассельбаха)

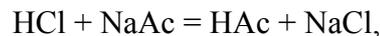
$$pH = pK_{HA} + \lg \frac{C_{A^-}}{C_{HA}} \quad (23a)$$

Пример

Определим pH буферного раствора / 0,1 М уксусной кислоты (НАс) + 0,1 м ацетата натрия (NaAc) /. Учитывая, что $pK_{НАс} = 4,76$ ($K_{НАс} = 1,74 \cdot 10^{-5}$), получим

$$pH = 4,76 + \lg \frac{0,1(C_{NaAc})}{0,1(C_{НАс})} = 4,76$$

При добавлении, например, сильной кислоты в этот буферный раствор в нем протекает реакция



т.е. увеличивается концентрация уксусной кислоты и снижается – уксуснокислого натрия. Полагая концентрацию соляной кислоты в растворе равной C_{HCl} , получим из (8a)

$$pH = pK_{HA} + \lg \frac{C_{A^-} - C_{\text{HCl}}}{C_{HA} + C_{\text{HCl}}} \quad (9)$$

Пример

Добавим 1 мл 1 М соляной кислоты в 0,5 л ацетатного буферного раствора указанного выше состава / 0,1 м НАс + 0,1 М NaAc/

Концентрация соляной кислоты в буферном растворе станет равной $C_{\text{HCl}} = 0,002$ М. Из расчета по уравнению (9) получим

$$pH = 4,76 + \lg \frac{0,098}{0,102} = 4,74$$

В данном случае изменение pH составило 0,02 pH.

Добавим 1 мл 1 М соляной кислоты в 0,5 л 0,001 М HCl (небуферный раствор pH = 3).

Концентрация кислоты после добавления будет равна 0,003 М, а рН – 2,52. Таким образом изменение рН составит 0,48 рН.

Как следует из примера, буферный раствор способен в значительной степени компенсировать влияние добавок сильных кислот (щелочей), т.е. обладает *буферной емкостью*.

Способность буферных растворов компенсировать введение сильной кислоты или щелочи количественно характеризуется так называемой буферной емкостью β , которая определяется экспериментально по формуле

$$\beta = \frac{1}{V} \frac{\Delta n}{\Delta pH} \quad (10)$$

где V – объем буферного раствора в литрах, Δn - количество введенной в буферный раствор кислоты или щелочи в молях, ΔpH изменение рН буферного раствора после введения в него кислоты(щелочи). В справочниках значение буферной емкости указывают по абсолютной величине.

Пример. В 0,1 л ацетатного буферного раствора добавлено 5 мл 1 М NaOH (0,005 моль NaOH). Изменение рН после добавления щелочи составило 0,48 рН. Тогда по формуле (10) получим $\beta = 0,104$.моль/л. Иными словами, чтобы рН 1 литра буферного раствора изменился на единицу, нужно добавить в него 0,104 моля NaOH,.

Буферные растворы характеризуют также «влиянием разбавления» ΔpH , т.е. изменением рН буферного раствора при его разбавлении равным количеством дистиллированной воды.

В следующей таблице представлены данные по буферной емкости и величине ΔpH некоторых стандартных буферных растворов.

Таблица 3

Буферный раствор	рН раствора при 25 °С	β , моль/л	ΔpH
Калий тетраоксалат 0,1 М	1,65	0,07	+0,186
Калий гидротартрат (нас.р-р)	3,56	0,034	0,024
Калий гидрофталат 0,05 М)	4,01	0,016	0,052
Натрий гидрофосфат/калий дигидрофосфат (0,025 М)	6,86	0,029	0,08
Натрий тетраборат (0,01 М)	9,18	0,02	0,01
Натрий гидрокарбонат / натрий карбонат (0,025 М)(10,01	0,029	0,079
Кальций гидроксид (нас. р-р) ₂	12,45	0,09	0,28

Система буферных растворов, приготовленных из некоторых специально подобранных веществ, образует так называемую шкалу рН водных растворов по ГОСТ 8.134-98, принятую на международном уровне.

Значения рН буферных растворов, входящих в эту шкалу, могут быть определены с различной погрешностью. Довольно сложная процедура определения истинного значения рН эталонных растворов 1 разряда (см. раздел 2.1) позволяет использовать их только для особо точных измерений и проверки рабочих эталонов рН более низкого разряда.

Рабочие эталоны буферных растворов 2-го разряда, определенные с погрешностью $\pm 0,01$ рН, готовят из стандарт-титров (специально приготовленных навесок соответствующих веществ, упакованных в герметичную тару). Стандарт-титры 2-го разряда выпускаются ГП ВНИИФТИ по ТУ 2642-001-42218836-96. Стандарт-титры, изготовленные в соответствии с указанным ТУ, воспроизводят шкалу рН от 1,48 до 12,45

Значения рН эталонных буферных растворов I-го разряда, образующих шкалу рН водных растворов в диапазоне температур, приведены в приложении 1.

3 Принцип измерения рН

Рассмотрим измерительную систему, представленную на рис.1. Здесь в анализируемую среду 1 помещены два электрода, - измерительный электрод, чувствительный к ионам водорода (рН- электрод) 3, и электрод сравнения 2, потенциал которого не меняется при изменении рН и состава среды (обычно используют так называемый хлорсеребряный электрод, - подробнее см. гл.5). Разность потенциалов, возникающая между электродами, (E) измеряется высокоомным милливольтметром (рН-метром) 5. Температура среды измеряется термометром 4. Так как потенциал электрода сравнения по определению остается постоянным (опорным), разность потенциалов E обычно называют просто потенциалом электрода относительно электрода сравнения, а метод измерений - потенциометрическим.

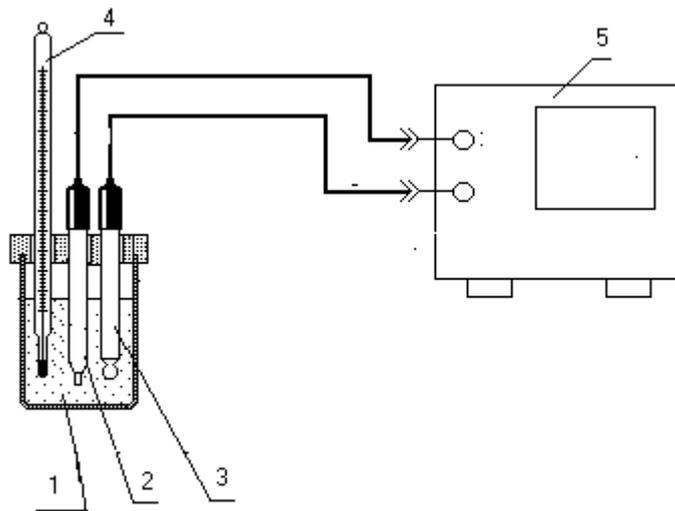


Рисунок 1

Потенциал измерительного стеклянного электрода E зависит от концентрации (точнее, активности) ионов водорода согласно уравнению Нернста. Для системы, представленной на рисунке 1, величина E равна

$$E = \varphi_o + \frac{RT}{F} \ln(a_{H^+}) - \varphi_{cp} \quad (11)$$

где a_{H^+} - активность ионов водорода в среде, φ_o - стандартный потенциал стеклянного электрода, а φ_{cp} - потенциал электрода сравнения. Обозначив

$$\varphi_o - \varphi_{cp} = E_o, \quad \text{а} \quad \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} = 2,303 \frac{RT}{F} \lg a_{H^+} = S_t$$

получим из (11) выражение

$$E = E_o + S_t \lg a_{H^+} = E_o - S_t pH \quad (12)$$

т.е. прямолинейную зависимость потенциала E от pH . Такую зависимость обычно называют водородной характеристикой электрода, а наклон водородной характеристики S_t - крутизной.

Однако прямое определение pH непосредственно из измерений потенциала стеклянного электрода в растворе и уравнения (11) оказывается невозможным. Остается неопределенным потенциал электрода сравнения, входящий в величину E_o . Кроме того, потенциалы стеклянных электродов из одной партии могут отличаться на несколько милливольт

Поэтому международными соглашениями выработаны следующие подходы к решению проблемы точного определения pH буферных растворов:

3.1 Определение точных значений pH эталонных буферных растворов.

Процедура определения pH эталонного раствора с высокой точностью оказывается довольно сложной и требует применения специализированной аппаратуры и приборов. Условно ее можно разделить на два этапа.

На первом этапе проводят измерения потенциала хлорсеребряного электрода сравнения относительно водородного электрода в так называемой «ячейке без переноса»

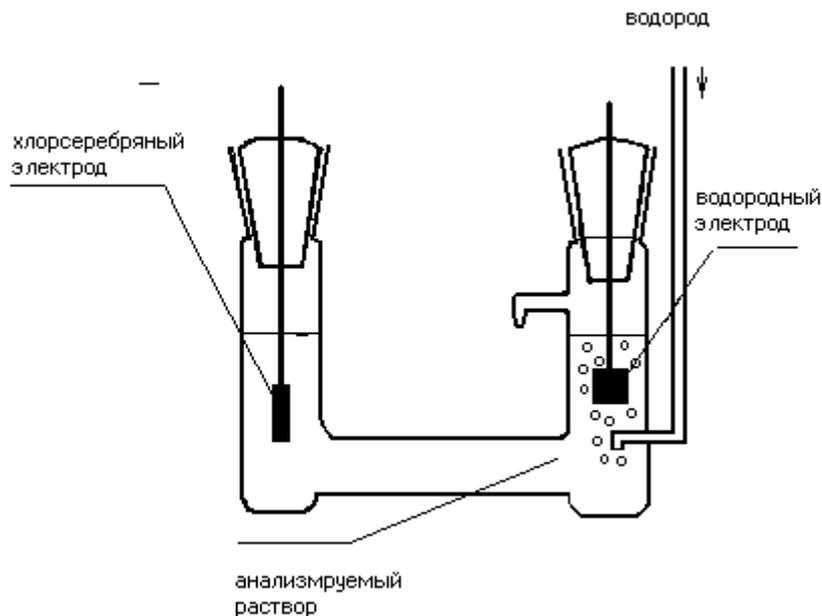


Рисунок 2

Примечание - Водородный электрод представляет собой пластинку из платины, покрытую слоем платиновой черни и погруженную в водный раствор. Через раствор пропускают газообразный водород.

На таком электроде протекает обратимая электрохимическая реакция $H_2 - 2e^- = 2H^+$, а потенциал равен

$$\varphi_{в.э.} = \varphi_o + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}}{\sqrt{p_{H_2}}} \quad (13)$$

т. е. определяется активностью ионов водорода в растворе a_{H^+} и давлением газообразного водорода p_{H_2} , пропускаемого через раствор. В соответствии с международными соглашениями

потенциал водородного электрода при $a_{H^+} = 1$ и $p_{H_2} = 1$ считается равным нулю при всех температурах.

Таким образом, из измерений в ячейке без переноса (рис. 2) в 0,01 М растворе соляной кислоты находят точное значение потенциала хлорсеребряного электрода, чувствительного к ионам хлора, относительно водородного электрода, чувствительного к ионам водорода.

На втором этапе определения рН в ячейках без переноса проводят измерение потенциала водородного электрода в эталонном растворе относительно хлорсеребряного электрода, потенциал которого измерен на первом этапе. Для того, чтобы можно было измерить потенциал хлорсеребряного электрода в эталонном растворе, как правило, не содержащем ионы хлора, в него добавляют небольшое количество хлористого калия. Функцию потенциала, зависящую от рН, находят методом экстраполяции на нулевую концентрацию хлористого калия.

Подробно процедура измерений рН эталонных растворов описана в ГОСТ 8.134-98

Подобные измерения рН эталонных растворов с присвоением им точного значения рН (обычно погрешность измерений находится в пределах $\pm 0,003$ рН при 25°C) проводятся на специальной установке, - «Государственном первичном эталоне шкалы рН».

3.2 «Инструментальный» метод определения рН (метод сравнения)

Наличие эталонных растворов с точно известным значением рН дает возможность более простого и быстрого, но в то же время достаточно точного «инструментального» метода измерений рН

Рассмотрим снова измерительную систему (рисунок 1) со стеклянным электродом и электродом сравнения. Измерим потенциал E_s в эталонном растворе с известным значением рН – pH_s , а затем потенциал E_x в анализируемом растворе с pH_x . В линейном диапазоне водородной характеристики стеклянного электрода значение pH_x анализируемого раствора, очевидно, равно

$$pH_x = pH_s - \frac{(E_s - E_x)}{S} \quad (14)$$

где S - крутизна водородной характеристики электрода. Уравнение (14) является основным соотношением, которое используется для решения практически всех задач определения рН в водных растворах и взвесьях. В данном случае можно сказать, что используется «одноточечная» калибровка. Если измерить потенциал в двух, трех или более эталонных растворах (или растворах с известным значением рН), то возможно проведение двух-, трех- и более -точечной калибровки.

Таким образом, рН раствора находят косвенным методом, измеряя потенциал электрода E в буферном растворе с известным значением рН и в анализируемом растворе.

Очевидно, для определения рН, используя уравнение (14), необходимо знать крутизну S . Теоретическое значение крутизны водородной характеристики рассчитывают, пользуясь табличными значениями физических величин, - универсальной газовой постоянной R и числом Фарадея F (см. уравнение (11)). Учитывая, что абсолютная температура $T = 273 + t$, где t – температура в градусах Цельсия, получим

$$S_t = -(54,197 + 0,1984t) \quad (15)$$

Теоретически рассчитанные значения крутизны водородной характеристики S_t в диапазоне температур от 0 до 95°C представлены в приложении 1.

Для проведения точных измерений рН необходимо, чтобы действительное значение крутизны стеклянного электрода практически совпадало с теоретическим значением. На практике это требование выполняется с высокой точностью для новых, хорошо подготовленных (кондиционированных) электродов

Действительную крутизну водородной характеристики электрода определяют путем измерения его потенциала в двух растворах с точно известными для данной температуры значениями рН.

$$S = \frac{E_2 - E_1}{pH_2 - pH_1} \quad (16)$$

где E_1 и E_2 – потенциалы стеклянного электрода соответственно в первом и втором буферных растворах, а pH_1 и pH_2 – точно установленные значения рН этих растворов при данной температуры.

Обычно в процессе эксплуатации крутизна S_t постепенно снижается. ГОСТ 16287-77 допускает использование стеклянных электродов в течение 1000 часов эксплуатации с крутизной не менее 97% от теоретического значения.

