

УДК 541.13

Гасвський В. Р., к.т.н., ст. викл., Кочмарський В. З., к.ф.-м.н., доцент (Національний університет водного господарства та природокористування, м. Рівне)

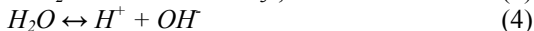
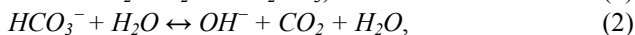
КАЛІБРУВАННЯ ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНОГО *pH*-ДАВАЧА

Розроблено спосіб калібрування потенціометричного *pH* давача у діапазоні *pH* 4...6. Представлено методику такого калібрування. Результати метрологічних досліджень показали, що похибка калібрування не перевищує $\pm 1\%$.

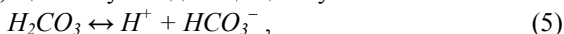
Ключові слова: калібрування, *pH* – потенціометрія, карбонатна водна система, електропровідність.

Вступ. Калібрування вимірювальної техніки є одним із найважливіших етапів експерименту, тому пошук зразкових мір є актуальною і відповідальною задачею, яка стосується усіх без виключення галузей науки і техніки. В потенціометрії для калібрування *pH* – електродної пари найчастіше використовують буферну суміш $NaOH+KHC_8H_4O_4$ або $NaOH+NaC_8H_5O_7$, [1], яка розрахована на конкретне значення *pH*. В даній роботі пропонується спосіб, який ґрунтується на аналізі всіх компонентів калібрувального розчину, яким є карбонатна водна система, що утворюється шляхом розчинення вуглекислоти у воді, тобто система $H_2O + CO_2$ і встановленні залежності між *pH* розчину та його електропровідністю, яка додатково вимірюється одночасно з потенціалом *pH* – електродної пари.

Теоретичні відомості. Кількість компонентів ГКС визначається реакціями гідролізу компонентів вугільної кислоти (1) – (3) і рівнянням дисоціації води (4) [2]:



та рівняннями (5) - (6), що описують дисоціацію вугільної кислоти



Кількісні співвідношення між компонентами ГКС за умов термодинамічної рівноваги встановлюються на підставі виразів для констант ди-

соціації вугільної кислоти (7), (8), константи дисоціації води (9) і рівняння електронейтральності (10)

$$K_1 = \frac{[HCO_3^-] \cdot [H^+]}{[CO_2]}, \quad (7)$$

$$K_2 = \frac{[CO_3^{2-}] \cdot [H^+]}{[HCO_3^-]}, \quad (8)$$

$$K_w = [H^+] \cdot [OH^-], \quad (9)$$

$$H^+ = HCO_3^- + 2 \cdot CO_3^{2-} + OH^-, \quad (10)$$

K_1 , K_2 , K_w – константи дисоціації вугільної кислоти першого та другого ступеня і вираз для константи дисоціації води, відповідно. В [3] представлені температурні залежності цих констант, які для $t = 25^\circ C$ становлять: $K_1 = 1,72 \cdot 10^{-4}$, $K_2 = 4,40 \cdot 10^{-11}$, $K_w = 1,00 \cdot 10^{-14}$. Розв'язуючи систему (7) - (10) по відношенню до незалежного параметра H^+ вирази для компонентів ГКС (HCO_3^- , CO_3^{2-} , CO_2), а також для OH^- набудуть вигляду:

$$[HCO_3^-] = \frac{\frac{H^+}{K_1} - \frac{K_w}{H^+}}{1 + \frac{H^+ \cdot \gamma_{CO_3^{2-}}}{K_2 \cdot \gamma_{HCO_3^-}}}, \quad (11)$$

$$[CO_3^{2-}] = \frac{\frac{H^+}{K_2} - \frac{K_w}{H^+}}{1 + \frac{H^+ \cdot \gamma_{CO_3^{2-}}}{K_2 \cdot \gamma_{HCO_3^-}}}, \quad (12)$$

$$[OH^-] = \frac{K_w}{\gamma_{OH^-} \cdot H^+}, \quad (13)$$

де γ_x – коефіцієнти активностей компонентів X , розрахованих за рівнянням Дебая-Гюккеля другого наближення [4].

Розрахунок компонентів за співвідношеннями, який показаний на рис. 1, де $C(\%)$ – молярні концентрації вуглекислих сполук в %, від їх загального вмісту.

