

## ВЫБОР СРЕДСТВ ИЗМЕРЕНИЯ pH В СЛОЖНЫХ ГЕТЕРОГЕННЫХ И ГОМОГЕННЫХ СИСТЕМАХ

Литвинова Т.Е.<sup>1</sup>, Луцкий Д.С.<sup>2</sup>, Пайгашов И.В.<sup>3</sup>, Червяков В.С.<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Литвинова Татьяна Евгеньевна – доктор технических наук, профессор;

<sup>2</sup>Луцкий Денис Сергеевич – кандидат технических наук, доцент;

<sup>3</sup>Пайгашов Иван Владимирович – студент;

<sup>4</sup>Червяков Владислав Сергеевич – студент,

кафедра общей и физической химии, факультет переработки минерального сырья,  
Санкт-Петербургский горный университет,  
г. Санкт-Петербург

**Аннотация:** в статье рассмотрены различные виды существующих на данный момент электродов, применяемых для анализа кислотности и щелочности водных растворов, эмульсий и твердых образцов. Цель данной статьи – предоставление систематизированной информации о критериях выбора подходящего электрода для определенного образца.

**Ключевые слова:** аналитическая химия, электроды, pH-метрия, суспензии, эмульсии.

Измерение pH является неотъемлемой технологической процедурой любого современного производства. Контроль уровня pH на всех этапах производства крайне важен, так как незначительные отклонения данного параметра могут негативно сказаться на качестве получаемого продукта. Во время лабораторного эксперимента неверно подобранный тип строения измерительного электрода неизбежно вызовет отклонение зафиксированного уровня pH от истинного, что несомненно приведет к неверной интерпретации полученных результатов. Вышеописанные примеры подтверждают важность подбора правильного типа измерительного электрода для измерения pH в широком диапазоне [1].

### Средства измерения pH

Измерение pH, как и любой другой метод физико-химического анализа, требует наличия детектора чувствительного к содержанию катионов  $H^+$  или анионов  $OH^-$ , которые и определяют уровень pH раствора. Способ измерения pH основан на проведении аналитической реакции между сенсором со стеклянной мембраной, чувствительной к анализируемому иону и раствором исследуемого образца. Однако, потенциала одного электрода недостаточно для корректной интерпретации результатов, поэтому для определения точного результата pH требуется наличие еще одного сенсора, электрода сравнения. Разность потенциалов измерительного и электрода сравнения позволяет однозначно определить уровень pH раствора.

Отклик измерительного электрода зависит от концентрации  $H^+$  в анализируемом растворе и описывается уравнением Нернста (1):

$$E = E^0 + 2.3 \frac{RT}{zF} \lg([H^+])$$

На рис. 1 показана принципиальная схема измерения pH системой из двух сенсоров. На данный момент обычно применяют один комбинированный электрод, объединяющий описанные функции [2].

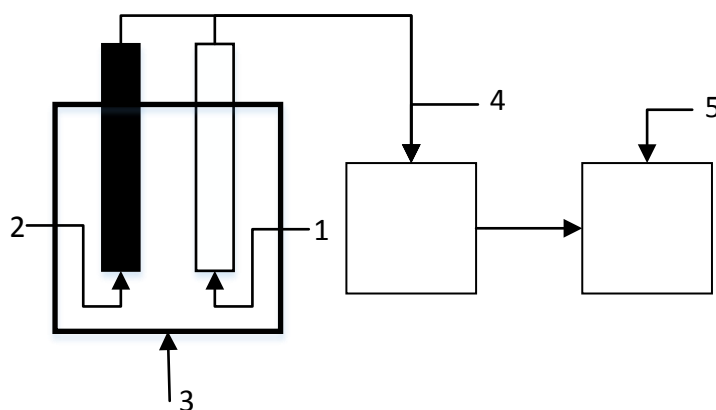


Рис. 1. Пример установки для измерения pH с помощью системы из измерительного и электрода сравнения (1. измерительный электрод, 2. электрод сравнения, 3. анализируемый раствор, 4. измерительное устройство, 5. отсчетное устройство).