В современных измерительных приборах, как правило, на первом этапе измеряют потенциал в нескольких калибровочных буферных растворах (двух – трех). На основе полученных данных, прибор определяет действительную крутизну водородной характеристики электрода, и запоминает калибровочную водородную характеристику электрода. На втором этапе прибор измеряет потенциал электрода в анализируемом растворе и вычисляет значение рН.

Как показано выше, потенциал стеклянного электрода зависит от температуры (уравнение (11)). Крутизна водородной характеристики увеличивается по мере роста температуры. Однако для каждого типа стеклянных электродов имеется характерное значение рН, при котором потенциал электрода не зависит от температуры, иными словами, водородные характеристики электрода пересекаются в одной точке, получившей название «изопотенциальной». В качестве примера на рис.3 представлены номинальные водородные характеристики выпускаемого НПО «Измерительная техника ИТ» электрода ЭС-10601/7 для нескольких значений температуры. Как видно из рисунка, водородные характеристики пересекаются в одной точке, координаты которой равны $pH_{и} = 7$, а $E_{и} = -25$ мВ.

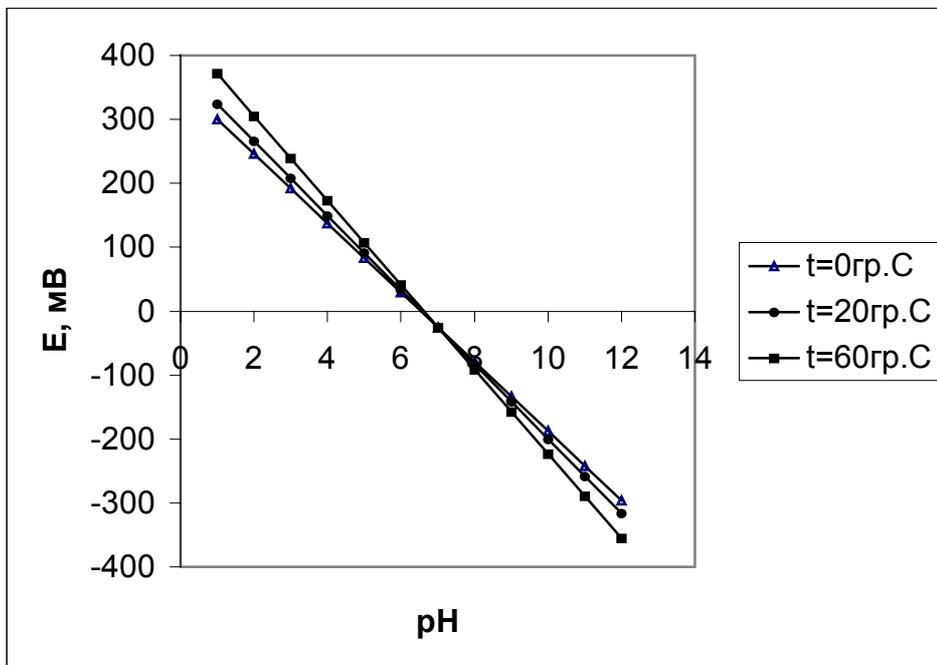


Рисунок 3

Следует однако уточнить, что на практике пересечение прямых $E - pH$ происходит не в точке, а в некоторой области $(pH_{и} \pm \Delta pH_{и}) - (E_{и} \pm \Delta E_{и})$, а соответствующие допуски указываются в технической документации.

Пользуясь координатами изопотенциальной точки можно представить зависимость потенциала электрода E_t от pH для данной температуры t следующим образом

$$E_t = E_{и} + S_t(pH_t - pH_{и}) \quad (17)$$

Для практических расчетов целесообразно пользоваться уравнением (17) в следующем виде

$$E_t = E_{и} - (54,197 + 0,198 \cdot (273 + t (^{\circ}C)))(pH - pH_{и}) \quad (17a)$$

Соответственно pH раствора при температуре t определяется выражением

$$pH_t = pH_{и} + (E_t - E_{и})/S_t \quad (18)$$

где $E_{и}$ и $pH_{и}$ - координаты изопотенциальной точки;

S_t - крутизна водородной характеристики для данной температуре;

pH_t - значение pH буферного раствора при данной температуре.

Для определения действительных координат изопотенциальной точки достаточно провести измерения потенциала электрода в растворе при двух температурах. Желательно, чтобы разность температур была не менее $30 - 40^{\circ}C$. Расчет координат изопотенциальной точки проводят по формулам

$$pH_{зи} = \frac{E_{t1} - E_{t2} + S_{t2} pH_{t2} - S_{t1} pH_{t1}}{S_{t2} - S_{t1}} \quad (19)$$

$$E_{и} = S_{t1}(pH_{и} - pH_{t1}) + E_{t1} \quad (20)$$

где E_{t1} и E_{t2} потенциалы электрода при температуре t_1 и t_2 , S_{t1} и S_{t2} - крутизна при соответствующей температуре, pH_{t1} и pH_{t2} - pH буферных растворов при соответствующей температуре. При этом следует иметь в виду, что pH буферных растворов (см. ниже) несколько меняется при изменении температуры. (см. приложение 2)

Отечественные стеклянные электроды выпускались в основном в трех вариантах по координатам изопотенциальной точки: $pH_{и} = 4$, $pH_{и} = 7$ и $pH_{и} = 10$. Соответственно, эти электроды малочувствительны к изменениям температуры анализируемой среды при pH вблизи изопотенциальной точки. После введения в pH -метры (иономеры) блока автоматической термокомпенсации необходимость в использовании электродов с различными изопотенциальными точками значительно снизилась. Следует заметить, что подавляющее большинство импортных стеклянных электродов выпускаются с координатами изопотенциальной точки $pH_{и}=7$, $E_{и} = 0$., а в технической документации указывается так называемая нулевая точка, - потенциал электрода равен нулю при $pH = 7$.

3.3 Погрешность лабораторных измерений pH

Математическая статистика дает следующее выражение для погрешности σ_Y функции нескольких переменных $Y = f(X_1, X_2, \dots, X_n)$

$$\sigma_Y^2 = (\partial f / \partial X_1)^2 \sigma_{X_1}^2 + (\partial f / \partial X_2)^2 \sigma_{X_2}^2 + \dots + (\partial f / \partial X_n)^2 \sigma_{X_n}^2 \quad (21)$$

где $\sigma_{X1}, \sigma_{X2} \dots \sigma_{Xn}$ – погрешности измерения соответствующей независимой переменной. Для нашего случая измерения рН погрешность σ_{pHx} находят, преобразуя уравнение

$$pH_x = pH_s + (E_s - E_x)/S(t) \quad (14)$$

в уравнение типа (21)

$$(\sigma_{pHx})^2 = (\sigma_{pHs})^2 + (\sigma_{\Delta E} / S(t))^2 + [(E_s - E_x) / S^2] \cdot dS/dt]^2 \cdot (\sigma_t)^2 \quad (22)$$

Рассмотрим возможные случайные погрешности параметров, входящих в уравнение (14).

Погрешность рН эталонных буферных растворов составляет для рабочих эталонов 1-ого разряда $\pm 0,003$ при 25°C и $\pm 0,006$ при температуре от 0 до 60°C ; для рабочих эталонов 2-го порядка погрешность рН установлена в пределах $\pm 0,01$.

Погрешность измерения потенциала для большинства лабораторных рН-метров составляет ± 1 мВ, для некоторых более сложных приборов, например, «Экотест-120». - $\pm 0,2$ мВ.

Примечание - в измеренный потенциал входит так называемый диффузионный потенциал, возникающий на границе между электролитическим ключом электрода сравнения и анализируемым раствором (смотри подробнее ниже). Этот потенциал может достигать значений в несколько милливольт, из-за чего возникает дополнительная погрешность измерений рН. При проведении точных измерений принимают специальные меры, в результате которых диффузионный потенциал снижается до приемлемых значений.

Третий член уравнения (22), характеризующий погрешность измерений, связанную с изменениями температуры и(или) разницей в температуре калибровки и измерения можно представить в следующем виде:

$$(pH_s - pH_x) \frac{1}{S} \frac{dS}{dt} dt \quad (23)$$

Таким образом, учитывая, что расчетное значение $dS/dt = 0,198$ мВ/ $^\circ\text{C}$, получим для температурной погрешность потенциала ΔE_t следующее выражение

$$\Delta E_t = (pH_s - pH_x) \cdot 0,198 \cdot \Delta t \text{ мВ} \quad (24)$$

Аналогичное выражение можно получить на основе уравнения , связывающего потенциал с изопотенциальной точкой

$$\Delta E_t = (pH_x - pH_{и}) \cdot 0,198 \cdot \Delta t \text{ мВ} \quad (24a)$$

На рисунке. 4 показаны водородные характеристики стеклянного электрода при двух температурах, отличающихся не небольшую величину Δt . При увеличении температуры крутизна увеличивается, и потенциал при том же рН увеличивается на ΔE . Однако, если не заметить увеличения температуры и воспользоваться водородной характеристикой (калибровкой) при температуре t , то погрешность измерений рН составит показанную на рисунке величину ΔpH .

Пример измерения рН (25°C).

Возьмем в качестве эталонного буферный раствор 2-го разряда. для которого погрешность определения рН принимается равной $\pm 0,01$ рН.

Погрешность измерений потенциала большинства рН-метров (иономеров) составляет примерно $1,0$ мВ.

Изменения потенциала электрода вследствие колебаний температуры определяется уравнением (18). При изменении температуры на 1°C и разности $(pH_s - pH_x) = 3$ погрешность

изменения рН за счет изменения температуры в процессе измерений равна последнему слагаемому в следующем выражении .

$$(\sigma_{\text{pHx}})^2 = (10^{-2})^2 + (1/59)^2 + (3 \cdot 0,198 \cdot /59)^2$$

Суммарная погрешность измерений составит

$$\sigma_{\text{pHx}} = 2,21 \cdot 10^{-2}$$

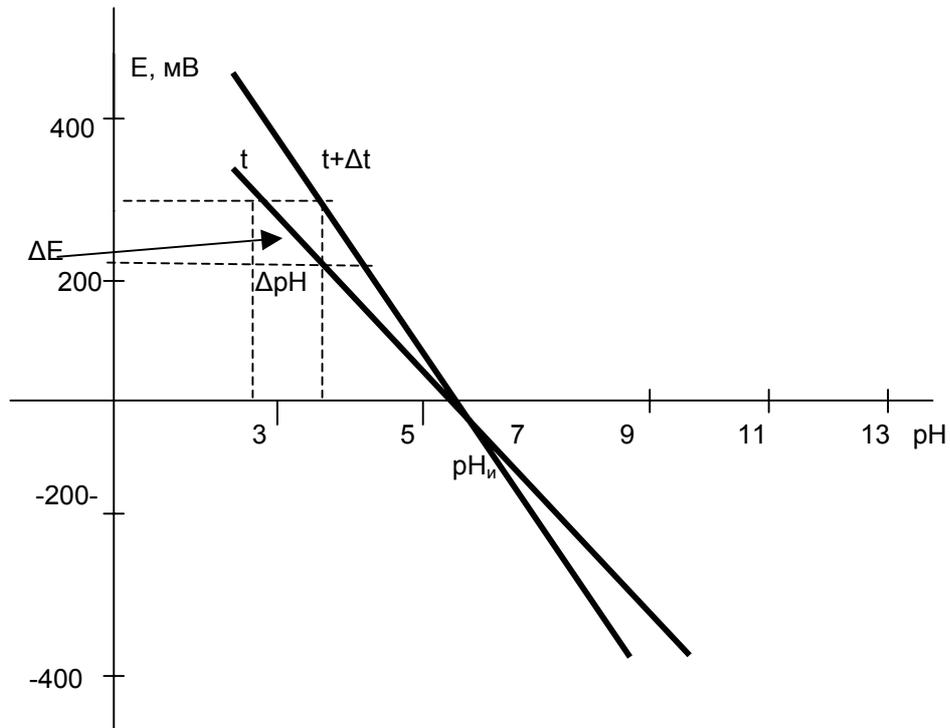


Рисунок 4

Таким образом, погрешность измерения рН существенно зависит от условий проведения измерений и разряда эталонных буферных растворов. При аккуратном проведении измерений в лабораторных условиях можно получить погрешность в определении рН на уровне погрешности определения эталонного буферного раствора.

3.4 Селективность стеклянных электродов

Рассмотренные выше характеристики стеклянных электродов справедливы в том случае, если потенциал стеклянного электрода зависит только от активности (концентрации) ионов водорода в растворе.

В действительности, однако, на работу стеклянного электрода оказывают влияние некоторые другие ионы, - прежде всего ионы натрия, в несколько меньшей степени ионы лития и аммония. Степень мешающего действия ионов на водородную характеристику электрода количественно определяется так называемым коэффициентом селективности, который входит в следующее уточненное уравнение водородной характеристики (уравнение Никольского-Эйзенмана)

$$E = E_0 + S_t \lg(a_H + K_{\text{HNa}} a_{\text{Na}}) \quad (25)$$

где K_{HNa} - коэффициент селективности стеклянного электрода к ионам водорода относительно ионов натрия. Для обычных стеклянных электродов $K_{\text{HNa}} \sim 10^{-13}$, а для более устойчивых (менее чувствительных к ионам натрия) $K_{\text{HNa}} \sim 10^{-14}$. Поэтому в присутствии ионов

натрия в щелочных растворах ($\text{pH} > 12$) на водородной характеристике наблюдаются отклонения от линейности (щелочная ошибка).

Таким образом, стеклянные электроды обладают высокой селективностью к ионам водорода. Влияние мешающих ионов проявляется лишь при очень низких концентрациях ионов водорода (при $\text{pH} > 12$). В качестве примера на рисунке 5 показаны водородные характеристики двух модификаций электродов производства НПО «Измерительная техника ИТ» в щелочной области рН. ($\text{pH} > 8$). Как следует из рисунка, электроды ЭС-10301 в присутствии ионов натрия в концентрации 1,0 моль/л сохраняют практически прямолинейную зависимость потенциала от рН во всем диапазоне рН от 0 до 14, ($K_{\text{Na}} < 10^{-14}$).

Для электродов ЭС-10601 в тех же условиях при $\text{pH} > 12$ наблюдается отклонение от линейности из-за мешающего действия ионов натрия. Для этих электродов линейный диапазон измерения рН составляет от 0 до 12. Область линейной характеристики измерений рН обычно указывается в эксплуатационной документации на электроды.

