

1. Введение в потенциометрию.

Потенциометрический метод анализа основан на использовании зависимости электрического сигнала (потенциала) специального датчика, называемого **измерительным электродом**, от состава анализируемого раствора. В идеальном случае **измерительный электрод** избирательно (селективно) реагирует на определенный ион (или группу ионов), а его потенциал зависит от содержания этих ионов в растворе и подчиняется уравнению Нернста.

$$E = E_0 + S \lg a$$

где a - активность анализируемых ионов в растворе
 S - крутизна электродной функции ($2.3RT/nF$)

На практике же наблюдается некоторое несоблюдение этих положений, выражающееся в мешающем влиянии некоторых ионов (для каждого типа электрода своих), а также в отклонении реальной крутизны электродной функции (S) от теоретического значения.

Измерительные электроды обычно подразделяют на две группы: **pH-электроды**, т.е. электроды селективные к иону водорода и электроды селективные к прочим ионам, которые называют **ионоселективными электродами**. Абсолютную величину потенциала в настоящее время измерить невозможно, однако можно измерить потенциал относительно другого электрода, потенциал которого не зависит от состава раствора и условно принимается равным нулю. Такой электрод называется **электродом сравнения**. Таким образом, измерения всегда проводятся при помощи двух электродов: измерительного и электрода сравнения (электродная пара). Датчик, объединяющий в одном корпусе измерительный электрод и электрод сравнения, называется **комбинированным электродом**.

2. Проблемы выбора электродов. Общие замечания.

Оптимальный подбор электродов для выполнения конкретной задачи достаточно сложная проблема. Необходимо учесть множество факторов, таких как:

1. Параметры анализируемой среды
 - a. Диапазон концентраций анализируемого иона
 - b. Температура и диапазон ее изменения, если она переменная
 - c. Наличие мешающих ионов
 - d. Наличие веществ агрессивных к материалу электрода
 - e. Ограничения на объем пробы
 - f. Физическое состояние анализируемого материала
2. Методика анализа
 - a. Метод - прямая потенциометрия, потенциометрическое титрование или методы добавок
 - b. Режим измерений - непрерывный или периодический
3. Точность измерений
4. Требования и ограничения со стороны применяемых измерительных приборов и прочего оборудования
 - a. Габаритные размеры электродов
 - b. Конфигурация электродов и форма чувствительной мембраны
 - c. Длина соединительного кабеля и тип разъема

Таким образом, задача выбора электродов сводится к поиску электродов, параметры которых удовлетворяют перечисленным требованиям и условиям. Задача осложнена тем, что некоторые из них взаимосвязаны. В том случае, если таких электродов нет, придется искать компромиссный вариант или другой метод измерения.

Основной характеристикой измерительного электрода является диапазон определения. За диапазон определения принимают такую область электродной функции, в которой отклонения от линейности не превышают некоторую заданную величину, например $\rho_X = 0,2$. Причины возникновения отклонений от линейности в области высоких и низких концентраций определяемых ионов для разных электродов могут быть различными.

В идеальном случае диапазон измерения электрода должен охватывать диапазон возможных концентраций анализируемых растворов. Если же требуется анализ растворов более концентрированных, чем это позволяет электрод, то пробу можно разбавить. Однако это легко реализуется только при периодических измерениях. Сложнее выполнить анализ растворов, содержащих исследуемое вещество на уровне ниже предела определения электрода, но и эта проблема в некоторых случаях может быть решена. Варианты решения будут изложены ниже.

Следующим по важности параметром идет температурный диапазон работы электрода. По этому параметру существует широкий выбор только для pH-электродов, для них доступна область измерений в пределах от 0 до 150°C. Для ионоселективных электродов модификаций с разными температурными диапазонами практически не бывает. В том случае, если не удастся подобрать электроды с нужным температурным

диапазоном, то проблема может быть решена нагревом или охлаждением анализируемого раствора. Это достаточно просто реализуется, в том числе и для непрерывных измерений.

Следует помнить, что электродная функция зависит от температуры (рис.1).

