

Л. С. МАРКОСЯН, Ж. Г. ГЕЗАЛЯН, Э. П. ОГАНЕЗОВА

КОРРЕКТИРОВКА ШКАЛЫ pH ПОТЕНЦИОМЕТРОВ БЕЗ СТАНДАРТНЫХ РАСТВОРОВ

В потенциометрическом методе определения концентрации водородных ионов (pH) в растворах и средах биологического происхождения благодаря ряду преимуществ нашел широкое применение стеклянный электрод. При этом с целью компенсации потенциала асимметрии стеклянного электрода перед измерением необходимо скорректировать шкалу pH потенциометров стандартными буферными растворами известного pH [1, 3, 5, 6]. Однако для приготовления стандартных растворов точного pH необходимая очистка реактивов и воды до удельной проводимости $2 \cdot 10^{-6}$ сим/см (ГОСТ 10471-62) связана с большим объемом работ и определенными трудностями. На практике не всегда обеспечивается идентичность повторно приготовленных стандартных растворов и корректировки шкалы pH потенциометров. Затруднено также хранение многих стандартных буферных растворов.

В настоящей работе описывается способ корректировки шкалы pH потенциометров, исключающий необходимость применения стандартных буферных растворов известного pH.

Описание способа. Каждой концентрации водородных ионов растворов соответствует определенная электродвижущая сила (э. д. с.) с данным электродом [1, 3, 5, 6]. Исходя из этого, в предлагаемом нами способе корректировка шкалы pH потенциометров производится подачей на вход pH-метра потенциала, соответствующего требуемому значению pH. Указанный потенциал можно рассчитать исходя из величин э.д.с., соответствующих определенному значению pH и изменению последнего на единицу. С целью определения указанных величин э.д.с. готовится ряд растворов и предварительно устанавливается их pH с помощью водородного электрода [2, 4].

После определения pH растворов с помощью водородного электрода измеряется э.д.с. этих же растворов стеклянным электродом компенсационным методом. Результаты измерений э.д.с. и pH ряда растворов приведены в табл. 1.

Затем из полученных данных рассчитывается значение потенциала (е), соответствующего изменению pH на единицу, по формуле:

$$e = \frac{E}{pH} = \frac{E_a - E_b}{pH_a - pH_b}, \quad (1)$$

где E_a и E_b — э. д. с. любых двух растворов, измеренные при помощи стеклянного электрода, а pH_a и pH_b — показатели концентрации водородных ионов этих же растворов.

Из приведенных в табл. 1 данных среднее значение указанного потенциала ($\bar{e}$) для стеклянного электрода равно $57,273 \pm 0,102$ мв при $22,5^\circ$.

Таблица 1

Э. д. с. и рН растворов, определенные водородным и стеклянным электродами при температуре $22,5^\circ$

Растворы	Э. д. с. в мв		рН, установлен- ный водо- родным электродом
	водородный электрод	стеклянный электрод	
Соляная кислота 0,1 М	311,5	+391,7	1,10
Калий винпокислый кислый (насыщенный раствор)	454,6	+250,4	3,56
Калий фосфорнокислый однозамещенный 0,066 М раствор	519,2	+187,4	4,67
Фосфатный буфер, 0,066 М	646,5	+ 62,4	6,84
Вероналовый буфер, 0,05 М	725,2	— 14,5	8,18
Бура, 0,05 М раствор	785,1	— 73,2	9,20

Далее рассчитывается потенциал, соответствующий любому значению рН, с помощью формулы $E = E_i + e(pH - pH_i)$ (2), где E_i (мв) и pH_i соответственно э.д.с. и показатель концентрации водородных ионов любого из приведенных в табл. 1 растворов, условно принимаемого за исходный; рН — показатель концентрации водородных ионов, требуемый для корректировки шкалы рН, а $\bar{e}$ — среднее значение потенциала, соответствующего изменению рН на единицу. К некоторым новым советским системам электродов (Н.04Г53) прилагаются таблицы э.д.с. при различных значениях рН и температуры.

Корректировка. Рассчитанный по формуле (2), соответствующий требуемому значению рН, потенциал подается на вход рН-метра с помощью одного из описанных нами устройств (рис. 1) к рН-метрам. Предложенные варианты устройств различаются тем, что схема «А» позволяет получить на выходе фиксированные значения потенциалов. С помощью схемы «В» можно плавно изменять подаваемый потенциал от 0 до максимального напряжения, используемого в схеме нормального элемента, измеряемый индикатором U . Схема «В» также позволяет плавно изменять подаваемый потенциал, однако в этом случае индикатором величины потенциала служит милливольтметр самого рН-метра взамен индикатора U в схеме «Б».