Следует заметить, что, хотя для электродов ЭС-10301 линейный диапазон измерения рН оказывается шире, чем для электродов ЭС-10601, следует выбирать электроды для работы в некоторых заданных условиях, руководствуясь совокупностью их технических характеристик.

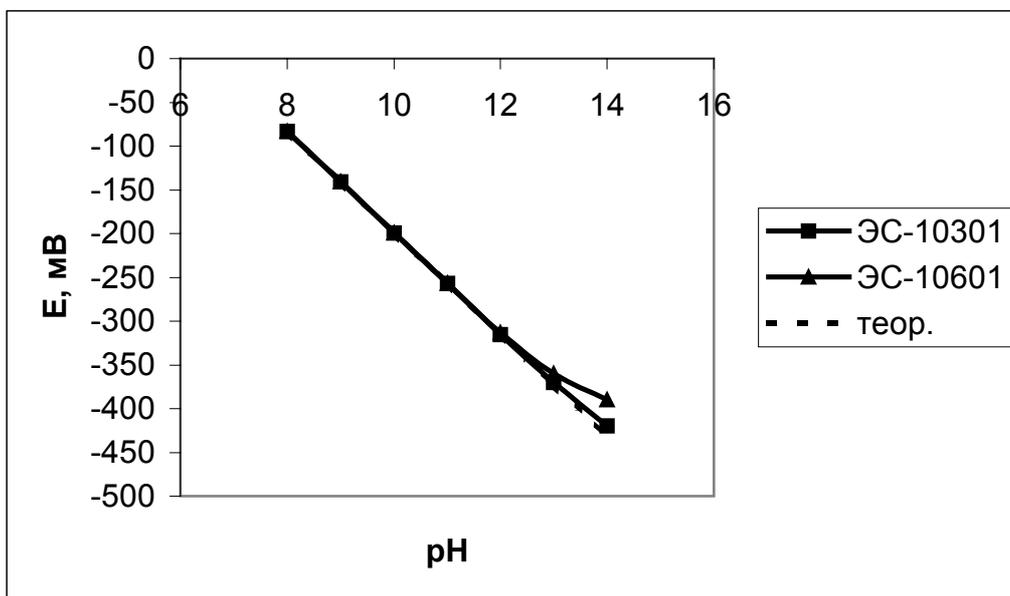


Рисунок 5

В кислых средах водородная характеристика прямолинейна, хотя наблюдаются отклонения от линейности (кислотная ошибка) в сильно кислых средах (более 1 моль/л).

4 Основные представления об устройстве и работе стеклянных электродов

Конструктивно стеклянный электрод представляет собой стеклянную трубку, к торцу которой припаян тонкостенный стеклянный шарик (мембрана) из специального электродного стекла. Шарик (иногда полусфера, конус и т.п.) заполнен электролитом, и в него помещен внутренний электрод (обычно хлорсеребряный).

Электрод сравнения, работающий в паре со стеклянным электродом, представляет собой трубку из диэлектрического материала (обычно, стекла), заполненную электролитом, в которую помещен электрод, образующий с электролитом устойчивую обратимую электрохимическую систему. На трубке имеется пористая мембрана, обеспечивающая жидкостное электрическое соединение электрода с анализируемой средой.

Рассмотрим более подробно разность потенциалов, возникающую между электродами измерительной системы, показанной на рисунке 1. На рисунке 6 схематически показаны

Научно-производственное объединение
«Измерительная техника ИТ»

основные составные части стеклянного электрода и электрода сравнения. Здесь же на диаграмме показаны скачки потенциала на границах фаз, составляющих в целом измерительную систему, разность потенциалов которой собственно и измеряют, - E.

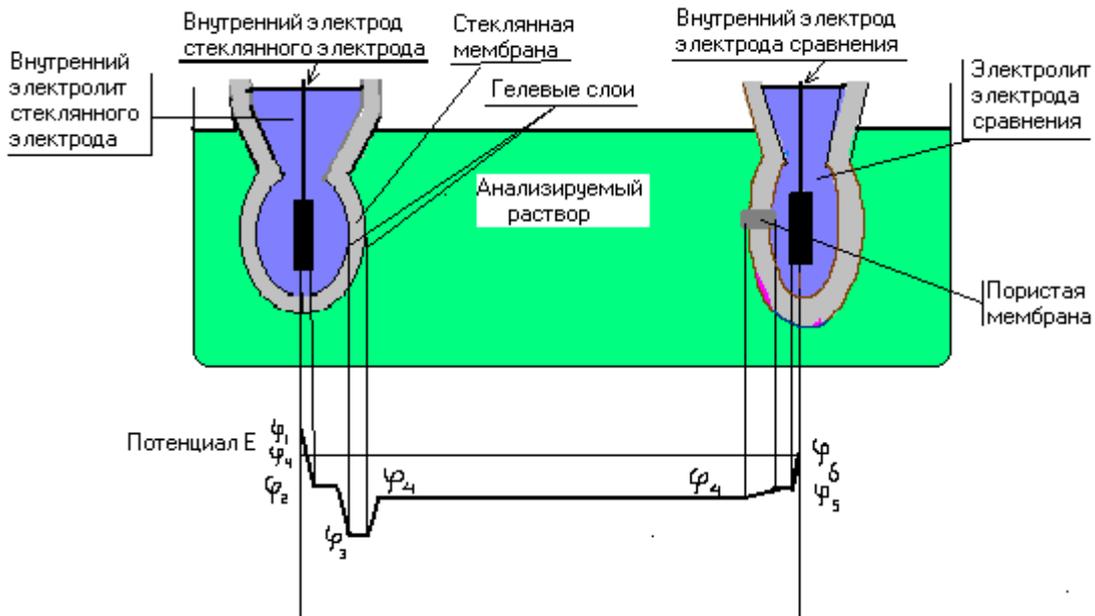


Рисунок 6

Примечание - .. Ввиду высокого сопротивления стеклянной мембраны для обеспечения достаточной точности измерений потенциала (0,1%) измерительный прибор должен иметь входное электрическое сопротивление по крайней мере $> 10^{12}$ Ом. Соответственно, ток в измерительной системе не превышает 10^{-12} А, и омическое падение потенциала даже в стеклянной мембране с высоким сопротивлением оказывается не более 0,1 – 1 мВ. Иначе говоря, разность потенциалов между электродами определяется в основном скачками потенциала на границах фаз.

Скачок потенциала ($\varphi_1 - \varphi_2$) возникает между хлорсеребряным электродом и внутренним электролитом стеклянного электрода, - буферным раствором с добавкой хлорида. Соответственно ($\varphi_6 - \varphi_5$) является скачком потенциала между внутренним электродом и электролитом в электроде сравнения.

Скачки потенциала ($\varphi_2 - \varphi_3$) и ($\varphi_3 - \varphi_4$) определяется свойствами мембраны стеклянного электрода, строение которой условно показано на рисунке 7. В водных растворах поверхность стеклянной мембраны хорошо смачивается водой, и происходит химическое взаимодействие электродного стекла с компонентами раствора. При этом с обеих сторон мембраны образуются специфические тонкие «гелевые» слои, важнейшим свойством которых является способность обратимо адсорбировать ионы водорода из раствора. (толщина таких слоев составляет порядка 0,1 мкм).

Таким образом, между «гелевым» слоем и раствором постоянно происходит обмен ионами водорода. При увеличении концентрации ионов водорода во внешнем (анализируемом) растворе в наружный «гелевый» слой поступает большее количество ионов водорода, и он заряжается положительно относительно внутреннего раствора; - наоборот, при снижении концентрации ионов водорода в растворе ионы водорода выходят из «гелевого» слоя в раствор, и он становится более отрицательным. Соответственно увеличивается или уменьшается потенциал стеклянного электрода относительно электрода сравнения. Величина ($\varphi_1 - \varphi_4$)

представляет собой разность потенциалов между внутренним электродом стеклянного электрода и анализируемым раствором и включает в себя скачок потенциала между внутренним и внешним «гелевыми» слоями мембраны ($\varphi_2 - \varphi_4$). Разность потенциалов

$$\varphi_2 - \varphi_4 = \varphi^0 + S \lg \frac{a_{H^+}(\text{внутренний раствор})}{a_{H^+}(\text{анализируемый раствор})} \quad (26)$$

является той частью разности потенциалов ($\varphi_1 - \varphi_4$), которая собственно и зависит от рН анализируемого раствора и тем самым определяет водородную характеристику стеклянного электрода.

Примечание - В том случае, если рН и концентрация хлорид-ионов в буферных растворах снаружи и внутри мембраны (шарика) одинаковы, то разность потенциалов между хлорсеребряными электродами, находящимися снаружи и внутри мембраны, называют *потенциалом асимметрии*. Существование потенциала асимметрии объясняется некоторой разницей электрохимических свойств поверхности стекла по обе стороны мембраны; обычно он не превышает несколько милливольт.

Скачок потенциала ($\varphi_3 - \varphi_5$) возникает на границе двух жидкостей, - анализируемого раствора и раствора, находящегося в электроде сравнения. На границе этих двух жидкостей (например, на пористой керамической мембране) происходит постоянный диффузионный перенос ионов, а возникающий при этом потенциал «жидкостного соединения» зависит от состава жидкостей и строением границы между ними.

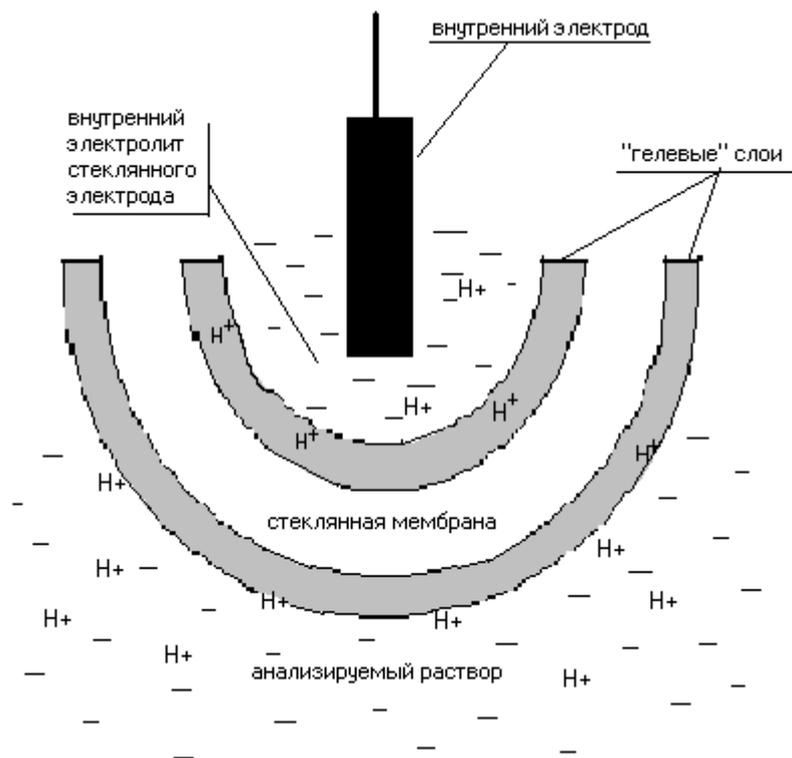


Рисунок 7

Рассмотрим границу двух жидкостей, возникающую в пористой керамической мембране электрода сравнения, т.е. между раствором хлористого калия в электроде сравнения и анализируемым раствором (рисунок 8).

Хлористый калий из электрода сравнения диффундирует в анализируемый раствор. Стрелки на рисунке указывают направление движения и скорость перемещения ионов калия и хлора через диффузионную мембрану.

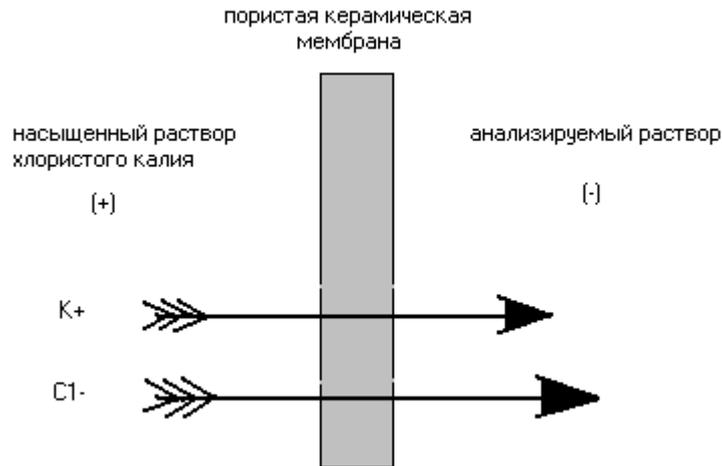


Рисунок 8

Поскольку подвижность ионов Cl^- несколько выше, чем ионов калия, концентрация ионов хлора справа увеличивается, и анализируемый раствор заряжается отрицательно. Таким образом, возникает диффузионный потенциал, который складывается с потенциалом электрода сравнения и искажает результаты измерений pH. Для снижения диффузионного потенциала до приемлемого уровня, необходимо применять в электролитических ключах так называемые «равнопереносящие» электролиты, в которых подвижности катиона и аниона почти не отличаются. Для ориентировки при выборе электролита в электролитическом ключе в таблице 4 представлены данные о подвижности ионов, чаще всего применяемых для заполнения электролитических ключей (при бесконечном разбавлении).

Таблица 4

Состав раствора		Подвижность $U \cdot 10^4, \text{ см}^2/\text{В.с}$ при 25°C
KCl	K^+	7,62
	Cl^-	7,91
KNO_3	K^+	7,62
	NO_3^-	7,41
LiAc	Li^+	4,01
	Ac^-	4,24
NH_4NO_3	NH_4^+	7,62
	NO_3^-	7,41

Диффузионный потенциал можно вычислить, пользуясь приближенными математическими моделями, если известны концентрации и подвижности соответствующих ионов. Расчетные диффузионные потенциалы для некоторых жидкостных границ при 25°C приведены в таблице 5.

Таблица 5

Жидкостная граница	Расчетный диффузионный потенциал, мВ
0,1 М HCl/насыщенный раствор KCl	4,6
1,0 М HCl/насыщенный раствор KCl	14,1
0,1 М NaOH / насыщенный раствор KCl	0,54
1,0 М NaOH / насыщенный раствор KCl	минус 8,6
0,1 М KCl// насыщенный раствор KCl	1,7

Важнейшим условием выбора раствора для электролитического ключа является его индифферентность по отношению к анализируемому раствору. Загрязнение электролитического ключа продуктами реакции или взвешенными частицами вызывает снижение скорости истечения, а следовательно увеличение диффузионного потенциала и погрешности измерений pH.