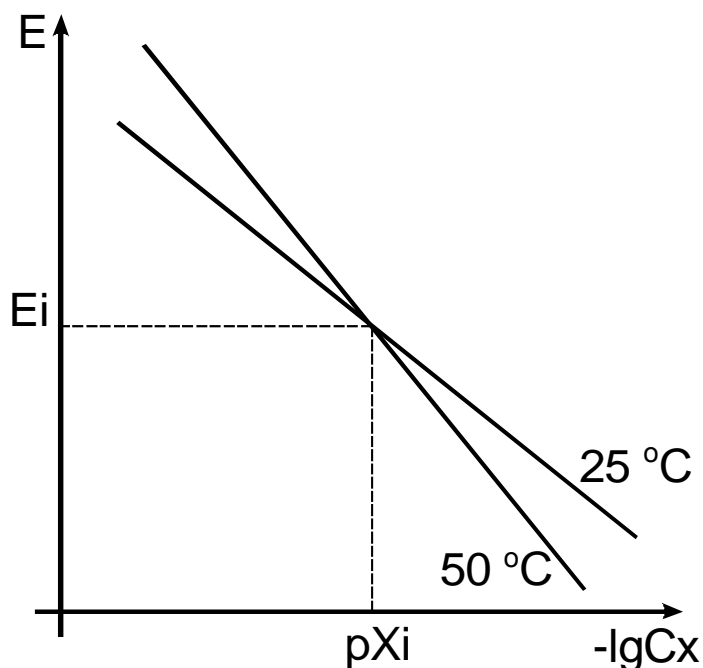


Рис.1

C_x – концентрация ионов X

$pX_i = -\lg(C_x)$ - в изопотенциальной точке

E_i – потенциал электрода в изопотенциальной точке

С увеличением температуры увеличивается наклон (крутизна S_i) электродной характеристики.

Концентрация анализируемых ионов, при которой потенциал электрода не зависит от температуры, называется **изопотенциальной точкой**. Значения концентрации раствора и потенциала электрода в этой точке называют **координатами изопотенциальной точки** (pX_i и E_i).

Для стеклянных электродов (pH и pNa) координаты изопотенциальной точки нормируются (указывается изготовителем), а для прочих измерительных электродов обычно нет. Современные измерительные приборы позволяют автоматически учитывать температурные изменения электродной характеристики (**термокомпенсация**), для этого в прибор должны быть введены координаты изопотенциальной точки и текущая температура. Последняя может вводиться либо вручную, либо посредством термодатчика, подключенного к прибору.

Если есть варианты, то рекомендуется выбирать электрод, имеющий изопотенциальную точку, лежащую вблизи средней концентрации анализируемых растворов. Это позволит снизить погрешность измерений, связанную с изменением температуры раствора.

Очень внимательно следует отнестись к вопросу присутствия мешающих ионов и веществ, агрессивных к материалам электрода в анализируемом растворе. Если они есть, то их удаление потребует специальной методики, а проведение непрерывных измерений будет, скорее всего, невозможным.

Потенциометрический анализ распространяется только на вещества, находящиеся в ионном состоянии, т.е. основной объект исследований это растворы (обычно водные), однако при этом растворы могут содержать взвеси твердых частиц, эмульсии, быть гелеобразными и т.д. Твердые материалы также могут быть исследованы этим методом при наличии специальной методики (растворение, экстрагирование и т.д.). Для исследования некоторых материалов может потребоваться электрод с определенной формой чувствительной мембраны, например конической для анализа гелей или вязких веществ.

Потенциометрический метод анализа существует в нескольких вариантах:

- **Прямая потенциометрия**. Метод основан на установлении зависимости потенциала измерительного электрода от концентрации раствора (построение калибровочного графика или настройка измерительного прибора) и последующим ее использованием для анализа растворов неизвестной концентрации. Метод достаточно прост и экспрессен. Наиболее широко применяется для измерения pH . Точность метода зависит, в первую очередь, от типа измерительного электрода. Так для pH -электродов достижима точность 0,01 pH и выше, а для ионоселективных электродов принято оценивать погрешность величиной 4% для однозарядных ионов и 8% для двухзарядных. Точность измерений так же заметно зависит от степени отклонения крутизны электродной функции от теоретического значения. Поэтому крутизна электродной функции является показателем качества электрода. Реальная крутизна электродной функции обычно равна или несколь-

ко ниже теоретического значения, превышение ее над теоретической величиной чаще всего говорит об ошибке эксперимента. Следует помнить, что со временем, по мере выработки ресурса электрода, крутизна снижается, и погрешности измерений возрастают.