Рассмотрим более подробно строение pH-электрода и электрода сравнения.

### Измерительный электрод

Измерительный рН-электрод состоит из стеклянной трубки со стеклянной мембраной на конце. При погружении подобного электрода в раствор, содержащий ионы  $H^+$  или  $OH^-$ , на поверхности и внутри электрода формируются внешний и внутренний гелевые слои. При погружении электрода в щелочную среду ионы  $H^+$  диффундируют из внутреннего слоя во внешний формируя на поверхности отрицательный заряд, при погружении в кислую среду, водород диффундирует из внешнего слоя во внутренний и поверхность, соответственно, получает положительный заряд. Внутри электрода находится буферный раствор, создающий постоянный потенциал внутреннего гелевого слоя. Таким образом, потенциал измерительного электрода есть разница между внутренним и внешним зарядом мембраны.

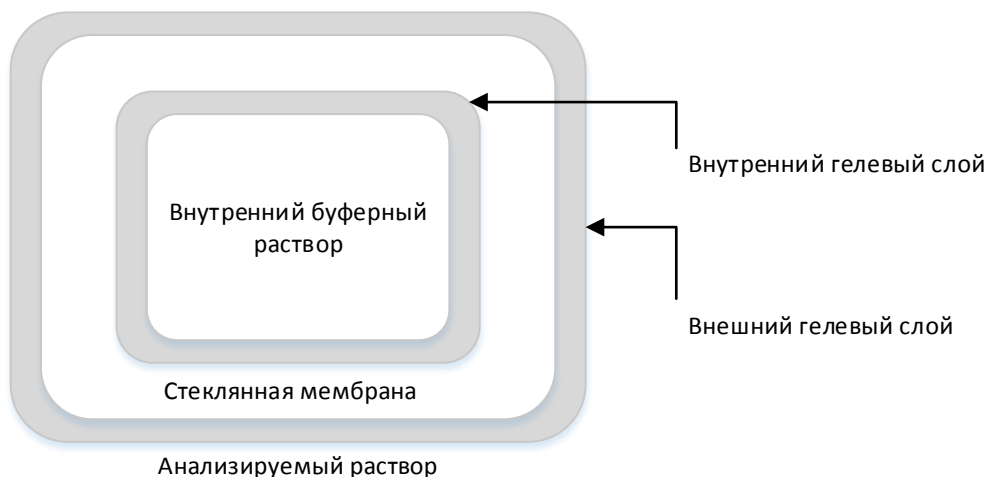


Рис. 2. Принципиальное строение стеклянного электрода

### Электрод сравнения

Электрод сравнения формирует потенциал, относительно которого измеряется потенциал измерительного электрода. Электрод сравнения изготавливается из стекла, нечувствительного к ионам водорода в растворе. Внутренний элемент электрода сравнения непосредственно контактирует с буферным раствором и косвенно с раствором анализируемого образца через мембрану. Подобное взаимодействие формирует стабильный потенциал электрода сравнения. В качестве электрода сравнения применяют разнообразные системы, однако сейчас наиболее распространенным является хлорсеребряный электрод. В состав хлорсеребряного электрода входит электролит с высокой концентрацией ионов хлора, контактирующий непосредственно с анализируемым раствором, что обязательно следует учитывать при анализе [3].

### Подбор электрода для различных условий анализа

Для оптимальных измерений рН сначала должен быть выбран правильный электрод. Наиболее важными критериями образца являются: химический состав, гомогенность, температура, диапазон рН и размер емкости для анализа (линейные размеры электрода). Особенно актуально правильно подбирать электрод при анализе сильнозагрязненных, гетерогенных систем, содержащих органическую составляющую. Высокая вязкость и низкая электропроводность образца, также приводит к возникновению серьезных отклонений в результатах измерения стандартными стеклянными электродами.