На практике диффузионный потенциал электродов сравнения оказывается значительно меньшим. Это объясняется тем, что из электролитического ключа происходит медленное истечение электролита, - обычно раствора хлористого калия. Скорость истечения на уровне 0,03 – 1,0 мл/сутки в большинстве случаев оказывается достаточной для того, чтобы обеспечить диффузионный потенциал не более 0,1 – 1,0 мВ.

5 Электроды

5.1 Стекланные электроды

Типичная конструкция стеклнного электрода приведена на рис. 9. К корпусу, состоящему из двух коаксиальных стеклнных трубок 1 и 2, припаяна мембрана (тонкостенный шарик) из специального электродного стекла 3. Между трубками 1 и 2 может быть установлен металлический электростатический экран 4 . Во внутреннюю трубку и стеклнный шарик залит буферный раствор с добавкой хлористого калия и помещен хлорсеребряный электрод 5*. В верхней части внешней стеклнной трубки помещена пластмассовая втулка 6, внутри которой экран и хлорсеребряный электрод соединяются с экранированным кабелем. Такой вариант стеклнного электрода называют электродом с жидкостным заполнением.

Другим вариантом стеклнного электрода является твердоконтактный электрод, нижняя рабочая часть которого показана на рис.10. (обозначения аналогичны указанным на рис.12). Здесь на внутреннюю поверхность мембраны нанесен слой металлического сплава , соединенного с кабелем металлическим проводом Твердоконтактные стеклнные электроды не содержат драгметаллов, имеют устойчивый потенциал с погрешностью ± 5 мВ, выдерживают повышенную температуру в течение длительного времени. Эти электроды рекомендованы для работы в технологических средах, содержащих $\text{Ca}(\text{OH})_2$, например, в сахарной промышленности. Однако твердоконтактные электроды имеют высокий отрицательный потенциал, который необходимо компенсировать при работе с электронными

*Хлорсеребряный электрод готовят анодным окислением серебра, в результате чего он принимает темно-серый или бурый цвет.

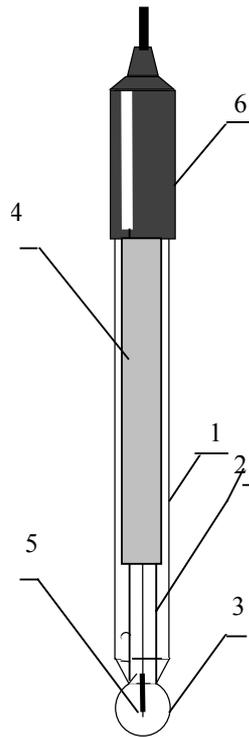


Рисунок 9

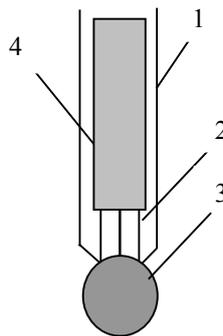


Рисунок.10

преобразователями с диапазоном измерений $\pm 2,0$ В или использовать приборы с более широким диапазоном измерения потенциала.

В зависимости от назначения электрода мембрана может иметь различную форму. Для измерений во взвешках и пульпах, создающих значительные механические нагрузки на мембрану, особенно в потоке, мембрану выполняют в форме полусферы и несколько увеличивают ее толщину. Для измерений в пищевых продуктах, например, твороге и сыре мембрану выполняют в виде конуса. Диаметр мембраны – шарика также может варьироваться соответственно назначению электрода.

Основными техническими характеристиками электрода являются:

- линейный диапазон измерений рН;
- допустимый температурный диапазон измерений;
- электрическое сопротивление электрода.

Первые две характеристики в основном определяются свойствами электродного стекла, применяемого для изготовления мембраны. Электрическое сопротивление зависит как от свойств стекла, так и от формы мембраны и ее толщины.

В приложении 4 указаны основные технические характеристики и габаритные размеры электродов выпускаемых НПО «Измерительная техника ИТ», а также их

конструктивные особенности и области применения электродов. В условном обозначении электрода электродное стекло соответствует третьей цифре после тире, следующие две цифры указывают его конструктивное исполнение.

Как нетрудно заметить, электроды с широким линейным диапазоном измерений рН (0-14) , - ЭС-103..., - имеют значительно более высокое электрическое сопротивление и рабочий температурный диапазон, ограниченный снизу температурой 20°C.

Электроды с линейным диапазоном рН 0-12 работают при более низкой температуре, - до 0°C. При этом электрическое сопротивление таких электродов относительно невелико, поэтому в большинстве случаев они оказываются более удобными для измерений за исключением сильно щелочных сред.. В этом отношении оптимальные характеристики имеют электроды типа ЭС-10601 – ЭС-10619, имеющие температурный диапазон 0-100°C при относительно низком сопротивлении мембраны 10-80 МОм

Основные характеристики стеклянных электродов типа ЭС-1 представлены в приложении

Правила эксплуатации и хранения

- 1. Для создания на поверхности мембраны чувствительного к ионам водорода «гелевого» слоя (см.гл.3) перед измерениями необходимо выдержать стеклянный электрод (стеклянный шарик) в 0,1 М растворе соляной кислоты в течение 1 – 3 суток чем более длительный срок хранился электрод на воздухе, тем дольше следует вымачивать его в разбавленной кислоте).*
- 2. Перед каждым измерением промыть электрод дистиллированной водой и осушить стеклянный шарик фильтровальной бумагой.*
- 3. Хранить электрод между измерениями, поместив стеклянный шарик в 0,1 М раствор соляной кислоты.*

Примечание - Не рекомендуется хранить электроды в дистиллированной или деионизованной воде.

- 4. Белковые загрязнения после измерений в молоке, молочных продуктах и др. удаляют раствором пепсина в 0,1 М соляной кислоте.*

Возможные неисправности и их устранение

- 1. Неустойчивый потенциал , произвольные изменения потенциала, - плохой контакт в разъемах, обрыв или иное повреждение кабеля - Восстановить надежный контакт в разъемах и кабеле.*
- 2. Электрод не реагирует на изменение рН анализируемого раствора, - потенциал электрода не меняется. - Трещина в стеклянном шарике электрода, электрод подлежит замене.*
- 3. Электрод имеет коэффициент наклона водородной характеристики ниже 0,97 от теоретического значения - выдержать электрод 1-2 суток 0,1 М соляной кислоте. Если коэффициент наклона не восстанавливается, - заменить электрод, как выработавший свой срок службы.*

5.2 Электроды сравнения

Принципиальная конструкция электрода сравнения схематически представлена на рисунке 11

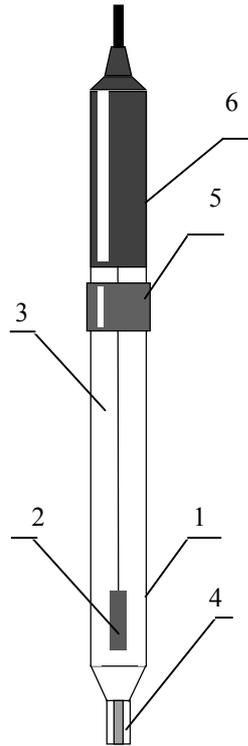


рисунок 11

В стеклянную или пластмассовую трубку 1, заполненную электролитом, помещен электрод 2 - полуэлемент, представляющий собой обратимую электрохимическую систему совместно с электролитом 3 (внутренним раствором). Жидкостное соединение с анализируемым раствором осуществляется через электролитический ключ 4, чаще всего выполненный в виде пористой керамической пластины (стержня) или асбестового фитиля. Электрод сравнения заполняется электролитом через отверстие (на рисунке под защитным кольцом 5), токоотвод от электрода полуэлемента соединяется с кабелем внутри втулки 6.

Конструкция электрода с двойным электролитическим ключом представлена на рис.12.

Корпус электрода состоит из двух трубок, внутренней 1 и внешней 2. Во внутренней трубке находится электрод – полуэлемент 3 . Внутренний электролитический ключ 4 обеспечивает жидкостное соединение электрода – полуэлемента с электролитом, находящимся во внешней трубке 2. Электролит во внешней трубке заливают и пополняют через отверстие, закрытое пробкой или съёмным кольцом 5; токоотвод от электрода полуэлемента соединяется с кабелем внутри втулки 7. Электролит во внешней трубке контактирует с анализируемым раствором через внешний электролитический ключ 6 (например, пористый керамический стержень). Электролит во внешней трубке иногда называют электролитом солевого мостика. Преимуществом электродов с двойным ключом является то, что в них электрод – полуэлемент изолирован от внешних воздействий и более устойчив, чем в обычных электродах сравнения. Кроме того, в них жидкостное соединение с анализируемой средой может осуществляться не только через раствор хлористого калия, но и другие электролиты, например, растворы азотнокислого натрия или аммония, заливаемые во внешний корпус электрода.

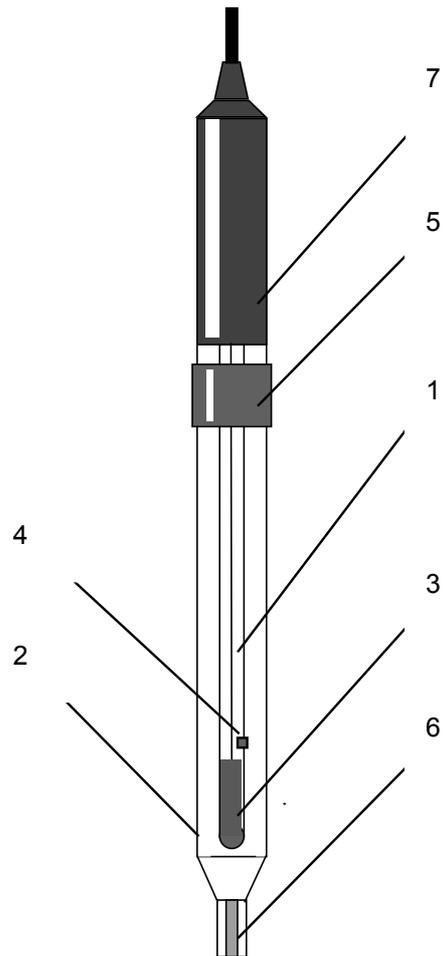


Рисунок 12

Электроды сравнения подразделяют на *проточные* и *непроточные*.

Изображенные на рисунках 11 и 12 электроды называют проточными, поскольку в рабочем состоянии с открытым заливочным отверстием происходит медленное истечение раствора хлористого калия через электролитический ключ, что способствует снижению диффузионного потенциала.

Непроточные электроды сравнения (рисунок 12а) не имеют заливочного отверстия и заполняются электролитом при изготовлении. Жидкостное соединение с анализируемой средой осуществляется через пропитанную электролитом полимерную пленку 1, находящуюся между стенкой электрода и резиновой пробкой 2. В этом электроде не расходуется электролит и соответственно не требуется его доливка. Однако непроточные электроды имеют относительно высокий диффузионный потенциал, и точность измерений с непроточным электродом оказывается несколько ниже чем с проточным. Непроточные электроды применяют главным образом в промышленных установках, где не требуется высокая точность измерений рН.

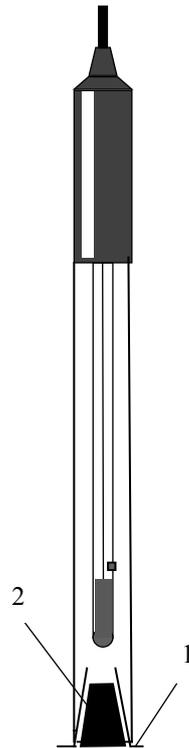


Рисунок 12а

Диффузионный потенциал электродов сравнения измеряют, пользуясь образцовым электродом сравнения с ключом, имеющим большую скорость истечения (нулевой диффузионный потенциал) в следующей последовательности:

1. Измеряют потенциал электродной системы

Электрод сравнения насыщенный раствор хлористого калия	Образцовый хлорсеребряный электрод сравнения с электролитическим ключом с истечением 1,5 – 3,0 мл/су
--	--

Измеренное значение E представляет собой потенциал проверяемого электрода сравнения относительно образцового. В соответствии с ГОСТ 16286-84 электроды не должны отличаться более чем на 3 мВ.

2 Измеряют потенциал E_1 электродной системы

Электрод сравнения 0,2 М НС1	Образцовый хлорсеребряный электрод сравнения с электролитическим ключом с истечением 1,5 – 3,0 мл/су
--------------------------------	--

Разность потенциалов $E_1 - E$ принимают за диффузионный потенциал электрода сравнения в кислых средах, поскольку считают потенциал образцового электрода с большим истечением за нуль.

3 Измеряют потенциал E_2 электродной системы

Электрод сравнения | 0,2 М NaOH || Образцовый хлорсеребряный электрод
сравнения с электролитическим ключом
с истечением 1,5 – 3,0 мл/су

Разность $E_2 - E$ представляет собой диффузионный потенциал электрода сравнения в щелочных растворах.

Согласно ГОСТ 1628-84 диффузионный потенциал электрода сравнения по абсолютной величине не должен превышать 12 мВ.

В электродах сравнения используют различные электрохимические системы. Особое место среди них занимает водородный электрод. (см. раздел 2.1).

Справочные данные о потенциалах электрохимических систем, в том числе применяемых для электродов сравнения, указаны относительно нормального водородного электрода.

Для электродов сравнения применяют электрохимические системы, обратимые как относительно катионов, так и анионов. Чаще всего применяются хлорсеребряный, каломельный и другие электроды сравнения, обратимые относительно анионов.

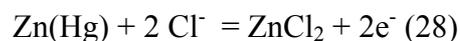
Так, например, потенциал хлорсеребряного электрода сравнения определяется активностью ионов хлора в растворе и равен

$$\varphi = \varphi_{\text{Ag/AgCl/Cl}^-}^{\circ} - S_t \lg a_{\text{Cl}^-} \quad (27)$$

где $\varphi_{\text{Ag/AgCl/Cl}^-}^{\circ}$ - стандартный потенциал хлорсеребряной электрохимической системы (при $a_{\text{Cl}^-} = 1$ при температуре 25°C. Благодаря своей высокой устойчивости и надежности хлорсеребряный электрод сравнения широко используется в лабораторной практике и промышленности.

