

Министерство здравоохранения и социального развития РФ  
ГОУ ВПО Уральская государственная медицинская академия

## **pH-метрия**

*Учебно-методическое пособие по фармацевтической химии*

Екатеринбург  
2011

УДК 615.011.4 – 074 (075.8)

А.Ю. Петров, В.А. Зырянов, Т.В. Олехова. рН-метрия. Учебно-методическое пособие по фармацевтической химии. – Екатеринбург. УГМА, 2011 – 52 стр.

ISBN 978-5-89895-483-3

Учебно-методическое пособие предназначено для освоения методики определения рН-растворов и ионометрии студентам всех курсов.

Составители: проф. А.Ю. Петров, доц. В.А. Зырянов, Т.В. Олехова

Ответственный редактор проф. А.Ю. Петров

Рецензенты: док. хим. н., проф. В.Я. Сосновских,  
док. хим. н., проф. Е.Н. Уломский

ISBN 978-5-89895-483-3

© УГМА, 2011

## Содержание

1. pH, понятие, методы определения . . . . .	4
2. Вычисление pH-растворов кислот и оснований . . . . .	5
3. Ионметрия ( ОФС-42-0048-07) . . . . .	6
4. Измерение активности и концентрации ионов . . . . .	8
4.1 метод градуировочного графика . . . . .	8
4.2 метод стандартных добавок . . . . .	9
4.3 потенциметрическое определение pH. . . . .	10
5. Приготовление стандартных буферных растворов . . . . .	12
6. Определение pH . . . . .	14
6.1 потенциметрический метод . . . . .	16
6.2 колориметрический метод. . . . .	17
7. Устройство и принцип работы приборов для измерения pH	20
8. Анализатор жидкости Анион 4100 . . . . .	23
9. Универсальный иономер ЭВ-74. . . . .	30
10. Пример измерения pH на приборе Анион 4100. . . . .	36
11. Приложение . . . . .	38
Список литературы . . . . .	51

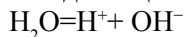
# 1. рН, понятие, методы определения

Водородный показатель (рН) величина, характеризующая активность или концентрацию ионов водорода в растворах.

Водородный показатель численно равен отрицательному десятичному логарифму активности или концентрации ионов водорода, выраженной в молях на литр:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$$

В воде концентрация ионов водорода определяется электролитической диссоциацией воды по уравнению



Константа диссоциации при 22° С составляет

$$K = \frac{C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{OH}^-}}{C_{\text{H}_2\text{O}}} = 1.8 \cdot 10^{-16}$$

Пренебрегая незначительной долей распавшихся молекул, можно концентрацию недиссоциированной части воды принять равной общей концентрации воды, которая составляет:

$$C[\text{H}_2\text{O}] = 1000/18 = 55,55 \text{ моль/л.}$$

Тогда:

$$C[\text{H}^+] \cdot C[\text{OH}^-] = K \cdot C[\text{H}_2\text{O}] = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,55 = 10^{-14}$$

Для воды и ее растворов произведение концентраций ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  величина постоянная при данной температуре. Она называется ионным произведением воды  $K_{\text{в}}$  и при 25°С составляет  $10^{-14}$ .

Постоянство ионного произведения воды дает возможность вычислить концентрацию ионов  $\text{H}^+$  если известна концентрация ионов  $\text{OH}^-$

$$\text{и наоборот: } [\text{H}^+] = C_{\text{H}^+} = \frac{K_{\text{в}}}{[\text{OH}^-]}; \quad [\text{OH}^-] = C_{\text{OH}^-} = \frac{K_{\text{в}}}{[\text{H}^+]}$$

Понятия кислая, нейтральная и щелочная среда приобретают количественный смысл.

В случае, если  $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$  эти концентрации (каждая из них) равны  $\sqrt{1 \cdot 10^{-14}} = 1 \cdot 10^{-7}$  моль/л, т.е.  $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$  моль/л и среда нейтральная, в этих растворах

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = 7 \quad \text{и} \quad \text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-] = 7$$

Если  $[\text{H}^+] > 10^{-7}$  моль/л,  $[\text{OH}^-] < 10^{-7}$  моль/л – среда кислая;  $\text{pH} < 7$ .

Если  $[\text{H}^+] < 10^{-7}$  моль/л,  $[\text{OH}^-] > 10^{-7}$  моль/л – среда щелочная;  $\text{pH} > 7$ .

В любом водном растворе  $pH + pOH = 14$ , где  $pOH = -\lg[OH^-]$   
 Величина  $pH$  имеет большое значение для биохимических процессов, для различных производственных процессов, при изучении свойств природных вод и возможности их применения и т. д.

## 2. Вычисление pH-растворов кислот и оснований

Для вычисления pH растворов кислот и оснований следует предварительно вычислить молярную концентрацию свободных ионов водорода ( $H^+$ ) или свободных гидроксил ионов ( $OH^-$ ), а затем воспользоваться формулами:

$$pH = -\lg[H^+]; pOH = -\lg[OH^-]; pH + pOH = 14$$

Концентрация любого иона в моль/л в растворе электролита можно вычислить по уравнению

$$C_{M_{\text{иона}}} = C_M \cdot \alpha \cdot n$$

где  $C_{M_{\text{иона}}}$  – молярная концентрация иона в моль/л;

$C_M$  – молярная концентрация электролита в моль/л;

$\alpha$  – степень диссоциации электролита;

$n$  – количество ионов данного вида, которое получается при распаде одной молекулы электролита.

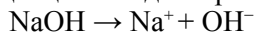
Если электролит слабый, то значение степени диссоциации может быть определено на основании закона разбавления Оствальда:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_{\text{дис.}}}{C_M}}$$

тогда  $C_{M_{\text{иона}}} = C_M \cdot \alpha \cdot n = \nu C_M K_{\text{дис}}$

Пример 1. Вычислить pH 0,001N раствора гидроксида натрия.

Решение: гидроксид натрия является сильным электролитом, диссоциация в водном растворе происходит по схеме:



Степень диссоциации в разбавленном растворе можно принять равной 1. Концентрация ионов  $OH^-$  (моль/л) в растворе равна:

$$C_{OH^-} = 0.001 \cdot 1 \cdot 1 = 10^{-3}$$

$$C_{H^+} = K_E / C_{OH^-} = 10^{-14} / 10^{-3} = 10^{-11}$$

$$pH = -\lg C_{H^+} = -\lg 10^{-11} = 11$$

Пример 2. Вычислить рН 1%-ного раствора муравьиной кислоты, считая, что плотность раствора равна 1г/мл;  $K_{дисс} = 2,1 \cdot 10^{-4}$

Решение: 1л раствора содержит 10г НСООН, что составляет 10/46 = 0,22 моль, где 46 г/моль – молярная масса муравьиной кислоты. Следовательно, молярная концентрация раствора равна 0,22 моль/л. Муравьиная кислота – слабый электролит, поэтому

$$C_{H^+} = C_{\text{лнк-жнл}} \cdot \alpha \cdot n; \alpha = \sqrt{K_{дисс} / C_{л}}, n = 1$$

так как  $НСООН \leftrightarrow H^+ + НСОО^-$

$$C_{H^+} = \sqrt{K_{дисс} \cdot C_{л}} = \sqrt{2,1 \cdot 10^{-4} \cdot 0,22} = \sqrt{0,46 \cdot 10^{-4}} = 6,8 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

$$pH = -\lg[H^+] = -\lg 6,8 \cdot 10^{-3} = 3 - \lg 6,8 = 3 - 0,87 = 2,13$$

Пример 3. рН раствора составляет 4,3. Вычислить  $[H^+]$  и  $[OH^-]$

Решение:

$$[H^+] = 10^{-pH} = 10^{-4,3} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

$$[OH^-] = 10^{-14} / 5 \cdot 10^{-5} = 2 \cdot 10^{-10} \text{ моль/л. [3]}$$

### 3. Ионметрия (ОФС 42-0048-07)

Метод ионметрии основан на определении активности (концентрации) определяемых ионов с помощью ионоселективных электродов (ИСЭ). Ионоселективный электрод обладает избирательной чувствительностью к определенным ионам, от содержания которых зависит его потенциал. В основу определения положен принцип потенциометрического анализа, заключающийся в измерении разности потенциалов (электродвижущей силы – ЭДС) измерительного (ионоселективного) электрода и электрода сравнения, потенциал которого постоянен.

Зависимость электродвижущей силы электродной системы от активности потенциалопределяющего иона описывается уравнением Нернста:

$$E = E_0 + 2,303 \frac{R \times T}{z \times F} \times \lg a \quad (1)$$

где:

$E$  – разность потенциалов между измерительным и вспомогательным электродами (ЭДС), мВ;

$E_0$  – значение ЭДС электродной системы в начальной точке диапазона измерений (стандартное значение ЭДС), мВ;

$R$  – газовая постоянная;

$T$  – абсолютная температура;

$F$  – число Фарадея;

$z$  – заряд определяемого иона;

$a$  – активность или эффективная концентрация свободных ионов в растворе, связанная с концентрацией соотношением:

$$a = f \times C, \quad (2)$$

где:

$C$  – молярная концентрация;

$f$  – коэффициент активности.

Для очень разбавленных растворов коэффициент активности близок к единице и активность ионов равна концентрации.

Если коэффициент активности поддерживается постоянным, уравнение Нернста принимает вид:

$$E = E_0 + \frac{k}{Z} \times \lg f \times C \quad (3)$$

$k = \frac{R \times T}{F}$  – температурный коэффициент.

Температурный коэффициент  $k$  при любой температуре может быть рассчитан по формуле :

$$k = 0,05916 + 0,000198 \times (t - 25^\circ\text{C}) \quad (4)$$

Таблица 1

**Значения  $k$  при различных температурах**

Температура, град. С	$k$
15	0,0572
20	0,0582
25	0,0592
30	0,0601
35	0,0611

Коэффициент активности ( $f$ ) считается постоянным, если при измерениях во всех анализируемых и калибровочных растворах поддерживается одинаковая ионная сила. Для создания высокой ионной силы к раствору добавляют раствор индифферентного электролита (фоновый раствор) с тем, чтобы различные количества анализируемого иона не влияли на ионную силу раствора и коэффициент активности определяемого иона оставался постоянным.

$$\text{Если } E = E_o + \frac{k}{Z} \times \lg f = E'_o \quad \text{и } S = \frac{k}{Z},$$

где  $S$  – крутизна электродной функции, то

$$E = E'_o + S \lg C = E_o - S \times pC, \tag{5}$$

где  $pC = -\lg C$

Таким образом, при постоянной ионной силе раствора и постоянной температуре наблюдается линейная зависимость ЭДС электродной системы от концентрации определяемого иона.

#### 4. Измерение активности и концентрации ионов

Ионометрические измерения осуществляют с использованием иономера (высокоомного потенциометра с входным сопротивлением, по крайней мере, в 100 раз большим, чем сопротивление используемых электродов), который включает в себя электродную систему и измерительный преобразователь.

В качестве ионселективных электродов могут использоваться электроды с кристаллической или некристаллической мембраной или с твердой матрицей (например, стеклянные электроды), электроды с заряженными (положительно или отрицательно) или незаряженными подвижными носителями, сенсibilизированные электроды (электроды с ферментативной подложкой, газ-индикаторные электроды). Электродом сравнения служит, главным образом, хлор-серебряный электрод или каломельный электрод с соответствующими индифферентными соединительными жидкостями.

Прибор градуирован в милливольтгах или в единицах рХ. Подготовка иономера к работе и проведение измерений производятся согласно инструкциям, прилагаемым к прибору. Измерения выполняют при постоянной температуре  $\pm 0,5^\circ\text{C}$  и постоянной ионной силе раствора. Помещают электроды в испытуемый раствор и снимают установившееся показание при медленном и постоянном перемешивании.



При частых измерениях периодически проверяют стабильность отклика и линейность калибровочной кривой в диапазоне концентраций испытуемого раствора. В противном случае проверку проводят перед каждым измерением.

#### 4.1. Метод градуировочного графика

Метод градуировочного графика заключается в построении графика зависимости ЭДС электродной системы от концентрации стандартных растворов с известной концентрацией и последующем нахождении концентрации испытуемого раствора по измеренному в нем значению ЭДС электродной системы. Градуировочный (калибровочный) график строится микропроцессором измерительного преобразователя автоматически на основе введенных в него значений ЭДС электродной системы и соответствующих им значений  $pX$  при калибровке иономера в стандартных растворах (двух и более). Подбор концентраций стандартных растворов должен соответствовать диапазону концентраций испытуемых растворов: крайние значения концентраций испытуемых растворов должны находиться внутри линейной области калибровочного графика. Значение  $pX$  в испытуемом растворе находится автоматически с использованием градуировочного графика по измеренному значению ЭДС электродной системы ( $E$ ) – рис. 1.