Достоинством и недостатком метода одновременно является то, что измеряемый потенциал зависит от активности. Это единственный метод прямого определения активности ионов в растворах. Но с другой стороны аналитиков чаще интересует концентрация, а пересчет активности ионов в концентрацию с применением эмпирических коэффициентов активности вызывает некоторую дополнительную погрешность. Существует вариант метода, в котором в калибровочные и анализируемые растворы вводится индифферентный электролит. Это позволяет проводить калибровку и последующий анализ в единицах концентрации.

- **Потенциометрическое титрование.** Метод существует во множестве вариантов. Он основан на проведении специфической химической реакции под контролем ионоселективного или редокс-электрода. Могут применяться следующие реакции: нейтрализации, осаждения, комплексообразования или окисления-восстановления. Калибровка электрода обычно не требуется, он служит только для установления точки эквивалентности. Расчет концентрации анализируемого вещества производится на основании объемов и концентраций, участвующих в реакции растворов.

Метод более сложный и трудоемкий по сравнению с предыдущим, но имеет ряд преимуществ. Результаты, полученные этим методом, обычно более точны и воспроизводимы. Титрование позволяет определять вещества, на которые не существует ионоселективных электродов (косвенное определение). От применяемого электрода не требуется высокой линейности и стабильности характеристики. Правильный подбор реактивов позволяет проводить анализ в присутствии мешающих ионов.

К недостаткам метода следует отнести невозможность его применения для непрерывного контроля, а так же то, что в ряде случаев им нельзя определять малые концентрации.

- **Метод добавок.** Родственный титрованию метод. Существует во множестве вариантов, некоторые из которых обладают преимуществами, существенно расширяющими область применения потенциометрии. Это, например, возможность анализа малых концентраций, лежащих на пределе линейности электродной характеристики, а иногда и ниже («метод добавок с последующим разбавлением»). В присутствии избытка комплексообразующих агентов метод стандартных добавок является единственным методом, пригодным для определения общей концентрации ионов, входящих в состав комплексов.

3.Ионометрия. Особенности выбора и эксплуатации электродов.

Ионометрия имеет довольно ограниченную область применения и в основном в лабораторной практике. Объясняется это в первую очередь тем, что большинство ионоселективных электродов не обладают высокой избирательностью (селективностью). С другой стороны наиболее привлекательный метод – прямая потенциометрия не позволяет проводить анализ с высокой точностью, прочие же потенциометрические методы более сложны и трудоемки, а главное они не получили широкой известности среди аналитиков. И третья особенность, ограничивающая применение метода это довольно узкий диапазон определения, для большинства ионоселективных электродов составляющий 4-6 порядков концентрации.

Основная доля исследований в области ионоселективных электродов была проведена в 40-х...60-х годах 20-го века. С тех пор были отобраны наилучшие электрохимические системы, на базе которых строят электроды.

Все это объясняет то, что подавляющее большинство ионоселективных электродов выпускаются в единственной модификации. Поэтому затруднений с выбором электродов обычно не возникает.

Проблемы обычно возникают у новичков из-за недостаточного понимания специфики потенциометрического метода анализа. В первую очередь, перед тем как подбирать электроды, следует убедиться в применимости этого метода к конкретным условиям. В случае затруднений рекомендуется обратиться за консультацией к специалистам-аналитикам и разработчикам методик. В заключительной главе этих рекомендаций приведен список литературы, которая может помочь разобраться в вопросах потенциометрии (стр.36).

Современные ионоселективные электроды можно разделить на несколько классов в соответствии с материалом чувствительной мембраны: стеклянные, с кристаллической и ПВХ-мембранами.

Стеклянные ионоселективные электроды из всех обладают наилучшими эксплуатационными характеристиками. Применение стеклянных электродов невозможно в растворах, содержащих плавиковую кислоту или ее соли.

Наиболее часто применяемыми электродами из этой группы являются **Na-селективные**. Наша фирма выпускает три модификации натриевых электродов. Модификации ЭЛИС-112Na и ЭЛИС-142Na имеют одинаковые основные характеристики, а отличаются устройством. Электрод ЭЛИС-142Na имеет твердый внутренний контакт. Электроды с твердым внутренним контактом обеспечивают наиболее стабильные параметры, особенно при эксплуатации их в жестких условиях. Однако они обладают более высокими потенциалами по сравнению с традиционными электродами (более минус 2000 мВ относительно хлорсеребряного электрода сравнения). Поэтому для работы с этими электродами нужны измерительные приборы со шкалой до 3000 мВ и более. ЭЛИС-112Na и ЭЛИС-142Na предназначены для лабораторного анализа рас-

творов, содержащих достаточно высокие концентрации ионов Na^+ . Основным мешающим ионом является ион водорода (H^+), поэтому при измерении должно соблюдаться соотношение $\text{pH}-\text{pNa}>3,5$.