### Виды мембран электрода

#### Керамические мембраны

Самый простой и одновременно самый распространенный тип мембраны – керамическая. Отверстие мембраны может иметь различную форму. Обычно подобная мембрана изготовлена из пористого фрагмента керамики вплавленной в стеклянный электрод. Подобные мембраны применяются для измерения простых гомогенных водных растворов.

Основным недостатком подобной мембраны является простота загрязнения при работе с различными образцами, особенно эмульсиями и суспензиями. Также весьма вероятно осаждение малорастворимых хлоридов на поверхности мембраны.

#### Подвижные мембраны

Как уже говорилось ранее, керамические мембраны малоприспособны для работы со сложными растворами, суспензиями и эмульсиями, поэтому были разработаны электроды с крупными подвижными мембранами. Основное преимущество подобных мембран – простота очистки и сложность засорения. Подвижные мембраны состоят из стеклянного стержня, к которому крепится цилиндр из шлифованного стекла, под которым находится отверстие для вытекания электролита. Главная область применения

подобных электродов – точные измерения pH вещества в потоке или средах, способствующих загрязнению мембраны. Легкость очистки мембраны, и её повышенная устойчивость к засорению приходится, кстати, при работе с очень вязкими образцами, суспензиями и эмульсиями. Электрод может работать без чистки дольше, а сам процесс чистки менее трудоёмок. Значительная площадь контакта мембраны также является преимуществом для маслянистых образцов, поскольку это решает проблему низкой концентрации ионов, обычно возникающую с образцами масел.

#### ***Открытые мембраны***

Электрод с открытой мембраной полностью открыт для взаимодействия с окружающей средой и имеет полный контакт между электролитом и раствором образца, что возможно только с твёрдополимерным электролитом. Огромное преимущество этой мембраны состоит в том, что она полностью открыта и поэтому редко забивается. Открытые мембраны легко справляются с очень загрязнёнными образцами, постоянно обеспечивая хорошие результаты измерений. Недостатком твёрдополимерного электролита, используемого в этой мембране, является более низкая скорость реакции и низкий поток электролита. Это приводит к тому, что для стабильности измерений образцы должны иметь достаточно высокую концентрацию ионов. Тем не менее, эти электроды очень надёжны и подходят для большинства образцов.

#### **Классификация pH-электродов по типу измеряемых образцов**

Рассмотрев различные типы мембран в pH электродах, можно классифицировать pH - электроды по применимости для различных систем.

#### ***Лёгкие образцы***

Стандартный pH-электрод достаточен для повседневных измерений pH в водных растворах. Преимущества простого pH-электрода – легкость использования и прочность. Подобные электроды изготавливаются из стекла и имеют керамическую мембрану. Они также перезаряжаются – в них можно доливать электролит, промывая, таким образом, электрод и продлевая срок его службы. Примером подобных электродов могут служить электроды InLab Routine & Routine Pro фирмы Mettler-Toledo, HI 1131B фирмы HANNA, лабораторный комбинированный pH-электрод общего назначения ЭСК-10603 фирмы ООО «Измерительная техника» или Unitrode фирмы Аврора Лаб.

#### ***Загрязнённые образцы***

Измерение pH загрязнённых образцов может вызывать ряд сложностей, поскольку примеси в образце могут вызывать существенные отклонения результатов при измерении. Подобные затруднения возможны при измерении в коллоидных химических системах. При использовании pH-электрода с керамической мембраной риск её засорения такими образцами очень велик. Таким образом, в таких измерениях предпочтительнее использовать pH-электроды с открытой мембраной. Например, InLab Expert фирмы Mettler-Toledo с твёрдополимерным электролитом сравнения или комбинированный pH электрод SE 554 Memosens фирмы SINTROL.