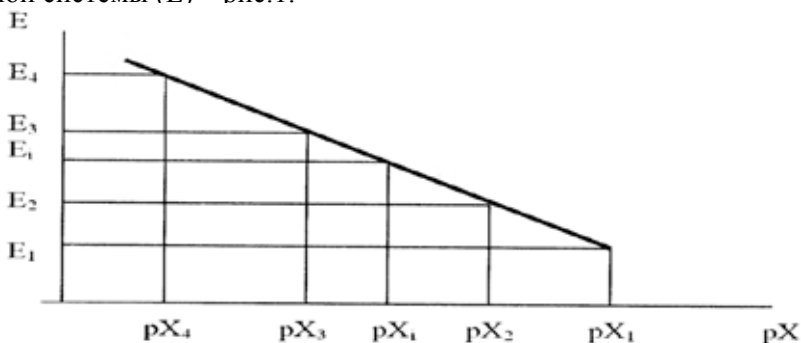


Рис. 1. Градуировочный график зависимости ЭДС электродной системы от концентрации потенциопределяющего иона

Поскольку в разбавленных растворах  $pX = -\lg C$ , значение молярной концентрации (моль/л) вычисляют по уравнению:

$$C = 10^{-pX} \quad (6)$$

Значение массовой концентрации иона (г/л) рассчитывают, ис-

ходя из равнения:

$$C = M \times 10^{-pX} \quad (7)$$

где  $M$  – молярная масса иона, г/моль

При наличии влияния других компонентов испытуемого раствора на потенциал ионоселективного электрода используют метод стандартных добавок.

#### 4.2. Метод стандартных добавок

Метод применим в линейных областях калибровочной кривой.

##### 1) Метод многократных добавок

В испытуемый раствор, приготовленный, как указано в частной фармакопейной статье, вводят несколько (по крайней мере три) порций объемом  $V$  раствора с известной концентрацией определяемого иона, соблюдая условие неизменной ионной силы в растворе. Измеряют потенциал до и после каждой добавки и вычисляют разность дельта  $E$  между измеренным потенциалом и потенциалом испытуемого раствора. Полученная величина связана с концентрацией определяемого иона уравнением:

$$\Delta E = S \times \lg \left( 1 + \frac{C_{ст} \times V_{ст}}{C \times V} \right), \quad (8)$$

или

$$10^{\Delta E/S} = 1 + \frac{C_{ст} \times V_{ст}}{C \times V}, \quad (9)$$

где:

$V$  – объем испытуемого раствора;

$C$  – молярная концентрация определяемого иона в испытуемом растворе;

$V_{ст}$  – добавленный раствор стандартного раствора;

$C_{ст}$  – концентрация определяемого иона в стандартном растворе;

$S$  – крутизна электродной функции, определяемая экспериментально при постоянной температуре измерением разности потенциалов двух стандартных растворов, концентрации которых отличаются в 10 раз и соответствуют линейной области калибровочной кривой.

Строят график зависимости  $C_{ст}$  от объема добавки  $V$  и экстраполируют полученную прямую до пересечения с осью  $X$ . В точке

пересечения концентрация испытуемого раствора определяемого иона выражается уравнением:

$$C = \frac{C_{\text{СТ}} \times V_{\text{СТ}}}{C \times V} \quad (10)$$

## 2) Метод однократной добавки

К объему  $V$  испытуемого раствора, приготовленного, как описано в частной фармакопейной статье, прибавляют объем  $V$  стандартного раствора известной концентрации  $C$ . Готовят холостой раствор в тех же условиях. Измеряют потенциалы испытуемого раствора и холостого раствора до и после добавления стандартного раствора. Вычисляют концентрацию  $C$  анализируемого иона, используя следующее уравнение и делая необходимые поправки на холостой раствор:

$$C = \frac{C_{\text{СТ}} \times V_{\text{СТ}}}{10 \Delta^{E/S} \times (V + V_{\text{СТ}}) - V} \quad (11)$$

где:

$V$  – объем испытуемого или холостого раствора;

$C$  – концентрация определяемого иона в испытуемом растворе;

$V_{\text{СТ}}$  – добавленный объем стандартного раствора;

$C_{\text{СТ}}$  – концентрация определяемого иона в стандартном растворе;

$\Delta E$  – разность потенциалов, измеренных до и после добавки;

$S$  – крутизна электродной функции, определяемая экспериментально при постоянной температуре измерением разности потенциалов двух стандартных растворов, концентрации которых отличаются в 10 раз и соответствуют линейной области калибровочной кривой.

## 4.3. Потенциометрическое определение рН

Водородным показателем рН, характеризующим концентрацию ионов водорода в водных растворах, называется отрицательный десятичный логарифм активности ионов водорода

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

Потенциометрическое определение рН заключается в измерении ЭДС электродной системы, где в качестве ионоселективного электрода используют чувствительный к ионам водорода электрод (обычно стеклянный), в качестве электрода сравнения – стандартный электрод с известной величиной потенциала (насыщенный каломельный или хлорсеребряный электроды). На практике для измерения рН применяют метод градуировочного графика. рН испытуемого рас-

твора связан с рН стандартного раствора следующим уравнением:

$$pH = pH_s - \frac{E - E_s}{k}, \quad (13)$$

где:

$E$  – потенциал электрода в испытуемом растворе;

$E_s$  – потенциал того же электрода в растворе с известным значением рН (стандартном растворе).

### Прибор

В качестве прибора для потенциометрического определения рН используют иономеры или рН-метры с чувствительностью не менее 0,05 единиц рН или 3 мВ. Калибровка приборов производится по стандартным буферным растворам, приведенным в общей фармакопейной статье “Буферные растворы”.

### Методика.

Все измерения проводят при одной и той же температуре в интервале от 20 до 25 град. С, если нет других указаний в частной статье. В табл. 2 приведена зависимость значений рН от температуры для различных стандартных буферных растворов, используемых для калибровки прибора. Для приготовления указанных растворов могут быть использованы фиксаналы по ГОСТ.[2]

Таблица 2

### рН стандартных буферных растворов при различных температурах

Температура, °С	0,05 М раствор калия гидроаргата	Насыщенный при 25 °С раствор калия гидротартата	0,05 М раствор калия дигидротартата	0,05 М раствор калия гидрофалата	0,025 М раствор калия дигидрофосфата и 0,025М раствор натрия гидрофосфата	0,0087М раствор калия дигидрофосфата и 0,0303М раствор натрия гидрофосфата	0,01 М раствор натрия тетрабората	0,025 М раствор натрия карбоната и 0,025 М раствор натрия гидрокарбоната
15	1,67		3,80	4,00	6,90	7,45	9,28	10,12
20	1,68		3,79	4,00	6,88	7,43	9,23	10,06
25	1,68	3,56	3,78	4,01	6,87	7,41	9,18	10,01

окончание таблицы

30	1,68	3,55	3,77	4,02	6,85	7,40	9,14	9,97
35	1,69	3,55	3,76	4,02	6,84	7,39	9,10	9,93
$\Delta \text{pH}^1$ $\Delta t$	+0,001	-0,0014	-0,0022	+0,0012	-0,0028	-0,0028	-0,0082	-0,0096

<sup>1</sup> – Измерение pH на градус Цельсия

Если необходимо, учитывают температурные поправки в соответствии с инструкцией предприятия-производителя. Прибор калибруют при помощи буферного раствора калия гидрофталата (первичный стандарт) и одного из буферных растворов с другим значением pH (предпочтительно одного из приведенных в табл. 2). Показания прибора для третьего буферного раствора с промежуточным значением pH не должны отличаться больше чем на 0,05 единиц pH от табличного значения pH этого раствора. Электроды погружают в испытуемый раствор и измеряют pH в тех же условиях, что и для буферных растворов.

Все испытуемые растворы и стандартные буферные растворы должны быть приготовлены на воде, свободной от диоксида углерода, для чего ее необходимо прокипятить перед употреблением. Вода, свободная от диоксида углерода, должна иметь pH 5,8-7,0.

## 5. Приготовление стандартных буферных растворов

0,05 М раствор калия тетраоксалата. 12,61 г  $\text{K}_4\text{H}_3\text{O}_8 \times 2\text{H}_2\text{O}$  растворяют в воде и доводят объем раствора тем же растворителем до 1000,0 мл.

Насыщенный при 25°C раствор калия гидротартрата. Избыток  $\text{K}_4\text{H}_5\text{O}_6$  энергично встряхивают с водой при температуре 25°C. Фильтруют или декантируют. Раствор используют свежеприготовленным.

0,05 М раствор калия дигидроцитрата. 11,41 г  $\text{K}_6\text{H}_7\text{O}_7$  растворяют в воде и доводят объем раствора тем же растворителем до 1000,0 мл. Раствор используют свежеприготовленным.

0,05 М раствор калия гидрофталата. 10,13 г  $\text{K}_8\text{H}_5\text{O}_4$ , предварительно высушенного при температуре от 110 до 135°C до постоян-

ной массы, растворяют в воде и доводят объем раствора тем же растворителем до 1000,0 мл.

0,025 М раствор калия дигидрофосфата и 0,025 М раствор натрия гидрофосфата. 3,39 г  $\text{KН}_2\text{PО}_4$  и 3,53 г  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , предварительно высушенных в течение двух часов при температуре от 110 до 130° С до постоянной массы, растворяют в воде и доводят объем раствора тем же растворителем до 1000,0 мл.

0,0087 М раствор калия дигидрофосфата и 0,0303 М раствор натрия гидрофосфата. 1,18 г  $\text{KН}_2\text{PО}_4$  и 4,30 г  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , предварительно высушенных при температуре от 110°С до 130°С, растворяют в воде и доводят объем раствора тем же растворителем до 1000,0 мл.

0,01 М раствор натрия тетрабората. 3,80 г  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  растворяют в воде и доводят объем раствора тем же растворителем до 1000,0 мл. Хранят, защищая от диоксида углерода.

0,025 М раствор натрия карбоната и 0,025 М раствор натрия гидрокарбоната. 2,64 г  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и 2,09 г  $\text{NaHCO}_3$  растворяют в воде и доводят объем раствора тем же растворителем до 1000,0 мл.

При измерении рН в неводных и смешанных растворителях, а также в некоторых коллоидных системах, следует иметь в виду, что полученные значения рН являются условными.

Таблица 3

**Реакция раствора, значение рН и цвет индикатора**

Реакция раствора	Значение рН	Индикатор	Цвет
1	2	3	4
Щелочная	>8	Красная лакмусовая бумага Тимоловый синий	Синий Серый или фиолетово-синий
Слабощелочная	8,0-10,0	Фенолфталеин Тимоловый синий	От бесцветного до розового Серый
Силинощелочная	>10	Фенолфталеиновая Бумага Тимоловый синий	Красный Фиолетово-синий
Нейтральная	6,0-8,0	Метиловый красный Феноловый красный	Желтый Желтый или розовый

1	2	3	4
Нейтральная по метиловому красному	4,5-6,0	Метиловый красный	Оранжево-красный
Нейтральная по фенолфталеину	< 8,0	Фенолфталеин	Бесцветный; розовый или красный после прибавления 0,05 мл 0,1 М раствора основания
Кислая	< 6	Метиловый красный Бромтимоловый синий	Оранжевый или красный Желтый
Слабокислая	4,0-6,0	Метиловый красный Бромкрезоловый зеленый	Оранжевый Зеленый или синий
Сильнокислая	< 4	Конго красного бумага	Зеленый или синий

В табл. 3 приведены термины, используемые для характеристики реакции растворов в зависимости от рН, и цвет раствора при использовании некоторых наиболее распространенных индикаторов.[1]

Как таковой отдельно рН-метрии в XII фармакопее нет, она рассматривается как частный случай ионометрии.

## 6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ рН

Водородным показателем (рН) называется отрицательный десятичный логарифм активности ионов водорода.

$$pH = -\lg a_{H^+}$$

Измерение рН заключается в сравнении потенциала индикаторного электрода, погруженного в испытуемый раствор, с потенциалом того же электрода в стандартном буферном растворе с известным значением рН.

При калибровке рН-метров пользуются шкалой стандартных буферных растворов.

Таблица 4

**Буферная емкость стандартных буферных растворов**

Наименование раствора	рН раствора при температуре, град. Цельсия						Буферная емкость
	0	10	20	25	30	40	
Тетраоксолат калия, 0,05 М	1,67	1,67	1,68	1,68	1,69	1,70	0,070
Гидротартрат калия, насыщенный при 25°С	-	-	-	3,56	3,55	3,54	0,027
Гидрофталат калия, 0,05 М	4,01	4,00	4,00	4,01	4,01	4,03	0,016
Однозамещенный Фосфат калия + двузамещенный фосфат натрия по 0,025 М	6,98	6,92	6,88	6,86	6,84	6,84	0,029
Бура, 0,01 М	9,46	9,33	9,22	9,18	9,14	9,07	0,020
Гидроокись кальция, насыщенный при 25 град. Цельсия	-	-	-	12,45	12,30	11,99	0,09

В табл. 4 приведены растворы веществ, применяемые в качестве стандартных буферных растворов для проверки рН-метров, и зависимость их рН от температуры. Для приготовления таких растворов могут быть использованы фиксаналы по ГОСТ 8-135-74.