Электрод ЭЛИС-212Na предназначен для определения малых концентраций ионов Na в растворах. Измерения обычно проводятся в специальных проточных ячейках, с соблюдением предосторожностей от случайного загрязнения пробы. Для анализируемого раствора также должно соблюдаться соотношение величин $\text{pH}-\text{pNa}>3,5$.

Стекланный **Li-селективный электрод** имеет ограниченную область применения, поскольку он обладает равной чувствительностью к ионам Na.

Электроды с кристаллической мембраной. Электроды изготавливаются в пластиковых корпусах. Не допускается эксплуатация этих электродов в растворах, содержащих сильные окислители и органические растворители, разрушающие или растворяющие материал корпуса (ПВХ). При потере чувствительности электроды этого типа (все кроме фторидного) могут быть восстановлены зачисткой рабочей поверхности на мелкой шкурке.

F-селективный электрод является одним из самых высокоселективных электродов – единственным мешающим ионом является ион OH^- , поэтому измерения рекомендуется проводить при pH 5,5...6,5. Материал чувствительной мембраны – монокристалл LaF_3 обладает высокой химической стойкостью и долговечностью, что обеспечивает значительный ресурс работы электрода. Зачистка рабочей поверхности электрода абразивными материалами не допускается.

Cl-, Br-, I- селективные электроды выполнены по стандартной технологии. Материалом мембраны является прессованный порошок Ag_2S с добавлением соответствующего галогенида серебра. Нижний предел диапазона измерения определяется растворимостью материала мембраны. Например, произведение растворимости AgCl равно $1,8 \times 10^{-10}$, следовательно, в приэлектродном слое концентрация ионов Cl^- составляет величину $\sqrt{\text{ПР}} = 1,3 \times 10^{-5}$ моль/л, это и есть естественный предел обнаружения. Несколько расширить диапазон определения можно приемами, снижающими растворимость мембраны: охлаждение раствора, введение органических растворителей (не растворяющих ПВХ) или применение метода добавок.

Мешающим действием обладают все ионы, которые могут взаимодействовать с материалом мембраны с образованием менее растворимых солей, в частности это ионы Hg^{2+} и S^{2-} . Селективность электродов возрастает в ряду $\text{Cl}-\text{Br}-\text{I}$. Так для хлорид-селективного электрода Br^- и I^- являются мешающими ионами, а для определения йода при помощи соответствующего электрода ионы Cl^- и Br^- не мешают. Источником погрешностей и ошибок при анализе низких концентраций галогенидов может быть электролит, истекающий из электрода сравнения, обычно это насыщенный раствор KCl . В первую очередь этот эффект наблюдается при анализе хлоридов, однако он может проявляться и при анализе Br^- и I^- , т.к. соль KCl , из которой готовится электролит для заправки электрода сравнения может содержать заметные количества прочих галогенидов. Поэтому при определении хлоридов обязательно, а бромидов и иодидов желательно применять двухключевой электрод сравнения, заправленный раствором KNO_3 , например ЭСр-10101.

Электроды обладают некоторой фоточувствительностью, поэтому не рекомендуется их эксплуатация и хранение под воздействием прямого солнечного света. Так же нежелательно присутствие в анализируемых растворах сильных окислителей или восстановителей.

Cd-, Pb-, Cu- селективные электроды также выполнены по общепринятой технологии. Материал мембраны - прессованный порошок Ag_2S с добавлением сульфида соответствующего металла. Предел обнаружения определяется растворимостью сульфида металла. Рекомендации по расширению диапазона измерения те же, что и при определении галогенидов.

Мешающим действием обладают все ионы, которые могут взаимодействовать с материалом мембраны с образованием менее растворимых солей.

При определении свинца следует применять двухключевой электрод сравнения, заправленный раствором KNO_3 вместо KCl , для предотвращения засорения электролитического ключа малорастворимой солью PbCl_2 .

Для **Ag-селективный электрод** материалом мембраны - прессованный порошок Ag_2S . Мешающий ион Hg^{2+} . При определении серебра следует применять двухключевой электрод сравнения, заправленный раствором KNO_3 вместо KCl , т.к. малорастворимая соль AgCl может забивать электролитический ключ.