Поясним необходимость использования других электрохимических систем для создания электродов сравнения. Как известно, разность потенциалов E электродной системы, зависит от типа стеклянного электрода, значения рН и потенциала электрода сравнения. При комнатной температуре диапазон потенциалов стеклянного электрода при изменении рН от 0 до 14 составляет около 0,8 В, положение этого диапазона на оси потенциалов зависит от изопотенциальной точки стеклянного электрода. Например, потенциал жидкостного стеклянного электрода с $pH_{\text{и}} = 7$ и $E_{\text{и}} = -50$ мВ в растворе с $pH = 7$ относительно хлорсеребряного электрода близок к нулю. В то же время потенциал твердоконтактных стеклянных электродов типа ЭСТ существенно смещен в отрицательную сторону примерно на 2 В. Таким образом, потенциал твердоконтактного стеклянного электрода относительно хлорсеребряного электрода в диапазоне рН от 0 до 14 находится в области -(2-3)В. Так как диапазон допустимого входного напряжения большинства промышленных рН-метров и иономеров ограничен ± 2 В, несогласованность диапазона потенциала электродной системы и диапазона входного напряжения измерительного преобразователя послужила причиной разработки ряда модификаций электродов типа ЭСр-1 с отличными от хлорсеребряной электрохимическими системами.

Модификации ЭСр-10701 – ЭСр-10705 выполнены на основе цинковой электрохимической системы, в которой протекает реакция



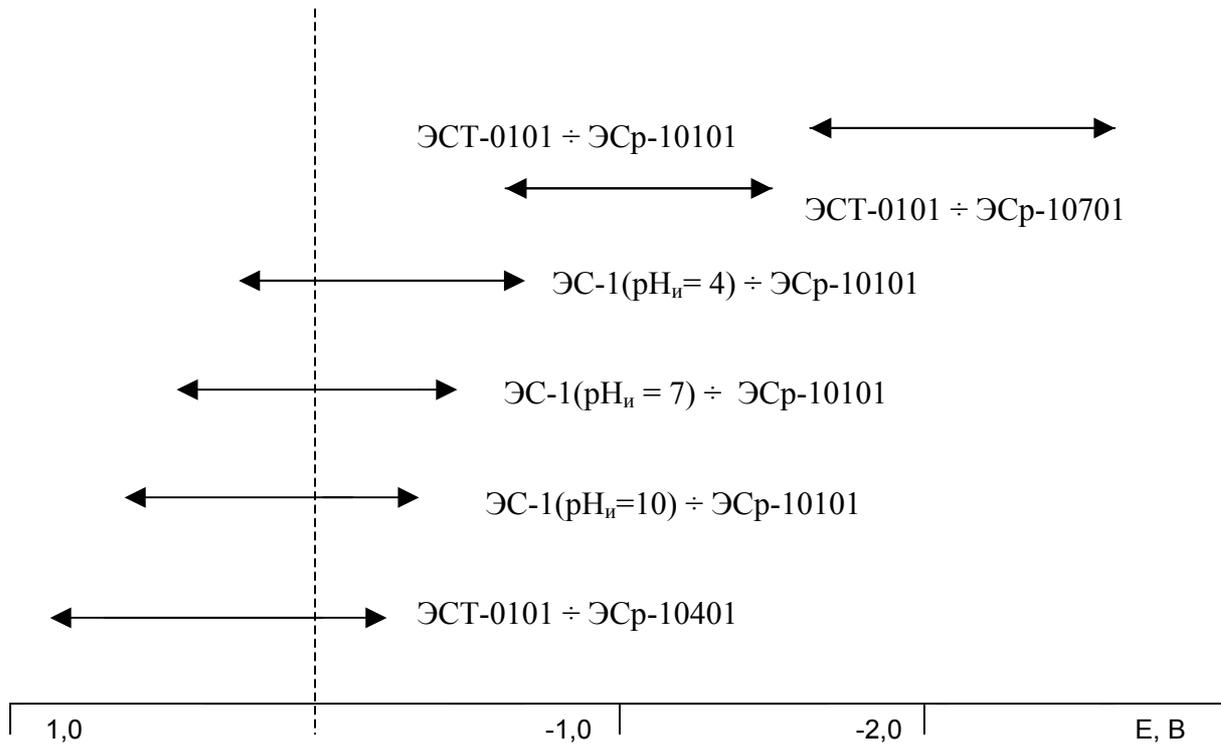


Рисунок 13

Например, потенциал стеклянного твердоконтактного электрода ЭСТ-0101 относительно цинкового электрода сравнения ЭСр-10701 не превышает 1,5 В. по абсолютному значению, что дает возможность пользоваться выпущенными ранее иономерами и промышленными преобразователями.

Аналогичную роль выполняет электрод сравнения ЭСр-10401; его потенциалобразующий полуэлемент представляет собой твердоконтактный стеклянный электрод, помещенный в буферный раствор. Разность потенциалов электродной системы, состоящей из твердоконтактного стеклянного электрода и электрода сравнения ЭСр-10401, находится в пределах $\pm 2,0$ В.

На рисунке 13 показаны диапазоны разности потенциалов, соответствующие изменению рН среды от 0 до 14 для стеклянных электродов типа ЭС-1 и ЭСТ в паре с различными модификациями электродов сравнения.

Основные технические характеристики электродов сравнения представлены в приложении .5.

Внутреннее сопротивление электрода сравнения

При проведении технологических процессов рабочая среда часто находится в металлических емкостях и трубопроводах, которые из соображений техники безопасности заземляют. При измерениях рН непосредственно в рабочей среде электрод сравнения оказывается включенным в так называемую «возвратную цепь» через землю и сопротивление изоляции (см. рис. 17)

Если электрод сравнения соединен с землей рН-метра (или сопротивление изоляции невелико), то через электрод сравнения идет ток «саморазряда», вызванный наличием паразитного источника тока, образованного корпусом емкости, заполненной технологическим

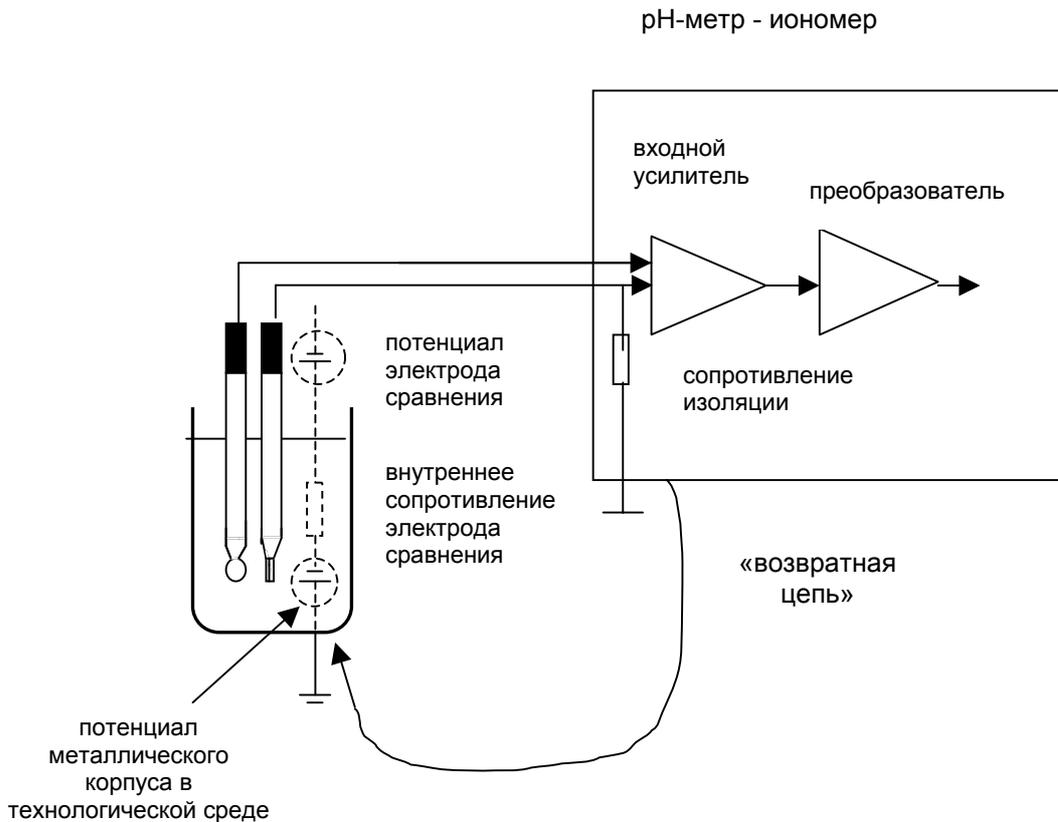


Рисунок 14

раствором. Для снижения влияния «возвратной цепи» внутреннее сопротивление электрода сравнения должно быть относительно небольшим: обычно в технической документации ограничивают внутреннее сопротивление 20 кОм

Подготовка к работе

1. Залить в электрод (проточный) через отверстие, расположенное в верхней части электрода, раствор хлористого калия концентрацией от 3,0 М до насыщенного при 20 °С в соответствии с паспортом на данный электрод. Примечание - Двухключевые электроды поставляются залитыми электролитом. в случае его вытекания следует долить электрод до уровня заливочного отверстия.
2. Перед началом измерений следует открыть заливочное отверстие и промыть внешний ключ (пористую мембрану) дистиллированной водой.

Особенности эксплуатации

1. Не допускается снижение уровня электролита в корпусе электрода (одноключевого и двухключевого) ниже половины его длины.

5.3 Комбинированные стеклянные электроды

Комбинированный стеклянный электрод представляет собой измерительное устройство, объединяющее в одном корпусе стеклянный электрод и электрод сравнения. Такие электроды широко распространены в лабораторной практике во всем мире, поскольку оказались очень удобными в обращении.

Схема устройства электрода представлена на рисунке 15.

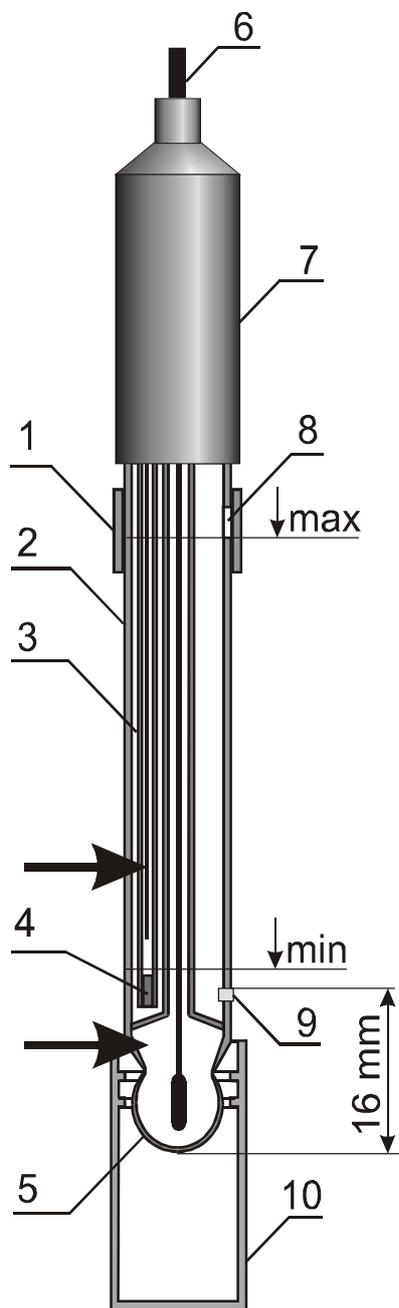


Рисунок 15

Основой электрода является стеклянный корпус 2, в нижней части которого расположена сферическая рабочая мембрана 5. В верхней части стеклянного корпуса установлен пластмассовый колпачек 7 с соединительным кабелем 6. Для подключения электрода к рН-метрам и иономерам на кабель устанавливают разъемы различного типа (см. приложение 7).

Внутри стеклянного корпуса 2 установлен двухключевой электрод сравнения. Этот электрод состоит из пластмассовой трубки 3, заполненной 3 М раствором КС1. В трубке находится хлорсеребряный полуэлемент, а в нижнюю торцевую часть трубки установлен

пористый керамический электролитический ключ 4 (внутренний). Полость корпуса 2 заполнена электролитом 3М КС!, а в его нижней части находится второй (внешний) электролитический ключ 9, также выполненный из пористой керамики.

Таким образом, встроенный электрод сравнения состоит из двух емкостей, - внутренней и внешней, заполненных электролитом и разделенных пористой керамической перегородкой. Контакт с анализируемым раствором осуществляется через вторую пористую перегородку 9. Внутренняя часть электрода сравнения заполняется при его изготовлении, внешняя часть (солевой мостик) допускает дозаполнение или использование других равнопереносящих электролитов вместо раствора хлористого калия (KNO_3 , NH_4Cl , NH_4NO_3). Для этого в корпусе комбинированного электрода имеется отверстие (8), закрытое защитным кольцом (1) или специальной пробкой. Обычно электрод сравнения в комбинированном электроде заполняется не насыщенным раствором хлористого калия а его 3 М раствором, поскольку в нем не образуется осадок твердого хлористого калия.

Существуют различные варианты устройства комбинированных электродов. Среди них следует назвать одноключевой комбинированный электрод, у которого внутренний (встроенный) хлорсеребряный электрод сравнения помещен непосредственно в объем трубки 2. В этом случае имеется только одна пористая перегородка 9. Объем в трубке 2 должен быть постоянно заполнен раствором хлористого калия.(рисунок 16).

Внешний корпус трубка 2 может изготавливаться не только из стекла, но и из пластмассы. В этом случае электрод имеет только одну стеклянную трубку с припаянной к ней мембраной. Такие электроды с внешним пластмассовым корпусом, очевидно, более устойчивы к механическим воздействиям.

Форма мембраны также может изменяться в зависимости от назначения электрода. например, выполнена в виде плоскости или конуса.