Примечания. 1. Буферной емкостью ( $\beta$ ) называют выраженное в грамм-эквивалентах количество сильного основания (В), прибавление которого к 1 л буферного раствора вызывает возрастание величины рН этого раствора на единицу

$$\beta = \frac{dV}{dpH} \approx \frac{\Delta V}{\Delta pH}$$

2. Дистиллированная вода, применяемая для приготовления буферных растворов, а также для приготовления контролируемых растворов, должна иметь рН 5,8–7,0. Дистиллированная вода должна быть освобождена от углекислого газа, для чего ее необходимо прокипятить перед употреблением. Если рН дистиллированной воды после кипячения не соответствует указанным пределам, то необходима дополнительная очистка, например с помощью ионообменных колонок.



### 1) Потенциометрический метод

Потенциометрическое определение рН заключается в измерении ЭДС элемента, состоящего из двух электродов: индикаторного, потенциал которого зависит от активности ионов водорода, и электрода сравнения – стандартного электрода с известной величиной потенциала.

В качестве индикаторных электродов для измерения рН на практике применяют стеклянный и хингидронный электроды. В отдельных случаях в качестве индикаторного электрода можно использовать водородный электрод. Для измерения рН применяют высокоомные потенциометры различных систем или рН-метры, шкала которых градуирована в милливольтгах или непосредственно в единицах рН.

Подготовка рН-метра и электродной системы производится согласно инструкциям, прилагаемым к прибору.

*Калибровка и проверка рН-метров* проводится по стандартным буферным растворам, приведенным в табл. 1.

Различие между показанием прибора и номинальным значением рН буферного раствора не должно превышать 0,04 единицы рН.

Если рН контролируемого раствора отличается менее чем на единицу от рН стандартного буферного раствора, то достаточна проверка прибора по одному буферному раствору, величина рН которого лежит в том же диапазоне измерения, что и значения рН контролируемого раствора.

Если рН контролируемых растворов находятся в широких пределах, то проверку рН-метра следует производить по двум стандартным буферным растворам в соответствии с инструкцией.

При измерении рН контролируемых растворов отсчет величины рН по шкале прибора производят после того, как показания прибора примут установившееся значение. Время установления показаний определяется буферными свойствами и температурой раствора (обычно время установления показаний не превышает 2 мин).

Определение рН проводят при  $25 \pm 2^\circ\text{C}$ , в противном случае необходимо сделать соответствующие поправки.

При измерении рН сильноокислых и сильнощелочных растворов при температурах, близких к  $0^\circ\text{C}$ , или при измерении рН растворов с очень малой буферной емкостью (например, дистиллированной воды) время установления показаний может достигать нескольких минут.

При измерении рН в неводных и смешанных растворителях, а также в некоторых коллоидных системах следует иметь в виду, что полученные значения рН являются условными.[1]

## 2) Колориметрический метод

Колориметрический метод определения рН основан на свойстве индикаторов изменять свою окраску в зависимости от активности ионов водорода в определенном интервале рН. Колориметрическое определение рН производят при помощи индикаторов (табл. 2) и стандартных буферных растворов.

Сначала определяют приблизительную величину рН испытуемого раствора с помощью универсального индикатора, для чего 2 мл испытуемого раствора смешивают в маленькой фарфоровой чашке с 5 каплями универсального индикатора, и полученную окраску сравнивают с цветной шкалой.

После приближенного определения рН испытуемого раствора выбирают 5-6 буферных растворов, пригодных для данной области рН и отличающихся друг от друга на 0,2. В одну из пробирок наливают 10 мл испытуемого раствора, в другие – выбранные буферные растворы.

Во все пробирки прибавляют по 2–3 капли раствора индикатора и сравнивают окраску испытуемого раствора с окрасками буферных растворов.

рН испытуемого раствора равен рН буферного раствора, окраска которого совпадает с окраской испытуемого раствора.

Индикатор следует выбирать таким образом, чтобы предполагаемая величина рН попала в центральную часть интервала перехода окраски индикатора. Концентрация индикатора в испытуемом и буферном растворах должна быть одинаковой.

Потенциометрический метод имеет преимущества по сравнению с колориметрическим, он более точен и имеет меньше ограничений, связанных с присутствием в растворе окислителей или восстановителей, с белковой или солевой ошибками.

Потенциометрический метод в отличие от колориметрического может применяться для определения рН в окрашенных, мутных или гелеобразных растворах.

Приготовление исходных веществ и буферных растворов, производится согласно таблице. Буферные растворы, приведенные в табл. 5, приготавливают из реактивов квалификации «Для рН-метрии» по ГОСТ 8.135-74.

Для приготовления буферных растворов, приведенных в табл. 1 и 2, могут использоваться также реактивы квалификации х.ч. и ч.д.а.

В случае применения реактивов квалификации х.ч. и ч.д.а., поступают, как указано ниже.[1]

Таблица 5

### Приготовление буферных растворов

#### Область рН 1,22-2,2

рН	1,2	1,4	1,6	1,8	2,0	2,2
Раствор КСl (0,2 М), мл	50	50	50	50	50	50
Раствор НСl (0,2М), мл	64,50	41,50	26,30	16,60	10,60	6,70
Вода	До 200 мл					

#### Область рН 2,2-3,8

рН	2,2	2,4	2,6	2,8	3,0	3,2	3,4	3,6	3,8
Раствор гидрофталата калия (0,2 М), мл	50	50	50	50	50	50	50	50	50
Раствор НСl (0,2М), мл	46,7	39,6	32,95	26,42	20,32	14,7	9,9	5,97	2,62
Вода	До 200 мл								

#### Область рН 4,0-6,2

рН	4,0	4,2	4,4	4,6	4,8	5,0	5,2	5,4
Раствор гидрофталата калия (0,2 М), мл	50	50	50	50	50	50	50	50
Раствор NaOH (0,2 М), мл	0,4	3,7	7,5	12,15	17,7	23,85	29,95	35,45
Вода	До 200 мл							

рН	5,6	5,8	6,0	6,2
Раствор гидрофталата калия (0,2 М), мл	50	50	50	50
Раствор NaOH (0,2 М), мл	39,85	43,0	45,45	47,00
Вода	До 200 мл			

Область pH 5,8-8,0

pH	5,8	6,0	6,2	6,4	6,6	6,8	7,0	7,2
Раствор однозамещенного фосфата калия (0,2 М), мл	50	50	50	50	50	50	50	50
Раствор NaOH (0,2 М), мл	3,72	5,7	8,6	12,6	17,8	23,65	29,63	35,00
Вода	До 200 мл							

pH	7,4	7,6	7,8	8,0
Раствор однозамещенного фосфата калия (0,2 М), мл	50	50	50	50
Раствор NaOH (0,2 М), мл	39,50	42,80	45,20	46,80
Вода	До 200 мл			

Область pH 7,8-10,00

pH	7,8	8,0	8,2	8,4	8,6	8,8	9,0	9,2
Раствор борной кислоты (0,2 М), мл	50	50	50	50	50	50	50	50
Раствор NaOH (0,2 М), мл	2,61	3,97	5,90	8,50	12,00	16,30	21,30	26,70
Вода	До 200 мл							

pH	9,4	9,6	9,8	10,00
Раствор борной кислоты (0,2 М), мл	50	50	50	50
Раствор NaOH (0,2 М), мл	32,00	36,85	40,80	43,90
Вода	До 200 мл			

Область pH 10,00-11,4

pH	10,0	10,2	10,4	10,6	10,8	11,0	11,2	11,4
Раствор буре(0,05 М), мл	119,2	112,4	108,0	104,6	102,4	100,4	98,8	97,4
Раствор NaOH (0,2 М), мл	40,40	43,80	46,00	47,70	48,80	49,80	50,60	51,30
Вода	До 200 мл							

Примечание. Приведенные в табл. 5 значения рН воспроизводимы с точностью рН до  $\pm 0,05$  при  $25^{\circ}\text{C}$ .

1. Раствор тетраоксалата калия  $\text{K}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$  (0,05 моль/л). Тетраоксалат калия (х.ч., ч.д.а.) дважды перекристаллизовывают из воды и сушат на воздухе при температуре не выше  $50^{\circ}\text{C}$  в течение суток. 12,709 г перекристаллизованного тетраоксалата калия растворяют в воде и доводят объем раствора водой до 1 л.

2. Насыщенный при  $25^{\circ}\text{C}$  раствор гидротартрата калия  $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$  (около 0,034 моль/л). Гидротартрат калия (ч.д.а.) по ГОСТу 3654-79 перекристаллизовывают из воды и сушат при температуре  $105^{\circ}\text{C}$  до постоянной массы. Перекристаллизованный гидротартрат калия встряхивают с дистиллированной водой в течение получаса при  $25^{\circ}\text{C}$ . Нерастворившуюся часть отфильтровывают.

3. Раствор гидрофталата калия  $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$  (0,05 моль/л). Гидрофталат калия (ч.д.а.) перекристаллизовывают из воды, сушат при температуре не выше  $125^{\circ}\text{C}$  до постоянной массы. 10,211 г перекристаллизованного гидрофталата калия растворяют в воде и доводят объем раствора водой до 1 л.

4. Раствор гидрофталата калия  $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$  (0,2 моль/л). 40,846 г гидрофталата калия, перекристаллизованного, как указано выше, растворяют в воде и доводят объем раствора водой до 1 л.

5. Раствор однозамещенного фосфата калия  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (х.ч., ч.д.а.) (0,025 моль/л) по ГОСТ 4198-75 и раствор двузамещенного фосфата натрия  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (0,025 моль/л) по ГОСТ 4172-76 (х.ч., ч.д.а.).

Указанные соли очищают трехкратной перекристаллизацией из воды.

Однозамещенный фосфат калия высушивают при  $110^{\circ}\text{C}$ , двузамещенный фосфат натрия – при  $130^{\circ}\text{C}$  до постоянной массы.

3,402 г безводного однозамещенного фосфата калия и 3,548 г безводного двузамещенного фосфата натрия растворяют в воде и доводят объем раствора водой до 1 л.

6. Раствор однозамещенного фосфата калия  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (0,2 моль/л). 27,218 г очищенного, как указано выше, безводного однозамещенного фосфата калия растворяют в воде и доводят объем раствора водой до 1 л.

7. Раствор тетрабората натрия (буры)  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \times 10\text{H}_2\text{O}$  (0,01 моль/л). Буру (х.ч., ч.д.а.) по ГОСТ 4199-76 дважды перекристаллизовывают из воды, растворяя при температуре не выше  $60^{\circ}\text{C}$ . Кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера, промывают небольшим количеством холодной воды, затем сушат на воздухе в течение 2-3 дней.

3,814 перекристаллизованной буры растворяют в воде и доводят объем раствора водой до 1 л.

8. Раствор борной кислоты  $H_3BO_3$  с хлоридом калия  $KCl$  (0,2 моль/л). Борную кислоту (х.ч., ч.д.а.) по ГОСТ 9656-75 дважды перекристаллизовывают из воды и сушат в сушильном шкафу при температуре не выше  $70^\circ C$  до постоянной массы. 12,365 г перекристаллизованной борной кислоты и 14,911 г хлорида калия (х.ч.) по ГОСТу 4234-77 растворяют в воде и доводят объем раствора водой до 1 л.

9. Раствор хлорида калия  $KCl$  (0,2 моль/л). 14,911 г хлорида калия (х.ч.) по ГОСТу 4234-77 растворяют в воде и доводят объем раствора водой до 1 л.

10. Насыщенный при  $25^\circ C$  раствор гидроокиси кальция  $Ca(OH)_2$ . Гидроокись кальция (х.ч.) по ГОСТ 9262-77 встряхивают в течение часа с дистиллированной водой при  $25^\circ C$  и после отстаивания фильтруют.

11. Раствор хлористоводородной кислоты  $HCl$  (0,2 моль/л) и раствор едкого натра  $NaOH$  (0,2 моль/л). Готовят из растворов 1 моль/л.

12. Раствор гидрокарбоната натрия  $NaHCO_3$  (0,025 моль/л) и раствор карбоната натрия  $Na_2CO_3$  (0,025 моль/л). Гидрокарбонат натрия (х.ч.) по ГОСТ 4201-79 сушат в эксикаторе над силикагелем, предварительно проактивированном при  $120^\circ C$  в течение часа, до постоянной массы. Карбонат натрия (х.ч.) по ГОСТ 83-79 сушат при  $300^\circ C$  до постоянной массы. 2,100 г гидрокарбоната и 2,649 г карбоната натрия растворяют в достаточном количестве воды и доводят объем раствора водой до 1 л.