Электроды с ПВХ-мембраной. Материал мембраны ПВХ с добавлением специальных веществ-переносчиков. Мембрана требует бережного обращения, ее нельзя тереть или механически чистить. Материал корпуса тоже ПВХ. При работе с этими электродами не допускается присутствие веществ растворяющих или разрушающих ПВХ.

K-селективный электрод. При определении K^+ должен применяться двухключевой электрод сравнения, заправленный раствором NH_4NO_3 или NH_4Cl вместо KCl .

NO_3^- -селективный электрод. Измерение нитратов достаточно широко применяется в аналитической практике для анализа сельскохозяйственной продукции, природных вод и почв при экологическом мониторинге. Следует иметь в виду то, что для каждого объекта исследований требуется своя методика анализа. Методика анализа твердых материалов, например, овощной продукции, обычно включает в себя: измельчение, экстракцию раствором квасцов и потенциометрическое исследование полученного раствора. При окончательном расчете содержания нитратов применяются специальные коэффициенты, учитывающие массу пробы, объем экстрагирующего раствора, разбавление, полноту извлечения и т.д. Эти коэффициенты устанавливаются на этапе разработки методики.

Ca-, NH_4^- - селективные электроды не имеют каких-либо особенностей при эксплуатации.

Для комфортной работы с ионоселективными электродами, особенно при прямой потенциометрии, в качестве измерительного прибора нужен иономер. Конечно, может применяться и рН-метр с милливольтовой шкалой. В этом случае калибровочный график строится на бумаге и по нему определяется концентрация анализируемых ионов в растворе. Однако в настоящее время это практикуется редко. Кроме того, с развитием микропроцессорной техники появились измерительные приборы, реализующие различные методики измерения. Например, существуют приборы в программах, которых заложены методы добавок или титрование по методу Грана. И хотя отечественное приборостроение значительно отстает от западного, у нас легко найти производителя, который за очень умеренную плату разработает и заложит в свой прибор нужную потребителю методику измерений.

4. рН-метрия. Особенности выбора электродов.

Потенциометрическое определение кислотности растворов – рН-метрия, один из самых распространен видов анализа. Выпускается огромное количество модификаций рН-электродов. По материалу рабочей мембраны серийные рН-электроды подразделяются на стеклянные, металлоксидные и пленочные с ПВХ-мембраной (водородный и хингидронный электроды рассматриваться здесь не будут). Металлоксидные и пленочные электроды имеют ограниченную область применения, т.к. проигрывают стеклянным по всем основным параметрам. Металлоксидные электроды, например сурьмяные, допускают механическую очистку рабочей поверхности, поэтому основная область их применения – сильно загрязненные растворы и пульпы. Пленочные электроды применяются для анализа фторсодержащих растворов. Наибольшее распространение получили стеклянные рН-электроды. Следует подчеркнуть, что название «стеклянный электрод» указывает только на материал рабочей мембраны, корпус же электрода может быть пластмассовый. НПО «Измерительная техника ИТ» в настоящее время выпускает только стеклянные рН-электроды.

Все рН-электроды можно разделить на два класса: электроды общего назначения (общелабораторного и общепромышленного) и специальные. Электроды общего назначения позволяют решить большинство широко распространенных аналитических задач. К специальным электродам можно отнести стерилизуемые, высокотемпературные, микроэлектроды и т.д.

Одним из основных параметров рН-электрода является крутизна его характеристики, точнее ее отклонение от теоретического значения. Этот параметр является показателем качества электрода при выпуске его из производства и мерой выработки его ресурса в процессе эксплуатации. Стеклянные электроды общего назначения обычно имеют крутизну очень близкую к теоретической. Свежеизготовленный электрод имеет крутизну соответствующую 99-100% от теоретической, а эксплуатация электрода прекращают обычно при снижении ее до 96-97%. Для специальных электродов эти требования могут быть менее жесткими. При выработке ресурса кроме крутизны электродной характеристики изменяются и другие параметры электрода, такие как время отклика, координаты изопотенциальной точки и т.д. Ресурс работы электрода сильно зависит от условий эксплуатации. Воздействие высокой температуры, колебание ее в широких пределах, наличие вибрации и т.д. значительно сокращают срок службы электрода. Наиболее стабильными характеристиками при эксплуатации в жестких условиях обладают твердоконтактные электроды типа ЭСТ. Однако следует отметить, что эти электроды обладают более высокими потенциалами, и поэтому не все измерительные приборы могут работать с ними.