Технические характеристики комбинированных электродов различного назначения представлены в приложении 6

Подготовка к работе

- 1 Поместить рабочую мембрану (шарик) электрода в 0,1 М раствор HCl и выдержать в нем не менее 8 часов. После такого вымачивания электрод готов к измерениям*
- 2 Проверить уровень электролита во встроенном электроде сравнения; довести его до уровня заливочного отверстия (уровень «тах» на рис 15). Для этого сдвинуть защитный поясик (1) и при помощи шприца долить 3 М раствор KCl.*
- 3 В процессе транспортировки или хранения электрода в горизонтальном положении возможно образование воздушных пузырей внутри встроенного электрода сравнения и шарика – рабочей мембраны, что может нарушить нормальную работу электрода. Поэтому следует убедиться в отсутствии пузырей воздуха в местах, указанных на рис 15 стрелками, и при необходимости удалить их встряхиванием (как встряхивают медицинский термометр), при этом пузыри должны переместиться в верхнюю часть электрода.*
- 4 Следует проверить наличие жидкостного контакта в электролитическом ключе(9), - на приложенной к нему фильтровальной бумаге должен выступить след вытекающего раствора. При отсутствии следа вытекающего раствора целесообразно создать во внешнем объеме встроенного электрода сравнения повышенное давление с помощью резиновой груши, приставленной к заливочному отверстию.*

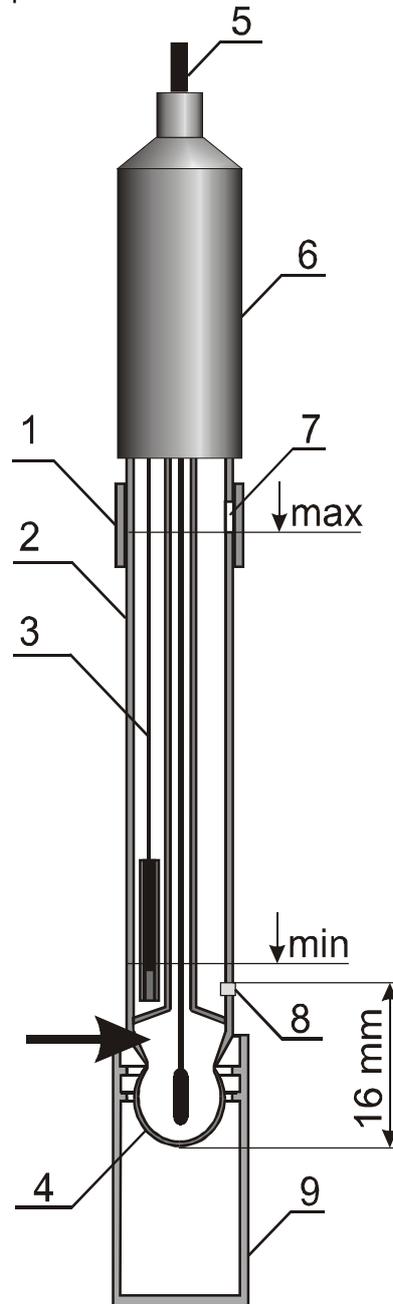


Рисунок 16

-
- **Особенности эксплуатации**
 - 1 Не допускается использование электрода в растворах, содержащих фторид-ионы и вещества, образующие осадки и пленки на поверхности электрода.
 - 2 Глубина погружения электрода в анализируемый раствор должна быть такой. Чтобы электролитический ключ (9) находился в растворе. Минимальная глубина погружения составляет около 16 мм.
 - 3 В процессе измерения следует следить за уровнем электролита во встроенном электроде сравнения; он должен быть выше уровня анализируемого раствора. Не допускается эксплуатация электрода с уровнем электролита ниже уровня «min», показанного на рис.15..
- **Правила хранения и эксплуатации**
 - 1 Между измерениями электрод следует хранить в вертикальном положении в 0,1 М растворе HCl или буферном растворе с pH 1,68.

- 2 При длительных перерывах в работе электрод промыть снаружи дистиллированной водой, осушить фильтровальной бумагой, заполнить встроенный электрод сравнения 3 М раствором KCl до уровня заливочного отверстия. Закрывать заливочное отверстие защитным пояском (8). Налить в защитный колпачок (10) 0,5-1,0 мл 0,1 М раствора HCl или буферного раствора с рН 1,68 и надеть его на электрод. Хранить электрод в вертикальном положении.

6 Приборы для потенциометрического определения рН (рН-метры, ионометры)

Измерение рН проводят с помощью специальных измерительных приборов, предназначенных для работы со стеклянными электродами. Эти приборы, - рН-метры (ионометры), удобны для пользователя, поскольку в них производится не только измерение потенциала, но и его преобразование потенциала стеклянного электрода в значение рН анализируемого раствора..

Одна из возможных структурных схем измерительного прибора представлена на рисунке 17.

Разность потенциалов от электродной системы, - измерительного (стеклянного) электрода и электрода сравнения - поступает на входной усилитель с высоким входным сопротивлением, согласованным с внутренним сопротивлением стеклянного электрода, как это показано ранее ($R_{вх} \approx 1000R_{электрода}$). Сигнал от термодатчика также поступает на соответствующий усилитель. Далее сигналы с помощью коммутатора и микропроцессорного контроллера обрабатываются и подаются в аналогово-цифровой преобразователь (АЦП). Результаты измерений отображаются на жидкокристаллический дисплей. Выбор режима работы и настройка прибора проводится с помощью клавиатуры управления.

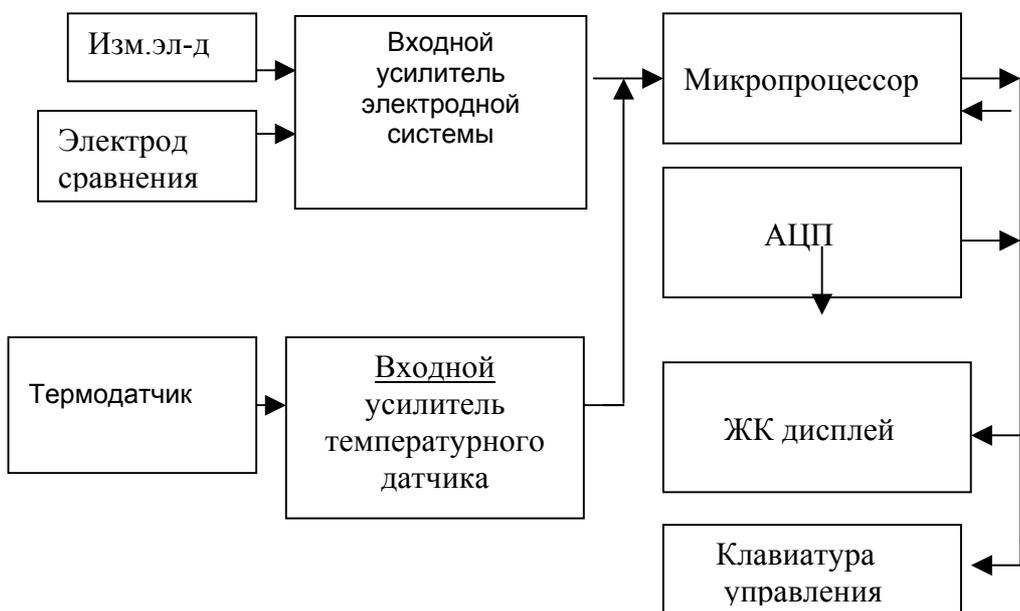


Рисунок 17

В ранее выпускавшихся приборах калибровка проводилась вручную с помощью подстроечных резисторов, обеспечивающих совмещение водородной характеристики стеклянного электрода с передаточной функцией $E = f(\text{pH})$ рН-метра (ионометра). В современных приборах микропроцессор на стадии калибровки запоминает значения потенциалов стеклянного электрода в эталонных буферных растворах - калибровочных, находит передаточную функцию $E = f(\text{pH})$, после чего на стадии измерения преобразует потенциал стеклянного электрода в анализируемом растворе в цифровое значение рН.

В таких рН-метрах (иономеров), как правило, имеется ручная и (или) автоматическая термокомпенсация. Установка значения температуры ручным регулятором предполагает ввод в передаточную функцию соответствующего значения крутизны S . Автоматическая термокомпенсация предполагает наличие термодатчика, помещенного в анализируемый раствор, сигнал от которого изменяет крутизну S соответственно измеренной в растворе температуре.

При сомнениях в исправности работы рН-метра (иономера) в комплекте с измерительными электродами целесообразно, прежде всего, проверить работу собственно электронного преобразователя, не подключая к нему измерительную ячейку с электродами.

Для этого подключают к преобразователю так называемый имитатор электродной системы, например, типа И-02. Этот прибор представляет собой источник калиброванного напряжения в диапазоне $\pm 2,000$ В с дискретностью $0,1$ мВ, погрешность прибора не более ± 1 мВ. От имитатора подают на прибор напряжение, аналогичное потенциалу реальной электродной пары.

Для удобства работы с рН-метрами и иономерами на основе уравнений (12) и (13) составлены таблицы, в которых указаны номинальные потенциалы различных электродных пар (систем), в диапазоне рН при различных температурах. С помощью таких таблиц и прибора И-02 удобно проверять и настраивать промышленные и лабораторные рН-метры и иономеры. Соответствующие уравнения и таблицы для электродов, выпускаемых НПО «Измерительная техника ИТ» относительно различных электродов сравнения приведены в отдельном приложении.

6.1 Погрешность измерений рН с помощью промышленных рН-метров (иономеров)

Промышленные рН-метры (иономеры) работают в широком диапазоне температур и рН, как правило, их настройка и калибровка проводится по буферным растворам и(или) установкой значения изопотенциальной точки. Иногда для настройки прибора пользуются градуировочными таблицами применяемой электродной системы. Очевидно, это приводит к определенным погрешностям измерений, которые рассмотрены ниже.

6.1.1 Влияние отклонения координат изопотенциальной точки от номинальных значений.

Для рН-электродов реально нормируется только величина pH_i с допустимым отклонением ΔpH_i , которое для свежих электродов обычно составляет $\pm 0,3$ рН. Координата E_i является справочной величиной, и ее действительное значение определяется при калибровке. Допустимое отклонение величины E_i от номинального значения определяется только допусками на pH_i и потенциал электрода ($E_{норм.}$), нормированный в каком-либо буферном растворе (для электродов ЭС-1 это раствор тетраоксалата калия $pH_{20}^{\circ C} = 1,68$). На рис. 20 серым цветом показана область, в которой должна находиться изопотенциальная точка электрода. Допустимое отклонение величины E_i от номинального значения может быть рассчитано по следующей формуле:

$$\Delta E_i = \Delta E_{норм.} + S_t \cdot \Delta pH_i, \text{ где}$$

$\Delta E_{норм.}$ - допустимое отклонение $E_{норм.}$ от номинального значения, мВ;

S_t - крутизна электродной характеристики при температуре t , для которой нормируется $E_{норм.}$, мВ/рН;

ΔpH_i - допустимое отклонение рН_i от номинального значения, рН.

Для электродов ЭС-1

$$\Delta E_{норм.} = 12 \text{ мВ}$$

$$\Delta p\text{H}_i = 0,3 \text{ pH}$$

$$S_{20^\circ\text{C}} = 58 \text{ мВ/рН}$$

$$\Delta E_i = 12 + 58 \cdot 0,3 = 29,4 \text{ (мВ)}$$

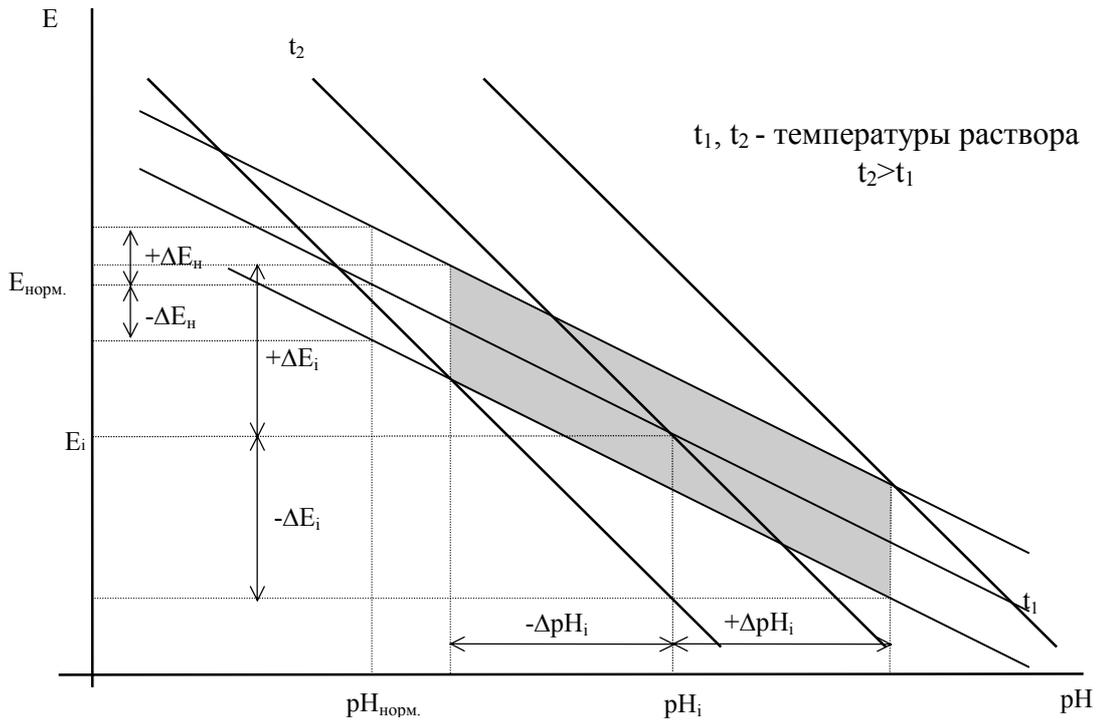


Рисунок 18

+

Механизм возникновения погрешности измерения рН, вызванной несовпадением действительной изопотенциальной точки (рН_{i действ.}) с установленной при настройке преобразователя (рН_{i уст.}), показан на рис. 21.