13. Раствор буры  $Na_2B_4O_7 \cdot 10 H_2O$  (0,05 моль/л). 19,068 г перекристаллизованной буры растворяют в воде и доводят объем раствора водой до 1 л.[2],[6]

Примечание. Буферные растворы хранят в хорошо закрытых склянках нейтрального стекла в течение 3 мес. При образовании осадков и видимых изменений буферные растворы не применяются.

## 7. Устройство и принципы работы приборов для измерения рН

Принцип работы приборов для измерения рН основан на измерении электродвижущей силы элемента, состоящего из электрода сравнения с известной величиной потенциала и индикаторного электрода, потенциал которого обусловлен концентрацией ионов водорода в испытуемом растворе.

Для измерения рН существуют приборы: рН-метр 340, ионо-метр ЭВ-74, иономер-130, портативные рН-метры, цифровые рН-метры и др. Все приборы для измерения рН состоят из двух основных элементов – измерительного прибора, шкала которого градуирована в единицах рН, с устройством для автоматической компенсации температуры и устройством для настройки и калибровки прибора по буферным растворам; а также штатива с укрепленными электродами. В современных портативных, цифровых рН-метрах вместо системы электродов используется один специальный ионоселективный электрод.

Прибор включают в сеть и прогревают не менее 30 минут. Перед проведением испытаний осуществляют проверку прибора по стандартным буферным растворам с рН 3,57; 4,00; 5,00; 6,88; 9,22 при температуре 20°C по прилагаемым к приборам инструкциям. После проверки электроды тщательно промывают дистиллированной водой.

Затем концы электродов погружают в предварительно подготовленный испытуемый раствор, и после того, как показания прибора примут установившееся значение, отсчитывают величину рН по шкале прибора.

После каждого измерения электроды тщательно промывают дистиллированной водой.

## 8. Анализатор жидкости анион 4100

Внешний вид



### *Подготовка прибора к работе*

Для работы *от сети* прибор комплектуется адаптером питания. Его необходимо извлечь из упаковки и подключить выходной разъём адаптера к гнезду питания прибора, находящемуся в отсеке. Уложить провода адаптера в проточку на боковой стенке прибора и закрыть отсек крышечкой. Включить адаптер в сеть 220 В. Прибор подготовлен к работе *от сетевого адаптера*, и для его включения достаточно нажать и отпустить клавишу ВКЛ/ВЫКЛ.

В местах удаленных от сети 220 В возможно использование автономного питания прибора. В качестве элементов автономного питания могут применяться гальванические элементы типа Крона.

Подготовить электроды и датчик ДТ, подключить их к соответствующим разъёмам на приборе и приступить к работе.

### *Внимание!*

- Содержать электроды и датчик ДТ в чистоте. Чистота – залог обеспечения точности измерений.

- Не работать с сетевым адаптером, имеющим повреждения корпуса и провода.

- Не начинать работу с прибором не сняв с себя заряд статического электричества. Не допускать накопления статического электричества на рабочем месте – это может привести к выходу из строя входного усилителя.



- Не применять для протирания корпуса прибора и датчиков сильные органические растворители – ацетон, толуол, дихлорэтан и др.
- Не подвергать преобразователь прибора нагреву свыше 60 °С – пластмассовый корпус может деформироваться.

### *Принцип измерений рН*

В основу измерений положена прямая потенциометрия-измерение значения электродвижущей силы (ЭДС) гальванического элемента специального электрода и преобразование ее в значения рН.

Прибор адаптирован к методу *градуировочного графика*.

Данный метод заключается в построении графика зависимости ЭДС электродной системы от концентрации градуировочных растворов с известным значением рН (Государственные стандартные образцы) и последующим нахождением рН анализируемого раствора по измеренному в нем значению ЭДС электродной системы. Градуировочный график строится микропроцессором прибора автоматически на основе введенных в него значений ЭДС электродной системы в градуировочных растворах и соответствующих им значений рН.

### *Принцип измерения температуры раствора*

В основу измерения температуры раствора положено преобразование проводимости термочувствительного элемента в напряжение, которое преобразуется в значения температуры.

### *Подготовка и проведение измерений рН*

Измерения рН по методу градуировочного графика предполагают предварительную градуировку электродной системы.

Градуировка-ввод в память прибора параметров электродной системы, получаемых в стандартных растворах. При этом, по сути, фиксируется отклик электрода на помещение его в раствор с известным значением рН.

В число параметров, которые при градуировке вводятся в память, входят:

- рН – активность ионов стандартного раствора, ед. рН;
- ЭДС – электродвижущая сила электрода в растворе, мВ;
- t – температура раствора, °С;
- S – крутизна градуировочной характеристики электрода мВ/рН.

Для правильной организации и самого хода измерений необходимо знание температур растворов. Для измерений температур предназначен датчик ДТ, для точного измерения температуры среды его

необходимо погружать в раствор не менее, чем на 2/3 длины. Подождать одну минуту и фиксировать показания.

После включения питания прибору необходимо прогреться около 3 мин. По истечении этого промежутка времени точностные характеристики прибора входят в норму.

#### *Стандарт-титры для рН-метрии*

Представляют собой ампулы или флаконы с точным количеством химических реактивов, позволяющих приготовить 1 дм<sup>3</sup> буферного раствора с заданным значением рН.

Применяются в качестве рабочих эталонов рН для воспроизведения шкалы рН водных растворов при поверке и калибровке средств измерений рН.

Химический состав стандарт-титров	Значение рН рабочего эталона при 25 °С
1. Калий тетраоксалат $\text{KН}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$	1,65
2. Калий гидротартрат $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{C}_6$	3,56
3. Калий гидрофталат $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$	4,01
4. Калий дигидрофосфат $\text{KH}_2\text{PO}_4$ Натрий гидрофосфат $\text{Na}_2\text{HPO}_4$	6,86
5. Натрий тетраборат 10-водный $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \times 10\text{H}_2\text{O}$	9,18
6. Кальций гидроксид $\text{Ca}(\text{OH})_2$	12,43

Характеристики стандарт-титров соответствуют ГОСТ 8.135-2004.

#### *Градуировка*

Для обеспечения измерений в памяти прибора должны находиться параметры как минимум двух стандартов. В этом случае прибор автоматически построит Градуировочный график и будет готов к проведению измерений.

Для проведения градуировки:

- подготовить стандартные растворы;
- уменьшить, по возможности, разницу температур анализируемого и градуировочных растворов.

- выбрать режим ГРАДУИРОВКА.

Прибор предложит список значений рН стандартных растворов.

- выбрать маркером значение рН, равное рН требуемого по методике количественного химического анализа (МКХА) раствора и нажать ВВОД.

Прибор выведет на экран сообщение «сброшен» или параметры выбранного стандарта.

- поместить электрод рН и датчик ДТ в градуировочный раствор

- установить маркер на позицию Град. и нажать ВВОД.

Прибор перейдет к градуировке и выведет на экран текущие значения градуировочных параметров. Необходимо дождаться установлений показаний ЭДС и нажать клавишу ОТМЕНА, если значения вызывают сомнения и Вы не хотите изменять параметры стандарта, находящегося в памяти прибора, или клавишу ВВОД, если значения не вызывают сомнений.

### *Измерения рН*

Подготовить рабочее место, оборудование, материалы, реактивы в соответствии с используемой МКХА.

1. поместить датчики в исследуемый раствор;
2. перемешать раствор для ускорения процесса установления температурного режима;
3. включить прибор;
4. после демонстрации заставки прибор автоматически перейдет в экран Измерений.

### *Экран ИЗМЕРЕНИЕ*

В экране можно наблюдать значения:

- активности ионов в ед. рН;
- ЭДС электродной системы в мВ;
- температуры.

В экране Измерений маркер может перемещаться по функциональной строке и устанавливаться в одну из четырех позиций. Перемещая маркер необходимо определить эти позиции и установить маркер на второй слева.

В этой позиции маркера возможна смена измеряемого параметра (единицы измерения). Нажатие клавиши ВВОД приводит к смене измеряемого параметра.

### *Использование автоматической температурной компенсации*

Температура растворов оказывает влияние на активность ионов

и, как следствие, на значение ЭДС, развиваемой электродом рН. Это означает то, что в одном и том же растворе, находящемся при разных температурах, электродная система выработает, а прибор зафиксирует разные значения ЭДС. Температура растворов, в которых производятся измерения, чаще всего отличны от температур растворов при градуировке. Для корректного сопоставления результатов градуировки, измерений и получения истинных значений рН необходим учет разности температур.

рН-метр обеспечивает такой учет с помощью режима автоматической температурной компенсации результатов измерений.

*Для включения режима* установить маркер на третью позицию и нажать клавишу ВВОД. В зоне маркера появится надпись «АТК», а измеренные значения рН будут выводиться с учетом разности температур.

*Для отмены режима «АТК»* маркер необходимо установить на позицию АТК и снова нажать клавишу ВВОД. Надпись АТК исчезнет (останется значок «---»), и пересчет будет отменен.

Для пересчета результатов измерений АТК в памяти прибора должно быть установлено значение координаты рН и изопотенциальной точки (ISO), соответствующее электроду. Необходимо помнить, что у электродов разного типа значения рН различны. Поэтому при смене электрода одного типа на другой, необходимо произвести уточнение значения рН.

### *Виды электродов*

*Индикаторным* может служить водородный электрод, который представляет собой покрытую платиновой чернью платиновую пластинку, погруженную в раствор кислоты, насыщенный газообразным водородом.

При парциальном давлении водорода  $p_{\text{H}_2} = 1$  атм (101,3 кПа) и активности ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$   $a_{\text{H}_3\text{O}^+} = 1$  потенциал этого электрода принят за нуль при любой температуре (стандартный водородный электрод).

В соответствии с уравнением  $\text{H}^+ + \text{e} \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{H}_2$  потенциал водородного электрода  $E = -0,0591 \text{pH}$  (В) при 25°C.

Водородный электрод пригоден для определения рН в интервале от 0 до 14.

Для практической работы он не удобен из-за:

- относительно сложной конструкции,
- довольно быстрого отравления платины,
- необходимости получения электролитически чистого  $\text{H}_2$

- невозможности измерения рН в присутствии окислителей, восстановителей и ионов тяжелых металлов.

Поэтому обычно применяют другие электроды, обратимые относительно ионов  $H^+$ , -сурьмный, хингидронный и стеклянный, потенциалы которых отсчитывают от потенциала стандартного водородного электрода (водородная шкала потенциалов).

Между водородом, адсорбированным платиновой чернью, и ионами водорода в растворе устанавливается равновесие. Потенциал электрода  $E$  определяется уравнением Нернста:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}}{p^{1/2}} = E^\circ + 0,0001984 T \lg \frac{a_{H^+}}{p^{1/2}}$$

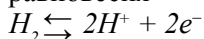
где  $T$  – абсолютная температура (К),

$a_{H^+}$  – активная концентрация ионов водорода (г-ион/л),

$p$  – давление водорода [кгс/см<sup>2</sup> (атм)],

$E^\circ$  – нормальный (или стандартный) потенциал водородного электрода при  $p = 1$  кгс/см<sup>2</sup> (1 атм) и  $a_{H^+} = 1$ .

При любой заданной температуре  $E^\circ$  условно принято считать равным нулю. От потенциала стандартного водородного электрода отсчитывают потенциалы всех других электродов (так называемая водородная шкала потенциалов). При работе с водородным электродом необходима тщательная очистка водорода от примесей. Особенно опасны соединения серы и мышьяка, а также кислород, реагирующий с водородом на поверхности платины с образованием воды, что приводит к нарушению равновесия



Водородный электрод применяют как электрод сравнения.

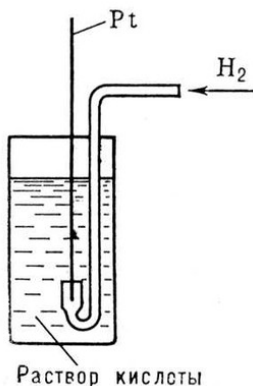


Рис.2. Схема устройства водородного электрода.

Сурьмяный электрод изготавливают из чистой металлической сурьмы. Согласно уравнению  $Sb_2O_3 + 6H^+ + 6e \rightleftharpoons 2Sb + 3H_2O$ , потенциал сурьмяного электрода  $E = E' + (RT/F) \ln a_{H^+}$ , где

$E'$  – экспериментально определяемая константа,

$R$  – газовая постоянная,

$T$  – абсолютная температура,

$F$  – число Фарадея.

Показания прибора с использованием этого электрода стабильны, погрешности измерений не превышают 0,2 рН в интервале рН 3-10; электрод пригоден для измерения рН в отсутствие окислителей,  $H_2S$  и ионов тяжелых металлов; при этом необходимо контролировать температуру раствора.

*Хингидронный электрод* представляет собой гладкий платиновый электрод, погруженный в исследуемый раствор, насыщенный хингидроном – молекулярным комплексом 1:1 хинона (Q) и гидрохинона ( $H_2Q$ ).