Разделение электродов на промышленные и лабораторные достаточно условное. Отличия для электродов нашего производства заключаются только в исполнении. Промышленные электроды рассчитаны на установку в специальную арматуру - ДПг-4М или ДМ-5М. Это означает, что они имеют соответствующие габаритные размеры, оснащены кабелем нужной длины (есть возможность выбора в пределах от 80 до 260 см) с разъемами (наконечники), обеспечивающими возможность их подключения к измерительному преобразователю. Кабель, устанавливаемый на промышленные электроды может быть как экранированный (код К ХХХ.1), так и неэкранированный (код К ХХХ.2). В комплект поставки всех промышленных электродов входит уплотнительное кольцо для установки электрода в арматуру (ДПг-4М или ДМ-5М). Для лабораторных электродов применяется только экранированный кабель с разъемом для подключения к измерительному прибору. Исключение составляют электроды ЭС-10307 и ЭС-10607, которые имеют разъем на корпусе для подключения к прибору рН-150. Для обеспечения возможности подключения к различным приборам потребителю предоставляется возможность выбора разъемов (см. стр.13-14). Следует учитывать, что лабораторные электроды могут требовать довольно частого обслуживания, например заправки электролитом.

Такие характеристики как диапазон измерения, температурный диапазон и электрическое сопротивление для стеклянных рН-электродов тесно связаны между собой и определяются маркой электродного стекла. Электрическое сопротивление рН-электродов при 20°C обычно лежит в области от 5 до 1000 МОм. По этому параметру электроды можно подразделить на низкоомные (5...150 МОм) и высокоомные (> 300 МОм). Низкоомные электроды обеспечивают высокую скорость отклика и малочувствительны к электростатическим наводкам, однако чаще всего имеют более узкий диапазон измерения (0...12рН). Примером низкоомных электродов являются электроды «600»-ой серии (ЭС-106ХХ, ЭСК-106ХХ), а высокоомных – электроды «300»-ой серии (ЭС-103ХХ, ЭСК-103ХХ).

При подборе электродов под определенный измерительный прибор следует обращать внимание на их электрическое сопротивление. Не все приборы могут работать с электродами, имеющими сопротивление более 100МОм.

Температурный диапазон эксплуатации электрода тесно связан с его электрическим сопротивлением. Сопротивление стеклянного электрода растет с уменьшением температуры. Нижний температурный предел выбирается из условия, что сопротивление электрода не должно превысить величину 1 ГОм, максимально допустимую для современных приборов. Верхний температурный предел определяется разными соображениями, в том числе и термостойкостью конструктивных материалов.

Диапазон измерения для стеклянных рН-электродов понятие весьма условное. Отклонения от линейности в «кислой» области для современных электродов обычно возникают при таких величинах рН, когда высокоточные измерения уже невозможны, т.е. при $pH < 1$. В этой области, наблюдаемая нелинейность характеристики чаще всего связана с диффузионным потенциалом, возникающим на электроде сравнения. Отклонение от линейности при высоких значениях рН возникают из-за мешающего влияния ионов щелочных металлов, в первую очередь натрия. Поэтому эта ошибка обычно называется «натриевой» (другое название «щелочная ошибка»). Следует отметить, что стеклянные рН-электроды являются самыми высоко-селективными (избирательными), поскольку влияние мешающих ионов возникает при превышении их концентрации над определяемыми (H^+) на 11-15 порядков (т.е. в $10^{11} \dots 10^{15}$ раз). Высокоомные электроды, как правило, имеют более высокий коэффициент селективности по отношению к ионам щелочных металлов и, следовательно, более широкий диапазон измерения. Мешающим влиянием обладают ионы щелочных металлов, а также ион аммония. В отсутствие этих ионов большинство стеклянных рН-электродов будут иметь линейную функцию вплоть до $pH=14$, с увеличением же их концентрации будут наблюдаться отклонения электродной функции от линейности при все более низких значениях рН.

На основании вышесказанного можно сделать следующие выводы:

- Если есть возможность выбора – предпочтение следует отдавать электродам с наименьшим электрическим сопротивлением, т.к. это позволит снизить электростатические наводки и сделать измерения более точными, быстрыми и комфортными.

- При анализе щелочных растворов с высоким содержанием ионов натрия следует применять высокоомные электроды.