#### ***Эмульсии***

Ещё один класс образцов, требующих особой заботы при выполнении измерений pH – эмульсии - дисперсные системы «жидкость - жидкость». Дисперсная фаза таких образцов засоряет мембрану. Частицы эмульсии, вызывающие засорение, очень малы; значит, нет необходимости измерять с открытой мембраной. Поскольку электроды с твёрдополимерными электролитами имеют относительно низкие скорости отклика по сравнению с жидким электролитом, лучше всего измерять эмульсии электродом с подвижной мембраной, которая не может легко засориться и имеет большую область контакта с образцом [4]. Если мембрана всё-таки загрязнится, её легко очистить, сдвинув с неё «рукав» и промыв электрод. Пример этого вида электродов: InLab Science фирмы Mettler-Toledo, Profitrode или Viscotrode фирмы Аврора Лаб. Электроды с подвижной мембраной имеют большую зону контакта между электролитом и раствором образца и подходят для образцов, имеющих нестабильный сигнал.

#### ***Полутвёрдые или твёрдые образцы***

Стандартные pH электроды обычно неспособны выдержать давление при проталкивании в твёрдый образец. Необходим специальный электрод, способный проникать в образец для измерения pH. Форма мембраны также важна, так как она должна обеспечить большую зону контакта с образцом, даже если электрод вводится в образец с силой. Электроды, наиболее подходящие для решения таких задач – InLab Solids с копьевидным кончиком и открытой мембраной фирмы Melter или Spearhead фирмы Аврора Лаб.

#### ***Плоские образцы и очень маленькие образцы***

Иногда необходимо измерить pH образца с объёмом настолько маленьким, что он не покрывает кончик pH электрода. Для образцов такого типа есть только одно решение, а именно плоский pH электрод. Чтобы измерить pH, этому электроду нужна только поверхность. Применения этого типа электрода включают определение pH кожи во время проверки состояния здоровья и бумаги в соответствии с требованиями производства качественной архивной бумаги для важных документов. Существуют многие другие применения, где для определений pH доступны только очень маленькие

объёмы, такие, как измерение рН капли крови. Здесь рН-электрод помещается прямо на каплю, распределяя образец по поверхности плоской мембраны. Другие применения включают измерения рН очень дорогих биохимических образцов, доступных в чрезвычайно малых количествах. Наиболее подходящим для этой цели электродом является InLab Surface фирмы Melder или Flat-membrane фирмы Аврора Лаб.

В таблице 1 приведена систематическая классификация рН-электродов для различных промышленных и лабораторных задач.

Таблица 1. Измерительные системы для определения рН различных образцов

Тип измеряемого образца	Лёгкие образцы	Загрязнённые образцы	Эмульсии	Полутвёрдые или твёрдые образцы	Плоские образцы и очень маленькие образцы
Особенности мембраны	Керамическая пористая мембрана малого диаметра.	Керамическая мембрана открытого типа	Подвижная керамическая мембрана	Керамическая мембрана открытого типа	Плоская керамическая мембрана открытого типа
Тип электролита	Водно-солевой электролит	Гелевый или твердополимерный электролит	Гелевый или твердополимерный электролит	Гелевый или твердополимерный электролит	Гелевый или твердополимерный электролит
Пример электрода	InLab Routine фирмы Mettler-Toledo или Unitrode фирмы Аврора Лаб.	InLab Expert фирмы Mettler-Toledo или комбинированный рН электрод SE 554 Memosens фирмы SINTROL.	InLab Science фирмы Mettler-Toledo, Profitrode или Viscotrode фирмы Аврора Лаб.	InLab Solids фирмы Melder или Spearhead фирмы Аврора Лаб	InLab Surface фирмы Melder, Flat-membrane фирмы Аврора Лаб

#### Список литературы

1. Бейтс Р. Определение рН. Теория и практика Изд. 2-е, испр. Л.: Изд. «Химия», 1972. 400 с.
2. Макаров А.К., Свердлин В.М. Приборы для измерения рН Л.: Энергия, 1970. 92 с.
3. Камман К. Работа с ионселективными электродами Перевод с нем. М.: Мир, 1980. 285 с.
4. Белозерский С. Методы и приборы для измерения рН в нефтяной промышленности Л.: Гостоптехиздат, 1953. 206 с.