В соответствии с уравнением  $Q + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2Q$  потенциал электрода  $E = E^0_{Q/H_2Q} + (RT/2F) \ln(a_Q a_{H^+}^2 / a_{H_2Q})$ . Так как  $(a_Q / a_{H_2Q}) = 1$ , то  $E = E^0_{Q/H_2Q} + (RT/F) \ln a_{H^+}$ .

Последнее уравнение справедливо в интервале рН 1-8; при рН > 8 отношение  $a_Q / a_{H_2Q}$  не является постоянной величиной вследствие окисления хинона растворенным  $O_2$ .

Хингидронным электродом нельзя пользоваться

- в щелочной среде,

- в присутствии окислителей, восстановителей, аминов,  $NH_3$  и солей аммония.

Достоинство этого электрода – низкое электрическое сопротивление, что позволяет применять для измерения рН простую электрическую схему.

Наиболее распространен стеклянный электрод, который представляет собой тонкостенный шарик из стекла специального состава (72%  $SiO_2$ , 8%  $CaO$ , 20%  $Na_2O$ ), припаянный к стеклянной трубке. Внутрь шарика наливают 0,1 М раствор  $HCl$  и погружают в него хлорсеребряный электрод (серебряная проволока в насыщенном растворе  $AgCl$ ) – внутренний электрод сравнения. Чувствительной к ионам  $H^+$  является только стеклянная мембрана на кончике электрода, которую предварительно хорошо вымачивают в 0,1 М растворе  $HCl$ .

Потенциал стеклянного электрода определяется уравнением

$E = const + 0,0591 \lg a_{H^+}$  в широком интервале рН, протяженность которого зависит от сорта стекла.

Состав стекла, применяемого для изготовления мембраны, влияет на величину константы равновесия ( $K_{Н-М}$ ) обмена между ионами  $H^+$  в слое гидратированного геля на поверхности мембраны и ионами щелочных металлов в растворе. Большинство электродов не способны различать ионы  $H^+$  и ионы  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Li^+$  при  $pH > 11$ , но есть электроды, дающие правильные результаты вплоть до  $pH 14$ .

Недостаток стеклянного электрода-нестабильность во времени так называемый потенциал асимметрии (входит в величину  $const$ ), обусловленного неравноценностью внешней и внутренней поверхности стеклянной мембраны. Поэтому необходимо периодически градуировать электрод по буферным растворам с известным  $pH$ .

Потенциал стеклянного электрода устанавливается очень быстро, погрешность измерения  $pH$  в интервале 2-10 составляет  $\pm 0,05 pH$ .

Не мешают растворенные газы, окислители, восстановители, белки.

Мешают дегидратирующие вещества, концентрированные растворы щелочей и кислот. Неправильные результаты получаются в растворах с низкой буферной емкостью, например в воде.

Стеклянный электрод пригоден для измерения  $pH$  не только растворов, но и эмульсий, суспензий, паст. В зависимости от назначения его размеры варьируют в широких пределах. Есть электроды, позволяющие измерять  $pH$  весьма малых объемов ( $\sim 0,02$  мл).

### *Для измерения pH*

1) стеклянный электрод и электрод сравнения (каломельный) погружают сначала в буферный раствор с известным  $pH_{ст}$  (так называемый  $pH$ -стандарт) и настраивают  $pH$ -метр на величину  $pH$  этого раствора.

2) затем электроды промывают и переносят в исследуемый раствор с  $pH_x$ ; при этом  $pH_x = pH_{ст} + [(E_x - E_{ст})F/2,303RT]$ ,

где  $E_x$  и  $E_{ст}$  – соответствующие потенциалы стеклянного электрода.

Для градуирования стеклянного электрода в качестве  $pH$ -стандартов рекомендованы:

- насыщенный раствор тартрата К,
- 0,05 М раствор бифталата К,
- смесь 0,05 М раствора  $KH_2PO_4$  и 0,025 М раствора  $Na_2HPO_4$ ,
- смесь 0,008695 М раствора  $KH_2PO_3$  и 0,03043 М раствора  $Na_2HPO_4$ ,
- 0,01 М р-р  $Na_2B_4O_7$ .

При 25°C величины рН этих растворов равны 3,56; 4,01; 6,87; 7,41; 9,18 соответственно. Причем рН будет иметь одно и то же значение независимо от того, какой из рН-стандартов был взят при градуировке электрода.

Хотя измеренные рН-метром значения рН равны  $-\lg a_{\text{H}_3\text{O}^+}$  только для очень разбавленных водных растворов, тем не менее, эти величины служат полезной характеристикой кислотности растворов, в т.ч. и неводных. При замене воды неводным растворителем увеличивается электрическое сопротивление раствора, становится менее воспроизводимым потенциал электрода, поэтому рекомендуется рассматривать каждый растворитель как независимую систему с собственной шкалой кислотности, протяженность которой определяется величиной константы автопротолиза растворителя.

## 9. Универсальный иономер ЭВ-74

### *Назначение*

Предназначен для определения в комплекте с ионселективными электродами активности одно- и двухвалентных анионов и катионов (величины рХ) в водных растворах, а так же для измерения окислительно-восстановительных потенциалов (величины Eh) в этих же растворах.

### *Общие сведения*

Для измерения активности одно- и двухвалентных ионов в растворах используется электродная система с ионоселективными измерительными электродами и преобразователь.

Электродвижущая сила электродной системы зависит от активности соответствующих ионов в растворе и определяется уравнениями (1) или (2).

Значение рХ контролируемого раствора определяется измерением э.д.с. электродной системы с помощью преобразователя, шкала которого проградуирована в единицах рХ. Градуировочные значения э.д.с. могут быть вычислены при помощи уравнений (1) и (2).

### *Принцип действия и схема преобразователя иономера*

Работа иономера основана на преобразовании э.д.с. электродной системы в постоянный ток, пропорциональный измеряемой величине. Преобразование э.д.с. электродной системы в постоянный



ток осуществляется высокоомным преобразователем автокомпенсационного типа. Электродвижущая сила  $E_x$  электродной системы (рис. 1) сравнивается с падением напряжения на сопротивлении  $R$ , через которое протекает ток  $I_{вых}$  усилителя. Падение напряжения  $U_{вых}$  на сопротивлении  $R$  противоположно по знаку электродвижущей силе  $E_x$  на вход усилителя подается напряжение:

$$U_{вх} = E_x - U_{вых} = E_x - I_{вых} \times R$$

При достаточно большом коэффициенте усиления напряжение  $U_{вых}$  мало отличается от э.д.с. электродной системы  $S_x$  благодаря этому ток, протекающий через электроды в процессе измерения, весьма мал, а ток  $I_{вых}$ , протекающий через сопротивление  $R$ , пропорционален э.д.с. электродной системы, т.е.  $pX$  контролируемого раствора.

#### Конструкция иономера ЭВ-74

Иономер состоит из преобразователя и подставки, предназначенной для крепления электродов и установки сосудов с контролируемым раствором.

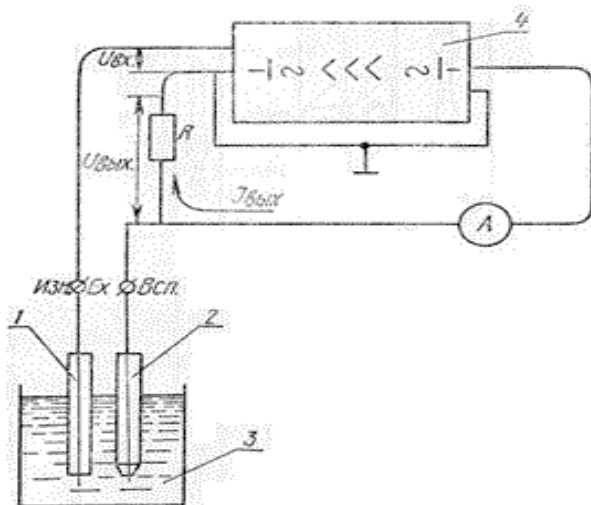


Рис.3. Элементарная схема рХ-метра: 1 – измерительный электрод; 2 – вспомогательный электрод; 3 – контролируемый раствор; 4 – усилитель

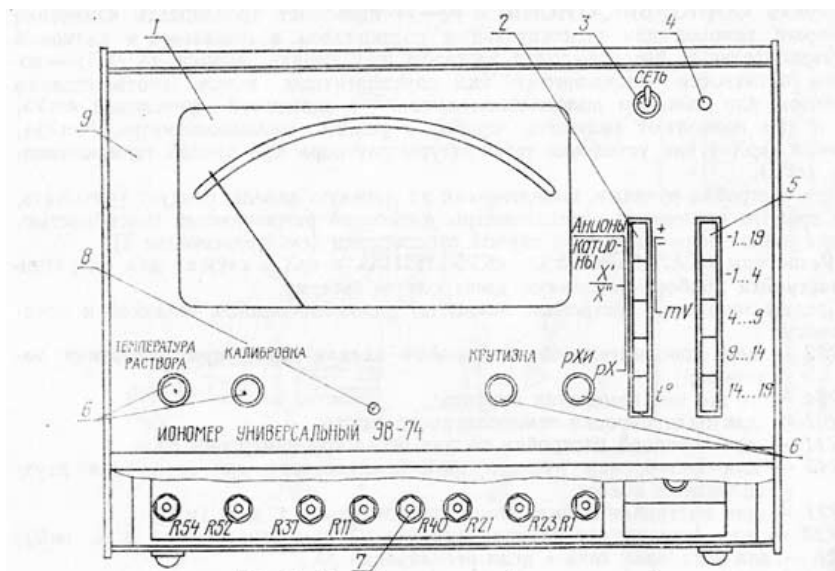


Рис. 4. Преобразователь (вид спереди): 1 – показывающий прибор; 2 – кнопки выбора рода работы; 3 – выключатель сети; 4 – глазок индикации включения; 5 – кнопки выбора диапазона измерения; 6 – ручки оперативного управления прибором; 7 – оси переменных резисторов заводской настройки и регулировки прибора; 8 – корректор нуля; 9 – лицевая панель.

### Преобразователь

Общий вид преобразователя и элементы его конструкции показаны на рис. 4.

Для удобства монтажа и обслуживания при ремонте наклонная лицевая панель 9 (рис. 4) укреплена таким образом, что при снятии задней стенки и нижней планки она может быть откинута вперед после откручивания 2 винтов.

На лицевой панели располагаются органы оперативного управления и показывающий прибор 1. Органы заводской настройки и регулировки 7 расположены под лицевой панелью.

На шкале показывающего прибора имеются следующие оцифровки: «—1—19» для измерения на широком диапазоне и «0—5» для измерения на узких диапазонах (показания прибора суммируются со значением, соответствующим началу диапазона). Для удобства

диапазон «—1—4» имеет дополнительную оцифровку.

Для установки температуры измеряемого раствора имеется оцифровка «0—100».

К органам оперативного управления относятся: тумблер «СЕТЬ», ручки переменных резисторов «КАЛИБРОВКА», «КРУТИЗНА», «рХи» и «ТЕМПЕРАТУРА РАСТВОРА»;

5 кнопок выбора рода работы:

«АНИОНЫ/КАТИОНЫ (+/-)», «Х'/Х», «mV», «рХ» и «t°»;

5 кнопок выбора диапазона измерения:

«—1—19», «—1—4», «4—9», «9—14», «14—19»;

корректор показывающего прибора.

Кнопка «АНИОНЫ/КАТИОНЫ (+/-)» позволяет производить измерение активности анионов или положительных потенциалов в отжатом к катионов или отрицательных потенциалов в нажатом положениях, кнопка «Х'Х» z – измерение активности одновалентных или двухвалентных ионов соответственно в отжатом или нажатом положениях; кнопки с зависимой фиксацией «mV», «рХ» и «t°» позволяют включить прибор в режим милливольтметра («mV»), иономера («рХ») или установки температуры раствора при ручной термокомпенсации («t°»).

При настройке ручками, выведенными на лицевую панель, следует учитывать, что в приборе применены потенциометры с высокой разрешающей способностью, которые имеют зоны плавной и грубой регулировки.

Резисторы «КАЛИБРОВКА», «КРУТИЗНА» и «рН» служат для оперативной настройки прибора на данную электродную систему.

#### *Устройство и принцип работы*

Для измерения активности одно- и двухвалентных ионов в растворах используется электродная система с ионселективными измерительными электродами и преобразователь.

ЭДС электродной системы зависит от активности соответствующих ионов в растворе.

Значение рХ контролируемого раствора определяется измерением ЭДС электродной системы с помощью преобразователя, шкала которого проградуирована в единицах рХ.

Прибор и мешалка в процессе эксплуатации должны быть надежно закреплены.

Во время профилактических работ и ремонта прибор должен быть отключен от сети.