- Для анализа растворов имеющих повышенную температуру ($>50^{\circ}C$) предпочтительны высокоомные электроды, т.к. в этих условиях их сопротивление значительно снижается, и они приобретают все положительные свойства низкоомных электродов, но при этом имеют более широкий диапазон измерений и больший ресурс работы.

Координаты изопотенциальной точки для стеклянных рН-электродов нормируются. На заре развития рН-метрии многие изготовители электродов экспериментировали с положением изопотенциальной точки, но с накоплением опыта большинство из них пришло к выводу, что наиболее универсальным является электрод с $pH_i=7$. Поэтому в настоящее время основные западные фирмы-производители потенциометрического оборудования выпускают рН-электроды только с $pH_i=7$. Это стало настолько привычным, что данный параметр даже не указывается в документации. В нашей стране сложилась другая традиция – выпускались и выпускаются электроды с разными изопотенциальными точками, поскольку считается, что применение электрода с изопотенциальной точкой, лежащей внутри диапазона рН анализируемых растворов, позволяет повысить точность измерений. Это действительно так, но существенный эффект проявляется только в ограниченном числе случаев, например при измерении в узком диапазоне рН и значительной разнице в температурах анализируемых растворов (более $30^{\circ}C$). Другой причиной выпуска электродов с разными изопотенциальными точками можно назвать попытку снизить погрешности измерений, вызванные недостатками отечественных промышленных рН-метров, в которых применялась только «ручная» термокомпенсация. Для установки датчика температуры в стандартной промышленной арматуре (ДПг-4М и ДМ-5М) не предусмотрено место. Мы предлагаем свой вариант решения этой проблемы см. стр. 17.

Следуя существующей традиции, наше предприятие выпускает рН-электроды с разными изопотенциальными точками ($pH_i=4,25; 7,00; 10,00$). Для твердоконтактных электродов выпуск модификаций с разными изопотенциальными точками не возможен. У всех она находится в области $pH_i=1,3 \dots 2,5$.

Повышенное внимание к изопотенциальной точке в нашей стране породило ряд мифов и ошибочных представлений. Поэтому предлагаем Вашему вниманию несколько замечаний на эту тему:

- Координаты изопотенциальной точки вводятся в измерительный прибор для обеспечения возможности термокомпенсации результатов измерения величины рН. Главной координатой является pH_i , именно она используется для термокомпенсации. Координата E_i – является справочной и используется некоторыми приборами на этапе калибровки электродов для автоматического распознавания применяемых буферных растворов. Реальное значение E_i рассчитывается прибором по результатам калибровки.

- Изопотенциальная точка это не характеристика рН-электрода, а характеристика электродной пары. Замена одного типа электрода сравнения на другой (например хлорсеребряного на каломельный) или изменение условий проведения измерений приведет к изменению координат изопотенциальной точки.

- В действительности изопотенциальной точки не существует, а есть некоторая область, в которой измеряемая эдс электродной пары слабо зависит от температуры. Если снять электродные функции при трех разных температурах, то они не пересекутся в одной точке. Поэтому pH_i зависит от выбранных для ее определения температур.

Термокомпенсация применяется только при прямой потенциометрии, при использовании прочих потенциометрических методов температура растворов должна быть постоянной. Применение термокомпенсации всегда вносит некоторую дополнительную погрешность в результаты измерения. Точность измере-

ний при прямой потенциометрии заметно зависит от условий проведения измерений и состава анализируемой среды. Можно выделить следующие случаи.

- Наиболее точные измерения возможны в растворах не образующих осадки, имеющих рН от 2 до 12 и температуру от 10 до 40°C при использовании термостатирования пробы с точностью $\pm 0,3$ °C и лучше. В этом случае может быть достигнута точность измерений 0,005...0,01 рН.

- При более низких (рН<2) и более высоких (рН>12) значениях рН точность измерений снижается из-за увеличения диффузионного потенциала на электроде сравнения. Для увеличения точности следует выбирать электрод сравнения с большим истечением. Кроме того, следует учитывать, что рН щелочных растворов может изменяться в результате поглощения CO₂ из воздуха. Точность измерений для этих условий можно оценить величиной рН 0,01...0,05.

- Измерения при низкой температуре могут быть сопряжены с такими проблемами как засорение электролитического ключа электрода сравнения выпадающими из-за снижения растворимости кристаллами соли. Для предотвращения этого эффекта следует применять электроды сравнения с более разбавленными электролитами, например ЭСр-10101/3 (заполненный 3 М КCl). С другой стороны, на точности измерений отражается повышение сопротивления измерительного электрода, которое приводит к увеличению времени отклика и усилению чувствительности к электростатическим наводкам. Достижимая точность измерений рН – 0,01...0,05.