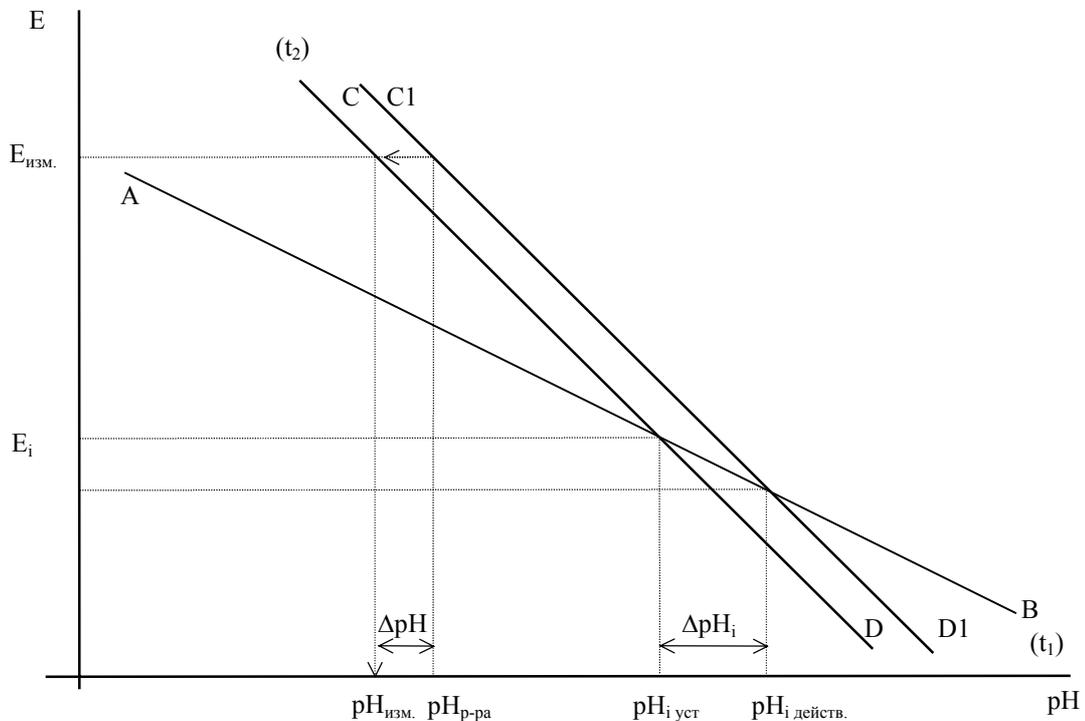


Рисунок 19

Предположим, что калибровка электрода осуществлялась при температуре T₁, при этом для него была установлена зависимость E от рН (кривая АВ). При настройке преобразователя

была установлена изопотенциальная точка $pH_{i \text{ уст.}}$. Допустим, что реальная изопотенциальная точка ($pH_{i \text{ действ.}}$) не совпадает с установленной и отличается от нее на величину ΔpH_i . Теперь, если измерения проводятся при температуре отличной от T_1 , например, при температуре T_2 , электродная характеристика будет представлена кривой C1D1. В то же время устройство термокомпенсации преобразователя повернет характеристику преобразования вокруг точки $pH_{i \text{ уст.}}$ (кривая CD). Пусть анализируемый раствор имеет pH равную $pH_{p\text{-ра}}$, тогда потенциал электрода составит величину $E_{\text{изм.}}$ (пересечение вертикальной линии $pH_{p\text{-ра}}$ и C1D1). Преобразователь измерит величину $E_{\text{изм.}}$ и преобразует ее в величину $pH_{\text{изм.}}$ (проекция пересечения горизонтальной линии $E_{\text{изм.}}$ с кривой CD на ось pH). Погрешность измерения величины pH составит при этом ΔpH .

Погрешность измерения pH, вызванная несовпадением действительной изопотенциальной точки с установленной при настройке преобразователя, может быть рассчитана по формуле:

$$\Delta pH = \left(\frac{273+t_1}{273+t_2} - 1 \right) \cdot \Delta pH_i, \text{ где}$$

t_1 - температура калибровки, °С.

t_2 - температура анализируемого раствора, °С.

В таблице 6 приведены абсолютные значения величины погрешности измерения pH, рассчитанные для разных температур измерения и разных величин ΔpH_i .

Таким образом, погрешность измерения pH, возникающая из-за несовпадения установленной при настройке прибора и реальной изопотенциальной точки выступает как систематическая ошибка измерений, основная часть которой может быть устранена на основании сравнения результатов лабораторного анализа и последующей подстройкой преобразователя. Неустраняемая ошибка может быть рассчитана, как разность погрешностей для верхнего и нижнего предела температурного диапазона анализируемой среды, деленная на два. Так, например, при проведении измерений в растворе с температурой, колеблющейся в пределах от 120 до 140°С и $\Delta pH_i=1$, неустраняемая ошибка составит $(0,28-0,24)/2=0,02$ pH.

Таблица 6.

$t_2, ^\circ\text{C}$ ($t_1=25^\circ\text{C}$)	$\Delta pH_i, \text{pH}$						
	0,10	0,20	0,30	0,50	1,00	1,50	2,00
25	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
30	0,00	0,00	0,00	0,01	0,02	0,02	0,03
40	0,00	0,01	0,01	0,02	0,05	0,07	0,10
50	0,01	0,02	0,02	0,04	0,08	0,12	0,15
60	0,01	0,02	0,03	0,05	0,11	0,16	0,21
70	0,01	0,03	0,04	0,07	0,13	0,20	0,26
80	0,02	0,03	0,05	0,08	0,16	0,23	0,31
90	0,02	0,04	0,05	0,09	0,18	0,27	0,36
100	0,02	0,04	0,06	0,10	0,20	0,30	0,40
120	0,02	0,05	0,07	0,12	0,24	0,36	0,48
130	0,03	0,05	0,08	0,13	0,26	0,39	0,52
140	0,03	0,06	0,08	0,14	0,28	0,42	0,56

Снижению погрешности измерения pH, возникающая из-за несовпадения установленной при настройке прибора и реальной изопотенциальной точки, способствует приближение температуры калибровки электрода к температуре анализируемого раствора. Так для случая измерения pH раствора с температурой, колеблющейся в пределах от 40 до 70°С, наилучший результат может быть получен при проведении калибровки при температуре 55°С. Расчетные величины погрешностей приведены в таблице 7.

Таблица 7.

t ₂ , °C (t ₁ =55 °C)	ΔpH _i , pH						
	0,10	0,20	0,30	0,50	1,00	1,50	2,00
40	0,00	0,01	0,01	0,02	0,05	0,07	0,10
45	0,00	0,01	0,01	0,02	0,03	0,05	0,06
50	0,00	0,00	0,00	0,01	0,02	0,02	0,03
55	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
60	0,00	0,00	0,00	-0,01	-0,02	-0,02	-0,03
65	0,00	-0,01	-0,01	-0,01	-0,03	-0,04	-0,06
70	0,00	-0,01	-0,01	-0,02	-0,04	-0,07	-0,09

Для измерений в растворах с температурой от 120 до 140 °C, видимо, наилучшим вариантом будет проведение калибровки при температуре 80 °C. Калибровка при более высокой температуре для получения точных результатов потребует дополнительных мер по предотвращению изменения состава применяемых буферных растворов из-за испарения воды и загрязнения раствором KCl, истекающим из электролитического ключа (скорость истечения значительно повышается с температурой в результате снижения вязкости раствора KCl). Расчетные величины погрешностей приведены в таблице 8. В скобках приведены значения погрешности после устранения систематической составляющей.

Таблица 8.

t ₂ , °C (t ₁ =55 °C)	ΔpH _i , pH						
	0,10	0,20	0,30	0,50	1,00	1,50	2,00
120	-0,02	-0,03	-0,05	-0,08	-0,17	-0,25	-0,33
	(0,00)	(0,01)	(0,01)	(0,01)	(0,02)	(0,03)	(0,04)
125	-0,02	-0,04	-0,05	-0,09	-0,18	-0,26	-0,35
	(0,00)	(0,00)	(0,01)	(0,00)	(0,01)	(0,02)	(0,02)
130	-0,02	-0,04	-0,06	-0,09	-0,19	-0,28	-0,37
	(0,00)	(0,00)	(0,00)	(0,00)	(0,00)	(0,00)	(0,00)
135	-0,02	-0,04	-0,06	-0,10	-0,20	-0,29	-0,39
	(0,00)	(0,00)	(0,00)	(-0,01)	(-0,01)	(-0,01)	(-0,02)
140	-0,02	-0,04	-0,06	-0,10	-0,21	-0,31	-0,41
	(0,00)	(0,00)	(0,00)	(-0,01)	(-0,02)	(-0,03)	(-0,04)

6.1.2 Погрешность, вносимая применением термокомпенсации.

Эта погрешность имеет несколько составляющих.

Первая из них связана с неточностью определения температуры. Величина погрешности определения pH в этом случае зависит от температуры проведения измерений, ошибки определения этой температуры и удаленности величины pH среды от изопотенциальной точки, и может быть рассчитана по следующей формуле:

$$\Delta pH = \left(\frac{273 + t_{\text{изм.}}}{273 + t_{\text{изм.}}} - 1 \right) \cdot (pH - pH_i), \text{ где}$$

t_{изм.} - температура анализируемого раствора, °C;

Δt - ошибка определения температуры анализируемого раствора, °C;

pH - величина pH анализируемого раствора, pH;

pH_i - координата изопотенциальной точки, pH.

Научно-производственное объединение
«Измерительная техника ИТ»

При выводе этой формулы предполагалось, что настройка преобразователя осуществлялась для температуры отличной от $t_{изм.}$, причем погрешность ее измерения была равна нулю. Ниже приведены таблицы 9 с расчетными значениями погрешности измерения рН двух температур анализируемой среды : 55°C (таблица 9) и 130°C (таблица 10).

Таблица 9.

$\Delta t,$ °C	(рН - рН _i), рН													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
-0,5	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
-1,0	0,00	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,03	0,03	0,03	0,04	0,04	0,04
-2,0	0,01	0,01	0,02	0,02	0,03	0,04	0,04	0,05	0,06	0,06	0,07	0,07	0,08	0,09
-3,0	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,06	0,07	0,08	0,09	0,10	0,11	0,12	0,13
-4,0	0,01	0,02	0,04	0,05	0,06	0,07	0,09	0,10	0,11	0,12	0,14	0,15	0,16	0,17
-5,0	0,02	0,03	0,05	0,06	0,08	0,09	0,11	0,12	0,14	0,15	0,17	0,19	0,20	0,22

Таблица 10.

$\Delta t,$ °C	(рН - рН _i), рН													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
-0,5	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02
-1,0	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,03	0,03	0,03	0,03
-2,0	0,00	0,01	0,01	0,02	0,02	0,03	0,03	0,04	0,04	0,05	0,05	0,06	0,06	0,07
-3,0	0,01	0,02	0,02	0,03	0,04	0,05	0,05	0,06	0,07	0,08	0,08	0,09	0,10	0,11
-4,0	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,09	0,10	0,11	0,12	0,13	0,14
-5,0	0,01	0,03	0,04	0,05	0,06	0,08	0,09	0,10	0,11	0,13	0,14	0,15	0,16	0,18

Для снижения этого вида погрешности измерения рН следует устранить причины неточного измерения температуры раствора, которые могут быть следующими:

- температура рН-электрода и чувствительного элемента термодатчика не равны (неудачное расположение в измерительной ячейке, неучтен теплоотвод через какие-либо детали, различная тепловая инерция электрода и термодатчика при быстро изменяющейся температуре раствора и т.д.);
- нелинейность характеристики термодатчика;
- несовпадение сопротивлений магазина сопротивлений, по которому производится настройка преобразователя и термодатчика при температуре для которой осуществляется настройка;
- и т.д., включая различные неисправности термодатчика и преобразователя.

На современном уровне развития техники вышеперечисленные проблемы легко решаются. Кроме того, положительную роль также сыграет выбор электрода с изопотенциальной точкой внутри диапазона измерения.

Другой причиной возникновения погрешности измерения, вносимой применением термокомпенсации, является ошибочное предположение, что коэффициент, учитывающий отклонение величины крутизны электродной функции от теоретического значения (регулировка «S») не зависит от температуры. На этом принципе построена термокомпенсация преобразователя. Практика показывает, что с увеличением температуры «неидеальность» электрода возрастает. Так например, если при 20°C величина крутизны электродной функции составляет 99...100% от теоретического ее значения, то при 80°C для некоторых электродов она может составить 97...98%. Влияние этого фактора на погрешность измерения рН может быть только приблизительно оценена, поскольку величина изменения крутизны не только зависит от типа применяемого электрода, но и может различаться для электродов одного типа. Расчет погрешности может быть произведен по следующей формуле:

$$\Delta pH = \left(\frac{K_{\text{кал.}}}{K_{\text{действ.}}} - 1 \right) \cdot (pH - pH_i), \text{ где}$$

$K_{\text{кал.}}$ - коэффициент, учитывающий отклонение величины крутизны электродной функции от теоретического значения, полученный при калибровке, %;

$K_{\text{действ.}}$ - действительный значение коэффициента при температуре проведения анализа, %;

pH - величина pH анализируемого раствора, pH;

pH_i - координата изопотенциальной точки, pH.

В таблице 11 приведены величины погрешности определения pH для разницы между $K_{\text{кал.}}$ и $K_{\text{действ.}}$ (ΔK) равной 0,5, 1, 1,5 и 2 %, при расчетах было принято $K_{\text{кал.}}=99\%$.

Таблица 11.

ΔK , %	$(pH - pH_i), pH$													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
0,5	0,01	0,01	0,02	0,02	0,03	0,03	0,04	0,04	0,05	0,05	0,06	0,06	0,07	0,07
1,0	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,09	0,10	0,11	0,12	0,13	0,14
1,5	0,02	0,03	0,05	0,06	0,08	0,09	0,11	0,12	0,14	0,15	0,17	0,18	0,20	0,22
2,0	0,02	0,04	0,06	0,08	0,10	0,12	0,14	0,16	0,19	0,21	0,23	0,25	0,27	0,29

Выводы

Для снижения погрешности измерения pH может быть предложено следующие меры:

- проведение калибровки при средней температуре измерений или, если это не возможно, при температуре максимально близкой к диапазону температур измерений;
- применение электродов с изопотенциальной точкой внутри диапазона измерения.