### *Подготовка к работе*

1. Выбор измерительных электродов зависит от вида измеряемого иона, пределов и температуры измерения. Измерительные электроды подключаются к гнезду «ИЗМ» прибора непосредственно или с помощью переходного штекера, входящего в комплект ЗИП. В качестве электрода сравнения используется вспомогательный электрод ЭВЛ-1МЗ, который подключается к гнезду «ВСП».

При использовании электродов, чувствительных к ионам калия или хлора, на вспомогательный электрод устанавливается специальный электролитический ключ.

2. Перед началом работы прибор и магнитная мешалка обязательно заземляются. Проверяется и при необходимости устанавливается механический ноль показывающего прибора. Переключатели прибора устанавливаются в положение «t» и «-1-19», после чего прибор включается в сеть и прогревается в течение 30 мин.

В зависимости от вида измерений выбирают необходимые электроды и принадлежности и собирают подставку согласно рис.

### *Порядок работы*

1) При эксплуатации прибора для его калибровки применяются контрольные растворы. При измерении рН в качестве контрольных используются стандартные буферные растворы.

При длительном хранении или многократном использовании контрольные растворы портятся и необходимо стремиться работать со свежеприготовленными растворами.

2) Перед погружением в раствор электроды необходимо промыть дистиллированной водой и удалять затем остатки воды фильтровальной бумагой.

3) Температурная компенсация используется при измерении рН электродными системами с нормированными значениями координат изопотенциальной точки  $E_{\text{и},\text{р}X_{\text{и}}}$ .

Ручная термокомпенсация используется при постоянной температуре растворов, автоматическая – при изменяющейся температуре. При настройке и в процессе измерения следует использовать один и тот же вид термокомпенсации.

4) Во всех случаях, когда измерение непосредственно не производится, должна быть нажата кнопка «t°»,

5) Отчет показания производить после установления, время которого зависит от буферной ёмкости растворов. Обычно время установления показаний 10 мин. При использовании автоматического термокомпенсатора отчет производить не ранее, чем через *три мин.*

б) Температурная компенсация действует на всех диапазонах измерения рХ. Для установления температуры раствора при ручной термокомпенсации, необходимо:

- переключатель «ТЕРМОКОМПЕНСАТОР» установить в положение «РУЧН.»;

- нажать кнопку одного из диапазонов измерения, кроме «-1-19»;

- нажать кнопку «t°» и ручкой «ТЕМПЕРАТУРА РАСТВОРА» установить стрелку показывающего прибора на значение по шкале 0-100 в соответствии с измененной температурой раствора.

7) Измерение окислительно-восстановительного потенциала (Eh) э.д.с. электродных систем и других источников:

а) погрузить электроды в стаканчик с раствором;

б) нажать кнопку «mV» и кнопку выбранного диапазона измерений;

в) нажать (-) или отжать (+) кнопки «АНИОНЫ/КАТИОНЫ (+/-)» в зависимости от полярности измеряемого напряжения;

г) после установления показаний снять отсчет.

8) Настройка и измерение рХ

Перед измерением рХ- иономер должен быть настроен на данную электродную систему по одной из изложенных ниже методик.

*А) настройка иономера для работы с электродными системами, имеющими нормированные значения координат изопотенциальной точки  $E_i$ ,  $pX_i$ .*

Для настройки необходимы три раствора:

- *контрольный раствор А* с минимально возможным значением рХ и температурой 20°С,

- *контрольный раствор В* с максимально возможным значением рХ и температурой 20°С

- *контрольный раствор С* со значением рХ, максимально удаленным от координаты рХ и применяемой электродной системы, и температурой, близкой к предельному значению температуры контролируемого раствора. рХ растворов А и В должны лежать в диапазоне измерений (линейности) применяемой электродной системы, а значение рХ одного из них предпочтительно иметь близким к рХ (ил.; диапазону рХ) контролируемого раствора. В качестве раствора С можно использовать один из растворов А или В (с рХ более удаленным от рХ<sub>и</sub>) с температурой, указанной для раствора С.

*Настройку иономера производят в такой последовательности:*

- выбирают род температурной компенсации, при ручной термокомпенсации устанавливают ручку «ТЕМПЕРАТУРА РАСТВОРА» в положение, соответствующее температуре раствора А. Температура раствора должна измеряться и устанавливаться с точностью  $0,5^{\circ}\text{C}$ ;
- погружают электроды в раствор А и ручкой «КАЛИБРОВКА» устанавливают стрелку показывающего прибора на начальную отметку на диапазоне «—1—4»;
- после промывки и удаления воды погружают электроды в раствор В и ручкой «КРУТИЗНА» устанавливают стрелку показывающего прибора на отметку, соответствующую разности значений рХ растворов В и А на соответствующем диапазоне;
- ручкой «КАЛИБРОВКА» устанавливают стрелку показывающего прибора на значение, соответствующее рХ раствора В.

*Б) настройка иономера для работы с электродными системами, не имеющими нормированных значений координат изопотенциальной точки  $E_i$  и  $pX_i$*

Настройку в этом случае производят по двум растворам А и В, имеющим ту же температуру, что и контролируемый раствор. Переключатель рода термокомпенсации должен находиться в положении «РУЧН.» Следует учесть, что температурная компенсация в рассматриваемом случае не осуществляется, а ручка «ТЕМПЕРАТУРА РАСТВОРА» может быть использована для дополнительного расширения пределов регулировки переменного резистора «КРУТИЗНА». Поэтому ручку «ТЕМПЕРАТУРА РАСТВОРА» следует установить в крайнее левое, положение. Аналогично в крайнее левое положение следует установить ручку «рХи »

*произвести настройку в такой последовательности:*

- погружают электроды в контрольный раствор А с минимальным значением рХ и ручкой «КАЛИБРОВКА» устанавливают стрелку показывающего прибора на начальную отметку на диапазоне «—1—4»;
- после промывки и удаления воды погружают электроды в раствор В с максимальным значением рХ и ручкой «КРУТИЗНА» устанавливают стрелку показывающего прибора на отметку, соответствующую разности значений рХ растворов В и А. Если пределов регулировки ручкой «КРУТИЗНА» недостаточно, то используют ручку «ТЕМПЕРАТУРА РАСТВОРА»;

- ручкой «КАЛИБРОВКА» устанавливают стрелку показывающего прибора на значение, соответствующее рХ - раствора В.

При измерениях электродами с нормированными значениями Еи и рХи при ручной термокомпенсации необходимо ручкой «ТЕМПЕРАТУРА РАСТВОРА» установить измеренное значение температуры раствора с точностью 0,5°С.[6]

## 10. Измерения рН на приборе Анион-4100

1) стеклянный электрод и электрод сравнения (каломельный) погрузить сначала в буферный раствор с известным рН<sub>ст</sub> (так называемый рН-стандарт) и настроить рН-метр на величину рН этого раствора.

- подготовить стандартные растворы;
- уменьшить по возможности разницу температур анализируемого и градуировочного растворов.

- выбрать режим ГРАДУИРОВКА.

Прибор предложит список значений рН стандартных растворов.

- выбрать маркером значение рН, равное рН, требуемого по методике количественного химического анализа (МКХА) раствора и нажать ВВОД.

Прибор выведет на экран сообщение «сброшен» или параметры выбранного стандарта.

- поместить электрод рН и датчик ДТ в градуировочный раствор

- установить маркер на позицию Град. и нажать ВВОД.

Прибор перейдет к градуировке и выведет на экран текущие значения градуировочных параметров. Необходимо дождаться установлений показаний ЭДС и нажать клавишу ОТМЕНА, если значения вызывают сомнения и Вы не хотите изменять параметры стандарта, находящегося в памяти прибора, или клавишу ВВОД, если значения не вызывают сомнений.[5]

2) 1.электроды промыть дистиллированной водой и перенести в исследуемый раствор с рН<sub>х</sub>;

2.аккуратно перемешать раствор для ускорения процесса установления температурного режима;

3. включить прибор;

4. нажать клавишу ВВОД.

На экране высветится значение рН.

Для градуирования стеклянного электрода в качестве рН-стандартов рекомендованы:

- насыщенный раствор тартрата К,
- 0,05 М раствор бифталата К,
- смесь 0,05 М раствора  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  и 0,025 М раствора  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ,
- смесь 0,008695 М раствора  $\text{KH}_2\text{PO}_3$  и 0,03043 М раствора  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ,
- 0,01 М р-р  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ .

## Приложение

### Ионоселективные электроды

Ионоселективным электродом называется индикаторный или измерительный электрод с относительно высокой специфичностью к отдельному иону или типу ионов.

Ионоселективные электроды имеют следующие достоинства:

1. они не оказывают воздействия на исследуемый раствор;
2. портативны;
3. пригодны, как для прямых определений, так и в качестве индикаторов в титриметрии.

*В зависимости от типа мембраны ионоселективные электроды можно разделить на следующие группы:*

- 1) твердые электроды - гомогенные, гетерогенные, на основе ионообменных смол, стекло, осадков, моно- и поликристаллов;
- 2) жидкостные электроды на основе жидких ионитов хелатов – нейтральные переносчики, биологически активных веществ;
- 3) газовые
- 4) энзимные электроды

### Электроды с твердыми мембранами

Мембраны данного вида электродов представляют собой моно- или поликристаллы труднорастворимых в воде солей. В этих мембранах обычно один из двух составляющих соль ионов способен под действием электрического поля перемещаться в кристаллической решетке по ее дефектам. Примерами могут служить мембраны из солей галогенидов серебра, которые обладают ионной проводимо-



стью, осуществляемой ионами серебра. Поведение этих мембран, в простейших случаях, идентично поведению соответствующих электродов второго рода (хлорсеребряного и каломельного). Тонкая пластинка из монокристалла, например, хлорида серебра, может быть мембраной электрода, обратимой по отношению к иону  $\text{Cl}^-$ , который закреплен в кристаллической решетке. В то же время такой электрод обладает и катионной  $\text{Ag}^+$ -функцией за счет постоянства произведения растворимости  $\text{PPrAgCl}$ .

Кристаллические мембраны отличаются очень высокой селективностью, превышающей селективность жидкостных электродов (с ионообменными веществами) на несколько порядков. Это связано с тем, что селективность у твердых кристаллических мембранных электродов достигается за счет вакансионного механизма переноса заряда, при котором вакансии заполняются только определенным подвижным ионом ( $\text{Ag}^+$ ), так как форма, размер, распределение заряда вакансии соответствуют только определенному подвижному иону.

*К электродам с твердой мембраной относятся:*

- лантанфторидный электрод,
- сульфидсеребряные электроды,
- галогенсеребряные электроды,
- электроды на основе сульфидов (халькогенидов) некоторых двузарядных ионов металлов,
- стеклянные электроды.

*Факторы, влияющие на работу твердых мембранных электродов*

Для достижения теоретических функций в электродах с твердыми мембранами необходимо, чтобы все твердые соединения, входящие в фазу мембраны, находились в равновесии с анализируемом раствором. Этого не произойдет, если ионы, присутствующие в анализируемом растворе, реагируют с отдельными компонентами мембраны. Наиболее типичной реакцией, характерной для мембран, содержащих галогениды серебра, является образование менее растворимой серебряной соли. Для электрода с мембраной из смеси сульфидов серебра и меди обнаружен более сложный характер влияния, связанный с образованием новой твердой фазы. Если электрод оказался в растворе, ионы которого приводят к образованию новой твердой фазы, то вернуть электрод в прежнее состояние можно выдержав его в растворе с высокой концентрацией соответствующих ионов.

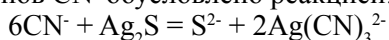
## Лантанфторидный электрод

Наиболее совершенным и высокоселективным электродом для определения  $F^-$  ионов является монокристаллический лантанфторидный электрод. У этого электрода  $F^-$ -функция сохраняется до концентрации ионов  $F^- \sim 10^{-5}$ -  $10^{-7}$  М, т.е. значительно меньшей, чем рассчитанная из литературных данных о растворимости фторида лантана. Это свойственно и другим электродам на основе моно- и поликристаллов. Потенциал  $LaF_3$ -электрода подчиняется уравнению Нернста в интервале концентраций  $10^0$ - $10^{-6}$  М. Селективность  $LaF_3$ -электрода в присутствии многих других анионов может быть охарактеризована возможностью определения активности ионов  $F^-$  при более чем 1000-кратных избытках галоген-ионов,  $NO_3^-$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $HCO_3^-$  и других анионов. Существенно мешают определению  $a_{F^-}$  только катионы, дающие комплексы с фторидами ( $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Ce^{4+}$ ,  $Li^+$ ,  $Th^{4+}$ ) и анионы  $OH^-$ . Как и для всякого электрода, поверхность лантанфторидного электрода может изменяться в результате реакций с веществам исследуемого раствора. Например, в растворах, содержащих карбоксильные кислоты поверхность электрода и, соответственно, потенциал изменяются, за счет образования смешанных солей фторида и аниона карбоксильных кислот (поверхность можно вернуть к первоначальному состоянию, после выдерживания электрода в буферном и чистом растворах фторида натрия). Потенциал в концентрированных растворах устанавливается менее чем за 0,5 с, а при низких концентрациях - до 3 мин. Стабильность потенциала  $F^-$ -электрода достаточна для длительной работы без периодических калибровок (изменение потенциала примерно  $\pm 2$  мВ в неделю). Применяют лантанфторидный электрод для определения произведений растворимости, определение ионов  $F^-$  в различных жидких средах и твердых веществах, для анализа биологических материалов, сточных вод, минеральных удобрений, фармацевтических средств.