- При высокой температуре (>40°C) проблемы лабораторного анализа в первую очередь могут быть связаны с испарением пробы и, следовательно, изменением ее состава. Другой причиной изменения состава пробы может стать увеличение скорости истечения электролита из электрода сравнения из-за снижения его вязкости. Достижимая точность измерений рН – 0,01...0,05.

- Применение термокомпенсации незначительно увеличивает погрешность измерений, если диапазон изменения температуры не превышает ± 10 °C. Достижимая точность измерений рН – 0,05...0,1.

- При колебаниях температуры более ± 10 °C сомнительно получение результатов измерений рН с точностью лучше $\pm 0,1$. Несколько повысить точность измерений позволяет определение изопотенциальной точки для конкретного диапазона температур.

Многообразие случаев применения рН-электродов для титрования и других потенциометрических методов не позволяет обобщенно говорить о точности этих методов.

5. Измерение рН.

Электродная пара или комбинированный электрод (ЭС-1 + ЭСр-1 или ЭСК-1).

Для большинства случаев лабораторного анализа наиболее удобным является комбинированный электрод. Он более компактен, проще в обслуживании по сравнению с электродной парой. Применение одного датчика вместо двух снижает вероятность внесения загрязнений в пробу.

Удобство комбинированных электродов, в первую очередь для лабораторного анализа, давно оценили во всем мире. В настоящий момент западные фирмы-производители потенциометрического оборудования выпускают десятки наименований комбинированных электродов и только единичные модификации отдельных электродов (half-cell). Это объясняется тем, что только в очень редких случаях электродную пару нельзя заменить комбинированным электродом.

Наша фирма впервые в России освоила серийное производство комбинированных электродов ЭСК-1. И сейчас мы можем предложить большое количество различных модификаций электродов типа ЭСК-1, разработанных для самых различных условий измерений: в пробах малого объема, для анализа содержимого пробирок и бутылок, для определения рН кисломолочных продуктах, мясе и т.д.

6. Электроды сравнения.

Основная задача электрода сравнения – создание стабильного опорного потенциала. Конструктивно электрод сравнения представляет собой ионоселективный электрод (например, на ионы Cl⁻) погруженный в электролит постоянного состава, контакт с анализируемым раствором осуществляется через специальный барьер (волокно, пористая керамика, шлиф и т.д.), препятствующий смешиванию этих двух жидкостей. Для заполнения электродов сравнения должны применяться строго определенные электролиты. Например, для описанной выше конструкции одноклюшевого электрода сравнения электролит должен содержать, во-первых, ионы необходимые для работы потенциалопределяющего полуэлемента (для хлорсеребряных электродов это ионы Cl⁻), а во-вторых, он должен быть «равнопереносящим». Это означает, что ионы, входящие в состав электролита, должны иметь равные (близкие) подвижности. Если это требование не выполняется, то в месте контакта двух жидкостей различного состава возникает скачок потенциала, называемый диффузионным потенциалом, который приводит к ошибке измерений. Строго говоря, диффузионный потенциал возникает всегда, но при использовании равнопереносящих электролитов он незначителен и практически постоянен. Снижению величины диффузионного потенциала также способствует медленное (0,05...5 мл/сут) истечение электролита из электрода сравнения. К равнопереносящим электролитам относятся следующие: растворы KCl, KNO₃, NH₄NO₃, NH₄Cl и некоторые другие. Чаще всего для заполнения электродов сравнения используют растворы KCl различной концентрации. Однако в некоторых случаях по-

падение KCl в анализируемый раствор мешает проведению измерений, например, при анализе ионов K^+ или Cl^- . В этом случае должны применяться двухключевые электроды сравнения. В этих электродах между рабочим объемом электрода сравнения, заполненным KCl, и анализируемой средой размещается дополнительная емкость для электролита, снабженная вторым электролитическим ключом. В эту емкость может заливаться любой равнопереносящий электролит.

Рекомендуемая литература

1. Дарст Р., «Ионоселективные электроды», Мир, 1972.
2. Мидгли Д., Торренс К., «Потенциометрический анализ воды», Мир, 1980.
3. Камман К. «Работа с ионоселективными электродами», «Мир», 1980.