**Крутизна (коэффициент наклона)
водородной характеристики стеклянного электрода**

$t, ^\circ\text{C}$	$S_t, \text{мВ/рН}$	$t, ^\circ\text{C}$	$S_t, \text{мВ/рН}$
0	54,20	45	63,13
5	55,19	50	64,12
10	56,18	55	65,11
15	57,18	60	66,10
20	58,17	70	68,09
25	59,16	80	70,07
30	60,15	90	72,06
35	61,14	95	73,05
40	62,14		

pH эталонных буферных растворов

Температура, °C	Калий тетраоксалат (0,1 моль/л) $\text{KH}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Калий тетраоксалат (0,05 моль/л) $\text{KH}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Калий гидрофталат (0,05 моль/л) $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$	Натрий моногидрофосфат (0,025 моль/л) + Калий дигидрофосфат (0,025 моль/л) $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{KH}_2\text{PO}_4$
0	-	-	4,000	6,961
5	-	-	3,998	6,935
10	-	1,638	3,997	6,912
15	-	1,642	3,998	6,891
20	1,475	1,644	4,001	6,873
25	1,479	1,646	4,005	6,857
30	1,483	1,648	4,011	6,843
37	1,490	1,649	4,022	6,828
40	1,493	1,650	4,027	6,823
50	1,503	1,653	4,050	6,814
60	1,513	1,660	4,080	6,817
70	1,52	1,67	4,12	6,83
80	1,53	1,69	4,16	6,85
90	1,53	1,72	4,21	6,90
95	1,53	1,73	4,24	6,92

Температура, °C	Натрий моногидрофосфат (0,03043 моль/л) + Калий дигидрофосфат (0,025 моль/л) $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{KH}_2\text{PO}_4$	Натрий тетраборат (0,05 моль/л) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Натрий гидрокарбонат (0,025 моль/л) + натрий карбонат (0,025 моль/л) $\text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$	Кальций гидроксид (насыщенный раствор при 20°C) $\text{Ca}(\text{OH})_2$
0	7,506	9,475	10,273	13,360
5	7,482	9,409	10,212	13,159
10	7,460	9,347	10,154	12,965
15	7,441	9,288	10,098	12,780
20	7,423	9,233	10,045	112,602
25	7,406	9,182	9,995	12,431
30	7,390	9,134	9,948	12,267
37	7,369	9,074	9,889	12,049
40	-	9,051	9,866	11,959
50	-	8,983	9,800	11,678
60	-	8,932	9,753	11,423
70	-	8,90	9,73	11,19
80	-	8,88	9,73	10,98
90	-	8,84	9,75	10,80
95	-	8,89	9,77	10,71

**Технические характеристики
электродов стеклянных типа ЭС-1 и ЭСТ**

Обозначение модификации	Диапазон рН	Температур-ный диапазон, °С	Электрическое сопротивление, МОм	Длина, мм	Диаметр, мм	Форма и параметры мембраны	Назначение
ЭС-10102	1 - 13	25 - 100	250 - 1000	170	12	сфераØ10	промышленный, для растворов, содержащих Са(оН) ₂ , например, в сахарной промышленности
ЭС-10301	0-14	20-100	400-800	170	12	сфераØ10	лабораторный
ЭС-10302				130	12	сфераØ10	промышленный
ЭС-10303				165	12	сфераØ10	лабораторный
ЭС-10304			450-1000	130	12	полусфера Ø8	промышленные для работы в условиях вибрации во взвесах
ЭС-10305				130	10	полусфера Ø8	
ЭС-10307			130	8	сфераØ7	разъем на корпусе, для прибора рН-150	
ЭС-10308			165	8	сфераØ7	лабораторный, для проб малого объема	
ЭС-10601			0-12	0-100	10-80	170	12
ЭС-10602	130	12				сфераØ10	промышленный
ЭС-10603	165	12				сфераØ10	лабораторный общего назначения
ЭС-10604	100-500	130			12	полусфера Ø8	промышленные для работы в условиях вибрации во взвесах
ЭС-10605		130			10	полусфера Ø8	
ЭС-10606		130			10/6	полусфера Ø6	
ЭС-10607	100-500	130			8	сфераØ7	разъем на корпусе для прибора рН-150
ЭС-10608		165			8	сфераØ7	лабораторный для проб малого объема
ЭС-10609	10-80	165			12	конус	лабораторный для анализа мягких кисломолочных продуктов
ЭС-10802	0-11	70-120	10-150	130	12	сфера Ø10	промышленный, высокотемпературный

Научно-производственное объединение
«Измерительная техника ИТ»

Таблица изопотенциальных точек электродов ЭС-1

Координаты изопотенциальной точки		Потенциал в буферном растворе 0,05 М тетраоксалата калия, мВ
pH _и , pH	E _и , мВ	
4,25	минус 25	124
7,0		284
10,0		458

Модификация	Предельные значения линейного диапазона водородной характеристики, pH	Температура анализируемой среды, °С	Сопротивление, МОм (температура измерений, °С)	Потенциал электрода в буферном растворе относительно электрода сравнения (минус) (±5), мВ	Длина, мм	Диаметр, мм	Форма мембраны	Назначение
ЭСТ-0101	1 ÷ 13	25 ÷ 100	250 ÷ 1000 (25)	1873	170	12	сфераØ10	промышленный, для сахарной промышленности
ЭСТ-0201	0 ÷ 12	0 ÷ 40	5 ÷ 30 (25)	1926	170	12		лабораторный
ЭСТ-0202	0 ÷ 12	0 ÷ 40	5 ÷ 30 (25)	1926	130	12		лабораторный
ЭСТ-0203	0 ÷ 12	0 ÷ 40	30 ÷ 50 (25)	1926	90	8,5	сфераØ8	лабораторный для прибора pH-150
ЭСТ-0301	0 ÷ 14	25 ÷ 100	100 ÷ 500 (25)	1877	170	12	сфераØ10	лабораторный, например, для щелочных растворов
ЭСТ-0302	0 ÷ 14	25 ÷ 100	100 ÷ 500 (25)	1877	130	12		то же
ЭСТ-0401	0 ÷ 11	25 ÷ 100	50 ÷ 200 (25)	2017	170	12		лабораторный стерилизуемый
ЭСТ-0501	1 ÷ 12,5	40 ÷ 150	<500 (40)	1880	170	12		промышленный высокотемпературный
ЭСТ-0601	0 – 12	0 ÷ 100	10 ÷ 80(25)	1948	170	12		лабораторный

Примечание - Верхний предел диапазона измерений pH указан для растворов с концентрацией ионов Na⁺, не превышающей 0,1 моль/дм³

**Технические характеристики
электродов сравнения типа ЭСр-1**

Модификация электрода	Электрохимическая система	Особенности конструкции	Внутренний электролит* (концентрация, моль/л)	Электролит солевого мостика (концентрация, моль/л)	Потенциал, мВ (относит. н.в.э.**)	Температурный коэффициент, мВ/°С, не более	Диапазон температуры анализируемой среды, °С
ЭСр-10101, ЭСр-10102	Хлорсеребряная: Ag/AgCl/p-p KCl	Проточный с двойным электролитическим ключом	KCl (4,2)	KCl (4,2)	202±3	±0,25	20÷100
			KCl (3,5)	KCl (3,5)	208±3	±0,25	5÷100
			KCl (3,0)	KCl (3,0)	212±3	±0,25	минус 5÷100
ЭСр-10103		Проточный одноключевой	KCl (4,2)	KCl (4,2)	202±3	±0,25	20-100
			KCl (3,5)	KCl (3,5)	208±3	±0,25	5-10
			KCl (3,0)	KCl (3,0)	212±3	±0,25	минус 5-100
ЭСр-10104		Непроточный с двойным электролитическим ключом	KCl (4,2)	KCl (4,2)	202±3	±0,25	20÷100
			KCl (3,5)	KCl (3,5)	208±3	±0,25	5÷100
			KCl (3,0)	KCl (3,0)	212±3	±0,25	минус 5÷100
ЭСр-10105		Непроточный одноключевой	KCl (4,2)	KCl (4,2)	202±3	±0,25	20-100
	KCl (3,5)		KCl (3,5)	208±3	±0,25	5-10	
	KCl (3,0)		KCl (3,0)	212±3	±0,25	минус 5-100	
ЭСр-10106	проточный двухключевой с увеличенным запасом электролита	KCl (4,2)	KCl (4,2)	202±3	±0,25	20÷100	
		KCl (3,5)	KCl (3,5)	208±3	±0,25	5÷100	
		KCl (3,0)	KCl (3,0)	212±3	±0,25	минус 5÷100	
ЭСр-10107	проточный двухключевой для прибора рН-150	KCl (4,2)	KCl (4,2)	202±3	±0,25	20÷100	
		KCl (3,5)	KCl (3,5)	208±3	±0,25	5÷100	
		KCl (3,0)	KCl (3,0)	212±3	±0,25	минус 5÷100	

Продолжение таблицы характеристик электродов ЭСр-1

ЭСр-10201÷ ЭСр-10202	Каломельная: Hg/Hg ₂ Cl ₂ /p-p KCl	Проточный с двойным электролитичес- ким ключом	KCl (4,2)	KCl (4,2)	244±3	±0,50	20÷100
			KCl (1,0)	KCl (1,0)	283±3	±0,50	5÷100
ЭСр-10301÷ ЭСр-10302	Ртутносulfатная: Hg/Hg ₂ SO ₄ /p-p K ₂ SO ₄	Проточный с двойным электролитичес- ким ключом	K ₂ SO ₄ (0,6)	K ₂ SO ₄ (0,6)	650±3	±0,25	20÷100
ЭСр-10401	Стеклянная: твердый контакт/стекло/ буферный раствор	Непроточный, одноключевой	буферный раствор	-	минус 2307±5	±0,15	20÷100
ЭСр-10701÷ ЭСр-10705	Цинковая: (Hg)Zn/ZnCl ₂ /p-p KCl	Проточный с двойным электролитичес- ким ключом	KCl(3,3)+ ZnCl ₂ (0,05)	KCl (4,2)	минус 850±3	±0,05	0÷100

- Электролит в потенциалоопределяющей части электрода. ** - нормальный водородный электрод

**Технические характеристики
электродов стеклянных комбинированных типа ЭСК-1**

<u>Модификация электрода</u>	<u>Предельные значения линейного диапазона водородной характеристики, рН</u>	<u>Температура среды, °С</u>	Электрическое сопротивление, МОм	Длина, м	Диаметр, мм	Форма мембраны	Особенности конструкции (материал корпуса, характеристика встроенного электрода сравнения)
1	2	3	4	5	6	7	8
<i>ЭСК -10301,</i>	0-14	20-100	400-800	170	12	сфера(Ø10)	стеклянный; двухключевой, перезаполняемый
<i>ЭСК -10302</i>				130			
<i>ЭСК -10303</i>				165	12	сфера(Ø10)	стеклянный; одноключевой, перезаполняемый
<i>ЭСК -10304</i>				165	12	сфера(Ø10)	стеклянный; одноключевой, загущенный электролит (непроточный)
<i>ЭСК -10305</i>				165	12	сфера(Ø10)	стеклянный; одноключевой, перезаполняемый с термодатчиком
<i>ЭСК -10306</i>		20-80	500-1000	165	12	сфера(Ø8)	пластмассовый; двухключевой, перезаполняемый
<i>ЭСК -10307</i>				165	12	сфера(Ø8)	пластмассовый; одноключевой, перезаполняемый
<i>ЭСК -10308</i>				165	12	сфера(Ø8)	пластмассовый; одноключевой, с загущенным электролитом (непроточный)
<i>ЭСК -10309</i>				165	12	сфера(Ø8)	пластмассовый; одноключевой, перезаполняемый с встроенным термодатчиком

Научно-производственное объединение
«Измерительная техника ИТ»

1	2	3	4	5	6	7	8
<i>ЭСК</i> <i>-10312,</i>		20-100		185/70	12/8	сфера(Ø6)	стеклянный; одноключевой, перезаполняемый
<i>ЭСК</i> <i>-10313</i>				245/130	12/8	сфера(Ø6)	
<i>ЭСК</i> <i>-10314</i>				200/130	12/6	сфера(Ø4)	
<i>ЭСК</i> <i>-10315</i>			400-800	230/124	26/12	сфера(Ø10)	стеклянный; одноключевой, перезаполняемый с резервуаром электрода сравнения
<i>ЭСК</i> <i>-10317</i>			500-1000	160	12	сфера(Ø8)	стеклянный; одноключевой, с загущенным электролитом(промышленный)
<i>ЭСК</i> <i>-10601,</i>	0-12	0-100	10-80	170	12	сфера(Ø10)	стеклянный; двухключевой, перезаполняемый
<i>ЭСК</i> <i>-10602</i>				130	12	сфера(Ø10)	
<i>ЭСК</i> <i>-10603</i>				165	12	сфера(Ø10)	стеклянный; одноключевой, перезаполняемый
<i>ЭСК</i> <i>-10604</i>				165	12	сфера(Ø10)	стеклянный; одноключевой, с загущенным электролитом (непроточный)
<i>ЭСК</i> <i>-10605</i>			165	12	сфера(Ø10)	стеклянный; одноключевой перезаполняемый с встроенным термодатчиком	
<i>ЭСК</i> <i>-10606</i>		0-80	50-250	165	12	сфера(Ø8)	пластмассовый; двухключевой перезаполняемый
<i>ЭСК</i> <i>-10607</i>	0-12	0-80	50-250	165	12	сфера(Ø8)	пластмассовый; одноключевой перезаполняемый
<i>ЭСК</i> <i>-10608</i>				165	12	сфера(Ø8)	пластмассовый; одноключевой с загущенным электролитом
<i>ЭСК</i> <i>-10609</i>				165	12	сфера(Ø8)	пластмассовый; одноключевой перезаполняемый с встроенным термодатчиком

Научно-производственное объединение
«Измерительная техника ИТ»

1	2	3	4	5	6	7	8	
<i>ЭСК</i> <i>-10610</i>		0-100	10-80	165	12	конус(Ø12)	стеклянный (конусная мембрана); одноключевой перезаполняемый	
<i>ЭСК</i> <i>-10611</i>			30-150	120/45	12/6	конус(Ø4)	стеклянный (конусная мембрана); одноключевой перезаполняемый	
<i>ЭСК</i> <i>-10612,</i>			50-250	185/70	12/8	сфера(Ø6)	стеклянный; одноключевой перезаполняемый	
<i>ЭСК</i> <i>-10613</i>				245/130	12/8	сфера(Ø6)		
<i>ЭСК</i> <i>-10614</i>			100-400	245/130	12/6	сфера(Ø4)	стеклянный; одноключевой перезаполняемый	
<i>ЭСК</i> <i>-10615</i>			10-80	230/124	26/12	сфера(Ø10)	стеклянный; одноключевой перезаполняемый с резервуаром электрода сравнения	
<i>ЭСК</i> <i>-10616</i>			50-250	160	20	сфера(Ø6)	стеклянный «ножевой для мяса»	
<i>ЭСК</i> <i>-10617</i>				160	12	сфера(Ø6)	стеклянный; одноключевой с загущенным электролитом (непроточный) промышленный	
<i>ЭСК</i> <i>-10619</i>			20-80	500-1000	155	12	плоская	стеклянный (плоская мембрана); одноключевой перезаполняемый

Таблица изопотенциальных точек электродов ЭСК-1

Модификация электрода	Координаты изопотенциальной точки		Шифр изопотенциальной точки	Потенциал электрода E, мВ
	pH _и , рН	E _и , мВ		
ЭСК-10301 – ЭСК-10317	4.50	минус 30	4	134
	6,7	18	7	310
ЭСК-10601 – ЭСК-10619	4,50	минус 30	4	134
	6.70	18	7	310