## Сульфидсеребряные электроды

Сульфидсеребряные электроды - этот вид электродов является универсальным, с одной стороны  $Ag_2S$  является основой одного из первых гомогенных кристаллических электродов с высокой избирательностью по отношению к ионам  $Ag^+$  и  $S^{2-}$ , с другой стороны -  $Ag_2S$  оказался превосходной инертной матрицей для кристаллических галогенидов серебра и многих сульфидов двузарядных металлов.  $Ag_2S$ -электрод в растворах  $AgNO_3$  обладает полной  $Ag^+$ -функцией в интервале концентраций  $10^0$ - $10^{-7}$  М  $Ag^+$ . Нижний концентрационный предел обусловлен нестабильностью растворов при концентрации

ниже  $10^{-7}$  М  $\text{Ag}^+$ . Однако, можно измерить очень низкие концентрации свободных ионов  $\text{Ag}^+$  в присутствии комплексообразователей, которые создают буферность раствора относительно измеряемого иона.  $\text{S}^{2-}$ -функция экспериментально выполняется в интервале от  $10^{-2}$  до  $10^{-7}$  М в сильнощелочных сульфидных растворах. На потенциал рассматриваемого электрода влияют  $\text{Hg}^{2+}$  и  $\text{CN}^-$  ионы. Влияние ионов  $\text{CN}^-$  обусловлено реакцией:



В обычной конструкции ионселективного электрода с твердой мембранной внутренней поверхностью мембраны контактирует со стандартным раствором электролита, в который погружен вспомогательный электрод, создающий обратимый переход от ионной проводимости в электролите к электронной проводимости в металлическом проводнике. Однако удобнее внутренний контакт создавать с помощью твердых веществ (графит, металлы) – такие электроды называются *твердофазными*.

### **Галогенсеребряные и некоторые другие электроды на основе серебра**

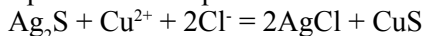
Галогенсеребряные и некоторые другие электроды на основе серебра - для определения концентрации галоген-ионов используют электроды на основе солей серебра (гомогенные электроды с твердыми мембранами или монокристаллами, принципиально не отличаются от так называемых гетерогенных, мембраны которых содержат такие же труднорастворимые соли, внедренные в пластическую матрицу). В данных электродах используют смеси твердых электролитов  $\text{AgX}$  ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) с  $\text{Ag}_2\text{S}$ . При изготовлении  $\text{AgX}-\text{Ag}_2\text{S}$ -электродов  $\text{AgX}$  в виде тонкого порошка диспергируют в  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Последний из-за значительно меньшей растворимости (чем у галогенидов серебра) выполняет роль химически инертной матрицы.  $\text{Ag}_2\text{S}$  относится к полупроводникам нестехиометрического состава, у которых электрические характеристики зависят от условий получения образца и его чистоты. Эти особенности  $\text{Ag}_2\text{S}$  сказываются на электропроводности мембран. Мембранная фаза имеет постоянный состав, и диффузионный потенциал внутри мембраны равен нулю. Потенциал галоген серебряных электродов подчиняется уравнению Нернста. Существует 3 типа  $\text{AgX}$ - электродов: первый – основу составляет смесь  $\text{AgX}$  и  $\text{Ag}_2\text{S}$ , такой состав устраняет недостатки  $\text{AgBr}$ - и  $\text{AgCl}$ -электродов и позволяет получить  $\text{AgI}$ -электрод, т.к. мембраны из чистого иодида серебра не устойчивы и легко растрескиваются (это вызвано тем, что твердый иодид серебра в зависимости от темпера-

туры и давления может находиться в различных модификациях); второй – основу мембраны составляет смесь монокристаллов  $\text{Cl}$  и  $\text{AgBr}$ . Для  $\text{AgI}$ -электродов применяют смесь поликристаллических  $\text{AgI}$  и  $\text{Ag}_2\text{S}$ ; третий – основу мембраны составляют осадки галогенидов серебра, внедренные в силиконовый каучук. Качество мембран зависит от природы и количества осадка, введенного в мембрану, и от способа образования мембранной поверхности. С  $\text{AgCl}$ -электродом можно определять ионы  $\text{Cl}^-$  в интервале концентраций  $10^{-5}$ -  $10^{-6}$  М. Для  $\text{AgI}$ -электродов нернстовская зависимость потенциала наблюдается до  $10^{-6}$  М I. Потенциометрическое определение с галогенсеребряным электродом осложняется присутствием в исследуемом растворе сульфида, тиосульфата и цианата или восстановителей. Кроме галогенсеребряных электродов используют и ионселективные  $\text{CN}^-$  и  $\text{SCN}^-$ -электроды.  $\text{AgCl}$ -электрод используют для определения  $\text{Cl}^-$  ионов в молоке, минеральных фосфатах, фармацевтическом производстве, при анализе гидроокиси калия, равновесных смесей.

#### **Электроды на основе сульфидов некоторых двузарядных металлов**

Электроды на основе сульфидов (халькогенидов) некоторых двузарядных ионов металлов – мембраны для этого вида электродов получают из смесей сульфида серебра и сульфида (халькогенида) соответствующего металла. Наибольшее значение для практики имеют: медный, свинцовый и кадмиевый электроды.

*Медь-селективный электрод* – электрод с твердой мембраной обратимый к ионам  $\text{Cu}^{2+}$ , впервые полученный Россом. Электрод создан на основе сульфидов меди и серебра. Ионы  $\text{Cl}^-$  (и  $\text{Br}^-$ ) влияют на потенциал электрода из-за реакции, которая может протекать на поверхности мембраны:



Обратимый к ионам  $\text{Cu}^{2+}$  электрод может быть изготовлен также из низшего окисла меди  $\text{Cu}_2\text{S}$ . Твердые  $\text{Cu}^{2+}$ -электроды применимы для изучения систем, содержащих окислители и восстановители. Кроме кристаллического на основе  $\text{Ag}_2\text{S-CuS}$  получены два других электрода: один с мембраной из  $\text{CuS}$ , внедренного в медный порошок, а другой с мембраной  $\text{Cu}_2\text{S}$  - внедренного в силиконовый каучук. Медь-селективный электрод работает в интервале концентраций – от насыщенных до  $10^{-8}$  М. Интервал pH в котором могут функционировать электроды лежит в области 2-8 и зависит от концентрации  $\text{Cu}^{2+}$  ионов.

*Свинец-селективный электрод* – поликристаллическая мембрана свинцового электрода получена из смеси  $PbS$  и  $Ag_2S$  путем прессования. Концентрационный интервал характерный для данного электрода –  $10^0$ - $10^{-7}$  М. Высокое содержание ионов  $Cd^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  приводит к нарушению  $Pb^{2+}$ -функции электрода. Халькогенидные электроды мало пригодны в прямых измерениях, но их используют при потенциометрическом титровании свинца. Ионами, влияющими на потенциал свинцового сульфидного (халькогенидного) электрода гомогенного и гетерогенно типа, являются  $Ag^+$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $S^{2-}$ ,  $I^-$ .  $Pb^{2+}$ -электрод используют для определения  $SO_4^{2-}$  ионов. [2] Кроме потенциометрического титрования сульфатов  $Pb^{2+}$ -электрод можно применять для определения ионов  $C_2O_4^{2-}$ ,  $CrO_4^{2-}$ ,  $Fe(CN)_6^{4-}$ ,  $WO_4^{2-}$ .  $Pb^{2+}$ -электрод используют при определении свинца в морской воде, а так же в газах, крови, в фармацевтической промышленности.

*Кадмий-селективный электрод* – электрод с твердой мембраной, селективный по отношению к ионам  $Cd^{2+}$ , получают прессованием смеси  $CdS$  и  $Ag_2S$ . Диапазон определения ионов  $Cd^{2+}$  -  $10^0$ - $10^{-5}$  М  $Cd^{2+}$ . Кадмиевый электрод имеет ограниченную область рН, в которой он работает как строго обратимый к ионам  $Cd^{2+}$ . В щелочных растворах ограничение функции электрода связано с образованием гидроокиси кадмия.  $Cd^{2+}$ -электроды используют при потенциометрическом титровании и для определения сульфидов в жидкостях бумажного производства.

### **Стеклянные электроды**

Стеклянные электроды – наиболее распространенные электроды. С помощью данного вида электродов определяют рН растворов. Существуют стеклянные электроды, которые позволяют определить концентрацию ионов  $Na^+$ ,  $K^+$ . В основе теории стеклянного электрода лежит представление о том, что стекло – это ионообменник, который может вступать в ионообменное взаимодействие с раствором. Стекло при этом рассматривается как твердый электролит. Стекло, состоящее из окислов натрия, кальция, кремния, обладает резко выраженным специфическим сродством к ионам  $H^+$ . Вследствие этого при соприкосновении с водными растворами в поверхностном слое стекол образуется слой, в котором ионы  $Na^+$  оказываются почти полностью замещенными на ионы  $H^+$ . Поэтому мембранный электрод, изготовленный из такого стекла, обладает  $H^+$ -функцией. Введение в состав стекла окислов бария, цезия, лантана и замена натрия на литий значительно расширяет диапазон  $H^+$ -функции стеклянно-

го электрода. Введение же окислов алюминия и бора значительно снижают  $H^+$ -функции стеклянного электрода. Таким путем удалось создать ионселективные стеклянные электроды для ионов  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Li^+$ ,  $Ag^+$ . Продолжительность функционирования стеклянного электрода определяется рядом факторов – состав стекла, толщина pH-чувствительного поверхностного слоя мембраны, температура и состав раствора, в котором электрод используется. Разрушение стекла водными растворами происходит в результате сорбции воды стеклом и глубокое ее проникновение в толщу. Коррозионному действию щелочных растворов, образующихся при экстракции щелочных компонентов стекла, подвергается и горловое стекло. Кремнекислородная сетка испытывает воздействие с обеих сторон мембраны. В конце концов развиваются трещины, приводящие к нарушению функции электрода. Для защиты электрода от разрушения необходимо хранить его в воде, так как в воде происходит выщелачивание связанных ионными силами основных компонентов стекла и замена их ионами водорода, в результате чего на поверхности стекла образуется слой гидролизованного кремнезема, предохраняющий стекло от дальнейшего разрушения.

#### **Электроды с жидкими мембранами**

Жидкая мембрана – это слой растворителя, который не должен растворяться в исследуемом растворе. Устойчивость мембраны повышается, если к тому же органическая жидкость обладает высокой вязкостью. Низкая диэлектрическая проницаемость жидкого органического вещества способствует ассоциации ионов в фазе мембраны. Высокая селективность к определяемому иону требует большой стабильности ионного комплекса, на которую влияет растворитель. Для создания электродов с жидкими мембранами используют многие органические вещества, либо чистые, либо в соответствующем растворителе. Общее свойство всех этих соединений – способность селективно связывать некоторые небольшого размера ионы, образуя нейтральные ионогенные группы с ионами противоположного знака заряда (в жидком ионообменнике) или заряженные комплексы с нейтральными группами органической природы. Жидкие мембраны разделяют две водные фазы. На границе между мембраной и раствором происходит быстрый обмен между свободными ионами в растворе и ионами, связанными органическими группами в фазе мембраны. Селективность электрода зависит от избирательности этого ионного процесса.

В электродах с жидкими мембранами к мембранному веществу

предъявляется одно требование, так как если какой-либо ион способен вообще существовать в фазе мембраны, то он в ней будет двигаться по закону диффузии, и поэтому проблема обеспечения подвижности интересующего иона в мембране сама собой разрешается. Селективность жидких мембран будет определяться ограничением внедрения посторонних ионов в поверхность мембраны. Так как жидкая фаза находится в контакте с водными растворами, она должна быть нерастворимой в воде и иметь низкое давление паров, чтобы избежать интенсивного ее испарения. Этим требованиям могут отвечать жидкие органические вещества, обладающие сравнительно большим молекулярным весом и низкими диэлектрическими проницаемостями.

К электродам с жидкими мембранами относятся: электроды на основе жидких катионитов; на основе жидких анионитов.