При этом потенциал каждого из положений переключателя Π_1 (рис. 1) в схеме «А» равен потенциалу нормального элемента (НЭ), деленному на число сопротивлений (R) делителя напряжения, умноженному на соответствующий номер положения Π_1 , а в случае схемы «Б» к этому следует прибавить еще показания индикатора U .

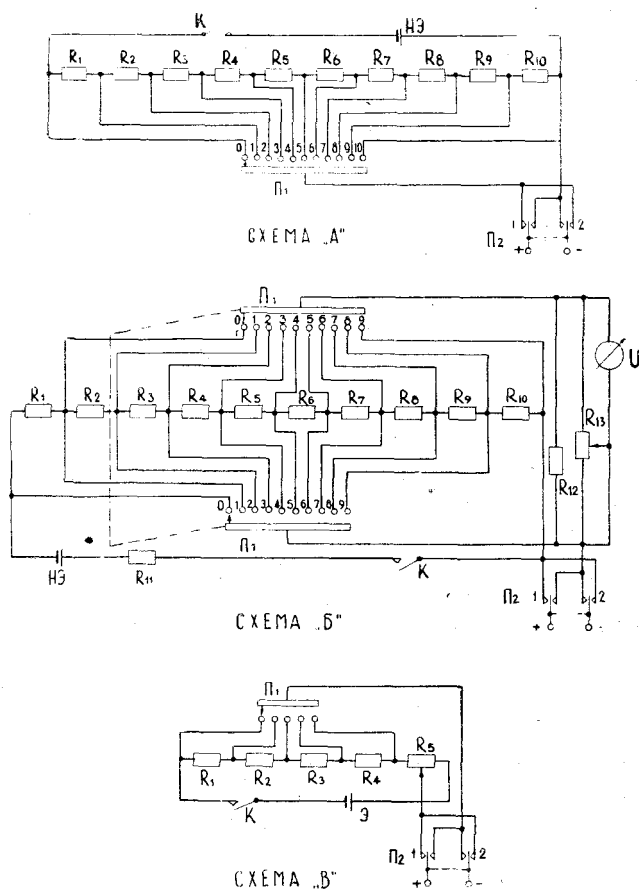


Рис. 1. Схемы устройств для подачи на вход рН-метра потенциала. Π_1 — переключатель уровня компенсирующего напряжения; Π_2 — переключатель полярности; K — контактная кнопка; НЭ — нормальный элемент. В схемах „А“ и „Б“ $R_1, R_2, \dots, R_{10}$ резисторы 200 ком; R_{11} — 100 ком; R_{13} — резистор переменного сопротивления (450 ком). R_{12} (360 ком) — подбирается с таким расчетом, чтобы в параллельном соединении с R_{13} общее сопротивление их составляло 200 ком. Сопротивление всех резисторов подбирается с точностью 0,02—0,01%. U — индикатор (катодный милливольтметр с ценой деления 0,01 мв. В схеме „Б“ R_1 — R_5 — резисторы по 10 ком. Э — элемент типа 2С—Л-9 (1,48—ПЦМ-9) или другие, обеспечивающие напряжение около 1,5 в.

Концы одного из описанных устройств подключаются к клеммам электродов рН-метра, и переключатель Π_2 переводится в положение, соответствующее полярности (+ или —) подаваемого потенциала.

Далее в случае устройств «А» или «Б» рН-метр настраивается для измерения в единицах рН. При работе со схемой «А» переключатель Π_1 переводится на соответствующее положение и нажатием кнопки K подается потенциал.

При применении схемы «Б» сначала производится грубая (с помощью Π_1), а затем точная регулировка (переменным резистором R_{13} по индикатору U) потенциала, подаваемого на вход рН-метра. Реохорд и реостат компенсации рН-метра устанавливаются на величину рН, соответствующую подаваемому потенциалу и температуре, при которой рассчитан данный потенциал. Далее с помощью реостата «установка нуля» стрелка «нуль индикатора» рН-метра приводится на нуль, и этим заканчивается корректировка. В случае рН-метров без «нуль индикатора» (например ЛПУ—0,1) после подачи потенциала и соответствующей настройки прибора (по инструкции) для измерения в данном диапазоне рН корректировка заканчивается приведением стрелки указывающего прибора на требуемое значение рН.