#### **Электроды на основе жидких катионитов**

Электродно-активными веществами, определяющими катионную функцию мембранных жидкостных электродов, являются органические высокомолекулярные кислоты и их соли с карбоксильной, сульфо-, фосфорно- и тиофосфорнокислыми группами. Низкая катионная селективность электродов присуща мембранам, содержащим органические сульфокислоты. Гораздо большую селективность проявляют жидкие катионообменные мембраны, полученные на основе солей фосфорных и тиофосфорных органических кислот в органических растворителях. Жидкостные электроды на основе дитизонатов проявляют нернстовскую зависимость потенциалов и высокую селективность по отношению к ионам  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ .

*Кальций-селективный электрод* – наиболее широко исследованы  $\text{Ca}^{2+}$ -электроды на основе кальциевых солей диэфиров фосфорной кислоты, в качестве растворителей используют диоктилфенилфосфонат. Этот электрод функционирует в концентрационном интервале  $10^{-1}$ - $10^{-5}$  М  $\text{Ca}^{2+}$ , при  $\text{pH}=6$ -11.  $\text{Ca}^{2+}$ -электрод действует в присутствии ПАВ, анионов гуминовой кислоты, салицилата, фталата, фенола, мочевины. Область применения  $\text{Ca}^{2+}$ -электродов – определение коэффициентов активности ионов  $\text{Ca}^{2+}$ ; определение жесткости воды; определение растворимости  $\text{CaSO}_4$  и  $\text{CaCO}_3$ ; исследование ассоциации  $\text{CaSO}_4$  и  $\text{MgSO}_4$  в морской воде.

*Электрод, селективный по отношению к сумме катионов кальция и магния* – в качестве жидкостных ионообменников применяют

фосфорорганические кислоты, в качестве растворителя – дециловый спирт. Эти электроды способны обнаруживать нернстовскую зависимость потенциала от суммарной концентрации ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  в интервале  $10^{-1}$ - $10^{-4}$  М. Данный электрод используют для определения жесткости воды.

Жидкие иониты с активными группами, содержащими серу, должны были бы обладать высокой селективностью относительно ионов тяжелых металлов, которые образуют трудно растворимые сульфиды.

### **Электроды на основе жидких анионитов**

Если использовать активные группы с положительным зарядом, то можно получить селективные электроды с анионной функцией. В отличие от катионселективных электродов, почти все анионселективные электроды получены на основе солей аминов и четвертичных аммониевых оснований, являющихся типичными жидкими анионообменниками. Эти электроды могут быть использованы для следующих анионов:  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ . Возможность изготовления электродов определяется тем, в какой степени экстрагируются аминокислоты органической фазой. Для плохо экстрагируемых полярных глицина и аланина не удалось изготовить электрод.

*Существует несколько разновидностей электродов с жидким анионитом.*

*Нитрат-селективный электрод*, как наиболее распространенный из них, будет рассмотрен более подробно.

*Перхлорат-селективный электрод* – электрод функционирует как обратимый по отношению к  $\text{ClO}_4^-$  иону в интервале концентраций  $10^{-1}$ - $10^{-4}$  при рН=4-11. Концентрацию  $\text{ClO}_4^-$  ионов нельзя обнаружить в присутствии следующих ионов:  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{IO}_4^-$ ,  $\text{ReO}_4^-$ ,  $\text{SCN}^-$ .

*Фосфат-селективный электрод* – применяют для определения активности  $\text{HPO}_4^{2-}$  в разбавленных растворах в интервале рН=7,0-7,5.

*Тетрафторборат-селективный электрод* – некоторые электроды, содержащие фенантролиновую хелатную группу, можно использовать для определения  $\text{BF}_4^-$  в растворах. В области концентраций  $10^{-3}$ - $10^{-1}$  М потенциал электрода отвечает на изменение концентрации  $\text{BF}_4^-$ . Электроды с мембранами, содержащими о-фенантролиновую группу, применяют для потенциометрического определения бора, предварительно переведенного в тетрафторборат.

### **Нитрат-селективный электрод**

Для ионометрического определения нитрат-иона как сильногидрофобного аниона мембрана должна содержать сильногидрофоб-



ный катион. В первом нитратном электроде в качестве такого катиона использовался металл-фенантролиновый комплексный катион V (мембранный растворитель нитро-п-цимол). Этот электрод можно применять для определения нитрат-ионов в интервале рН 4-7. В других нитратных электродах ионообменниками служат соли тетраалкиламмония, например нитрат аммоний – органического иона XIII. Наиболее лучшим является электрод с возобновляемой поверхностью мембраны, в котором жидкий ионообменник состоит из нитрата кристаллического фиолетового VII, растворенного в нитробензоле. Нитратные электроды чувствительны так же к нитрит-иону, мешающее влияние которого можно устранить при помощи сульфаминовой кислоты.

Нитратные электроды находят применение главным образом для контроля объектов окружающей среды. Определения нитратов в растения мешает присутствие больших количеств хлоридов, удалить которые можно, пропуская анализируемый раствор через ионообменную смолу Dowex 50-X8. При анализе растительных объектов ионометрический метод, основанный на нитровании

3,4-диметилфенола после извлечения нитратов из проб методом восстановительной дистилляции. При определении же нитрат-ионов в почвах потенциометрия с использованием ионселективных электродов уступает спектрофотометрическому методу. Нитратные электроды можно применять для определения оксидов азота после перевода в нитраты при окислении (например, под действием пероксида водорода).

### **Газовые электроды**

Газовый электрод включает ионселективный электрод и сравнительный электрод, контактирующие с небольшим объемом вспомогательного раствора, который отделен от исследуемого раствора газовой прослойкой или гидрофобной газопроницаемой мембраной. Существует два вида газовых электродов. Первый – ионселективный и сравнительный электрод погружены в небольшой объем раствора определенного состава, отделенного от исследуемого раствора гидрофобной газопроницаемой мембраной. Для этого вида электродов используют два вида мембран – гомогенные, представляющие собой пленку полимера, в которой растворяется диффузионный газ, и гетерогенные, микропористые, в которых газ диффундирует фактически через воздух, заполняющий поры. В качестве мембран используют – силиконовый каучук, тефлон, полипропилен. Микропористые мембраны обладают лучшими диффузионными характеристиками

по сравнению с гомогенными. Второй тип – в нем газопроницаемая мембрана заменена газовой прослойкой. В этом электроде для удержания электролита на поверхности индикаторного электрода и создания стандартной по толщине пленки в электролит вводят ПАВ или весь раствор впитывается слоем геля. В электроде с гидрофобной мембраной не требуется обновлять слой электролита на мембране индикаторного электрода после каждого измерения; электрод можно использовать в условиях протока; на показания электрода практически не влияют механические помехи (например, сотрясение); полимерная пленка защищает электрод от воздействия воздуха. В электроде с газовым зазором можно изменять толщину слоя электролита, изменяя давление головки электрода на полимерную мембрану; слой электролита на индикаторном электроде очень тонок, это значительно сокращает время отклика электрода; диффузия газа в воздушной прослойке происходит гораздо быстрее, чем в мембране из полимера; из-за отсутствия прямого контакта электрода с образцом значительно возрастает срок жизни электрода. Одним из наиболее распространенных электродов является электрод с чувствительным элементом на аммиак. Эта электродная система включает катионо-селективный электрод и гидрофобную мембрану, проницаемую для аммиака, но не проницаемую для таких ионов, как  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ . Мембрана отделяет исследуемый щелочной раствор от внутреннего раствора  $0,1\text{M NH}_4\text{Cl}$ , в который погружен стеклянный рН-электрод и хлорсеребряный электрод сравнения. Диффузия аммиака через мембрану вызывает изменение рН раствора, находящегося между мембраной и стеклянным электродом, который регистрирует это изменение рН. Электроды для определения кислорода и углекислого газа используют преимущественно в медицине.

### **Энзимные электроды**

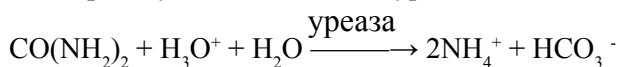
Энзимные электроды подобны мембранным электродным системам, чувствительным к газам. Существенное различие заключается в иммобилизации энзимов на индикаторной поверхности электрода. Успешность применения энзимного электрода зависит от иммобилизации энзима в слое геля. Существует несколько способов иммобилизации энзимов: энзим может быть закреплен в гидрофильной мембране, или поперечно связанные молекулы энзима сами образуют мембрану; энзим может быть химически связан с поверхностью мембраны; возможна так же сополимеризация с другими энзимами или протеинами; образование микрокапсул в жидкой углеводородной мембране с помощью ПАВ. При иммобилизации энзимов не-

обходимо следить, чтобы не происходило процессов ведущих к денатурации ферментов, для этого необходимо измерять активность иммобилизованных энзимов, прежде чем использовать их любой индикаторной системе. Выбор индикаторного устройства в энзимном электроде зависит от того, какие вещества образуются в результате ферментативной реакции (в любом случае применяют так же один из твердых или жидких ионоселективных электродов).

Наиболее распространенными среди энзимных электродов являются – электрод для определения глюкозы и для оценки концентрации мочевины. Существуют так же электроды для определения концентрации мочевой кислоты, аминокислот.

*Энзимный электрод для определения глюкозы* – существует несколько методов для определения глюкозы, из которых спектрофотометрический и электрохимический наиболее часто применяются для измерения концентрации глюкозы в биологических жидкостях. Большинство электрохимических методов основано на измерении скорости реакции ферментативно-катализируемой системы. Один из методов основывался на том, что за изменением концентрации глюкозы следили по уменьшению концентрации кислорода, измеряемого кислородным электродом. Для оценки содержания D-глюкозы применяют другой электрохимический метод – вольтамперометрию на постоянном токе. Один электрод представляет собой систему, являющуюся катализатором, в которой энзим (глюкозооксидаза) иммобилизован в матрице из полиакриламидного геля на платиновой сетке, другой электрод – платина. При пропускании постоянного тока через элемент глюкоза окисляется (при  $\text{pH}=\text{const}$ ), и измеряется потенциал системы.

*Энзимный электрод для оценки концентрации мочевины* – энзимный электрод для определения мочевины в растворах или биологических жидкостях может быть сконструирован на основе  $\text{NH}_4^+$ -селективного стеклянного электрода., внешняя поверхность мембраны которого обрабатывается соответствующим образом для удержания фермента. Один из типов энзимного электрода сконструирован с применением слоя акриламидного геля, в котором фиксировалась уреаза, на поверхности стеклянной мембраны. Когда такой электрод помещали в раствор, содержащий мочевину, субстрат диффундировал в гелевый слой иммобилизованного энзима и подвергался гидролизу в соответствии с уравнением:



Образующийся  $\text{NH}_4^+$  регистрировался  $\text{NH}_4^+$  -селективным стеклянным электродом. Уреазный электрод (содержащий фермент – уреазы) обладает хорошей стабильностью, но на его работу влияют ионы  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ . Замена внешней целлофановой мембраны способствовала бы уменьшению влияния этих ионов, но тогда бы возникла проблема с диффузией субстрата. Для удаления не желательного влияния ионов натрия и калия, в исследуемый раствор добавляли малое количество смолы (1-2 г на 50 мл раствора), и после перемешивания смеси измеряли потенциал электрода. Другие попытки элиминировать мешающее влияние ионов на функцию энзимного электрода заключались в использовании в качестве основы для них газовых электродов ( $\text{NH}_3$ -чувствительного электрода с воздушным промежутком). С помощью газового  $\text{NH}_3$ -чувствительного электрода можно определить аммиак, получающийся при гидролизе мочевины в присутствии уреазы. Подобный же электрод применим при измерении количества мочевины в сточных водах, а также в водных растворах и сыворотке крови автоматизированным методом в потоке.

## Список используемой литературы

1. Государственная Фармакопея XI выпуск
2. Государственная Фармакопея XII выпуск
3. Ю.Я. Харитонов «Аналитическая химия» 2 часть. Москва 2007 год
4. Ю.Я. Харитонов «Примеры и задачи по аналитической химии». Москва 2007 год
5. Инструкция по эксплуатации прибора Анализатор жидкости серии рН-метр Анион 4100
6. Инструкция по эксплуатации прибора Ионномер универсальный ЭВ-74
7. Никольский Б.П., Матерова Е.А. «Ионоселективные электроды» (Методы аналитической химии)

А.Ю. Петров, В.А. Зырянов, Т.В. Олехова

## **pH-метрия**

Учебно-методическое пособие по фармацевтической химии

Рекомендовано к изданию ЦМК фармацевтического факультета,  
протокол № 3 от 27 декабря 2010 г.

Редактор В.В. Кривонищенко

Подписано в печать 20.05.15. Формат 60x84/16

Бумага писчая. Печать офсетная.

Усл. печ. л. 17,14 Уч.-издат. л 16,88

Тираж 100 экз. Заказ №

Отпечатано в ООО «Типография Для Вас»  
620026, Екатеринбург, ул. С. Морозовой, 180, оф. 328  
тел. 8(343) 297-42-13  
[www.tdvas.ru](http://www.tdvas.ru)