Схема «В» сравнительно проста, и потенциал, подаваемый с помощью этого устройства, измеряется милливольтметром самого рН-метра. В этом случае перед корректировкой шкалы рН-метр настраивается на измерение в мВ, и шкала милливольтметра устанавливается на величину, соответствующую подаваемому потенциалу. С помощью грубой (Π_1) и затем точной (R_1) регулировки подается потенциал, и стрелка «нуль индикатора» рН-метра приводится на нуль. Затем рН-метр переключается на измерение в единицах рН, и корректировка заканчивается, как это описано в случае схем «А» и «Б». Однако в случае корректировки с помощью схемы «В» точность ограничена чувствительностью милливольтметра.

Во всех случаях для повышения точности шкала корректируется подачей потенциалов, соответствующих двум или трем различным значениям рН. Описанные схемы, несмотря на некоторые различия, могут быть успешно применены на практике*.

Точность корректировки описанного способа зависит в основном от точности предварительного определения и подачи на вход рН-метра E . При этом можно скорректировать шкалу с точностью до 0,01 рН.

Следует указать, что как после длительной эксплуатации, особенно в сильных щелочных растворах, стеклянный электрод меняет свою характеристику, целесообразно контролировать данный электрод, определяя э.д.с. в растворах известного рН вышеописанным способом.

Таким образом, описанный способ корректировки шкалы рН потенциометров сводится к однократному измерению э.д.с. растворов определенного рН с данным стеклянным электродом и подаче с помощью надлежащего устройства потенциала, рассчитанного для требуемого значения рН.

Предлагаемый способ исключает необходимость применения стандартных растворов известного рН.

Метод обеспечивает высокую точность (до 0,01 рН), быстроту и идентичность повторных корректировок шкалы.

* Потенциал можно подать также другими высокоомными делителями напряжения.

Предложены схемы устройств к рН-метрам для подачи определенного потенциала, которые могут быть легко изготовлены в лабораторных условиях.

Институт ботаники
АН АрмССР

Поступило 9.VIII 1968 г.

Լ. Ս. ՄԱՐԿՈՅԱՆ, Ժ. Գ. ԳԵՅԱԼՅԱՆ, Է. Պ. ՕԳԱՆԵԶՈՎԱ

ՊՈՏԵՆՑԻՈՄԵՏՐԵՐԻ ՐН ՍԱՆԴՂԱԿԻ ՃՇՏՈՒՄՆ ԱՌԱՆՅ ՍՏՈՒԳԻՉ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐԻ

Ա մ փ ո փ ու մ

Կենսաբանության, բժշկության, քիմիայի, ինչպես նաև արտադրության շատ բնագավառներում լայնորեն կիրառվում են рН-մետրեր՝ ապակե էլեկտրոդով: Սակայն ամեն անգամ անհրաժեշտ է ճշտել рН սանդղակի նախօրոք պատրաստված ստուգիչ լուծույթներով: Վերջիններիս պատրաստումը կապված է մի շարք բարդությունների հետ, որոնք դժվարացնում են պրակտիկորեն նույնանման լուծույթների կրկնակի պատրաստումը: Դժվար է նաև այդ լուծույթների երկարատև պահպանումը: Մենք մշակել ենք նոր եղանակ, որի դեպքում սանդղակի ճշտման համար ստուգիչ լուծույթի փոխարեն рН-մետրի մուտքին տրվում է համապատասխան պոտենցիալ: Այդ նպատակով անհրաժեշտ է մեկ անգամ նախօրոք չափել, թե տվյալ ապակե էլեկտրոդի դեպքում рН-ի տարբեր նշանակություններին ինչպիսի պոտենցիալ է համապատասխանում: Մենք պատրաստել ենք նաև հարմարանք, որը հնարավորություն է տալիս ստանալ ցանկացած մեծության պոտենցիալը:

Մշակված եղանակը հնարավորություն է տալիս մեծ ճշտությամբ և շատ կարճ ժամանակում ճշտելու рН-մետրի սանդղակը առանց նախապես պատրաստված ստուգիչ լուծույթների:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Антропов Л. И. Теоретическая электрохимия, М., 1965.
2. Командин А. В. Электродвижущие силы, М., 1951.
3. Кольтгоф И. М. и Лайтинен Р. А. Определение концентрации водородных ионов и электротитрование, М., 1947.
4. Мешкова Н. П. и Северин Е. С. Практикум по биохимии животных, М., 1950.
5. Туричин А. М. Электрические измерения неэлектрических величин, М.—Л., 1966.
6. Шнабе К. Основы техники измерения рН, М., 1962.