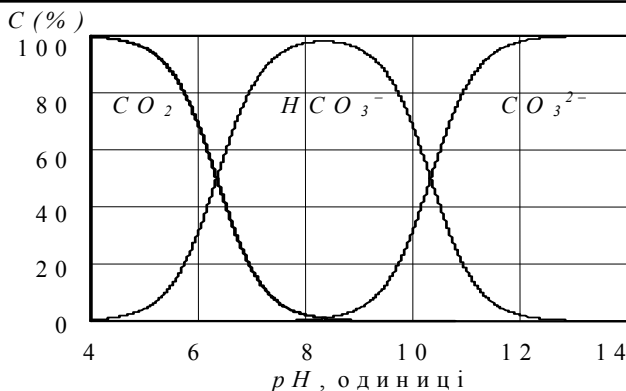


Рис. 1. Співвідношення між CO_2 , HCO_3^- та CO_3^{2-} в залежності від pH

Враховуючи всі компоненти іонної підсистеми, на основі закону Кольрауша [4], при прямуванні ступеня дисоціації до одиниці, рівняння для розрахунку електропровідності системи буде таким:

$$\chi = 1000 \left(C_{HCO_3^-} \cdot \lambda_{HCO_3^-} + 2 \cdot C_{CO_3^{2-}} \cdot \lambda_{CO_3^{2-}} + C_{H^+} \cdot \lambda_{H^+} + C_{OH^-} \cdot \lambda_{OH^-} \right) \quad (14)$$

де C – концентрація компонента, вказаного в індексованій позиції, λ_x – іонна рухливість компонента X , вказаного в індексованій позиції. Множник 1000 вводиться для уніфікації розмірностей.

У випадку сатурації і дегазації деіонізованої води CO_2 водневий показник змінюється у діапазоні $pH = 4 \dots 6$. Розрахунки показують (див. рис. 1), що у такому діапазоні pH основними компонентами ГКС є CO_2 і HCO_3^- а максимальний вміст карбонат-іонів (CO_3^{2-}) за розрахунками не буде перевищувати $10^{-3} \%$ і, таким чином, його вмістом можна знехтувати. Максимальний вміст гідроксид-іонів (OH^-) згідно K_w по відношенню до вмісту іонів водню та гідрокарбонат-іонів ($H^+ + HCO_3^-$) у даному діапазоні pH за розрахунками не буде перевищувати $0,08\%$ і тому, його вмістом також можна знехтувати. Враховуючи вищесказане, рівняння електронейтральності для даних умов з похибкою, яка не перевищує $0,1\%$, буде

$$H^+ = HCO_3^-, \quad (15)$$

і тоді рівняння (14) можна записати у вигляді:

$$\chi = 1000 \cdot C_{H^+} \cdot (\lambda_{HCO_3^-} + \lambda_{H^+}). \quad (16)$$

Оскільки, в даних експериментах вимірювався показник іонів водню pH , який пов'язаний з активністю іонів водню a_{H^+} , співвідношенням

$$a_{H^+} = 10^{pH}, \quad (17)$$

то необхідно використати відоме рівняння зв'язку активності з концентрацією:

$$\frac{a}{\gamma} = C, \quad (18)$$

де C – концентрація розчину.

Для даного діапазону концентрацій ($10^{-4} \dots 10^{-3}$ моль/дм³) $\gamma \approx 1$, тобто $a \approx C$. Тоді вираз (16) набуде вигляду:

$$\chi = 1000 \cdot a_{H^+} \cdot (\lambda_{HCO_3^-} + \lambda_{H^+}). \quad (19)$$

З виразу (16) отримаємо:

$$a_{H^+}(\chi) = \frac{\chi}{1000 \cdot (\lambda_{HCO_3^-} + \lambda_{H^+})}, \quad (20)$$

і тоді, формула для розрахунку показника водню за значеннями електропровідності, буде наступною:

$$pH = -Lg(a_{H^+}(\chi)). \quad (21)$$

Експериментальна частина. Для виконання експериментів використали спеціально розроблений у фізико-технологічній лабораторії водних систем багатопараметричний аналізатор якості водних систем [5]. Калібрувальний дослід роблять так. У термостатовану комірку 1 (рис. 2) заливають деіонізовану воду і при необхідності додають електроліт *KCl*. У цю ж комірку поміщають *pH*-електрод – 2, електрод порівняння – 3, давач електропровідності – 4 і давач температури – 5. Розчин термостатують за допомогою термостата – 6 при температурі $25 \pm 0,1$ °С. Через розчин пропускають вуглекислий газ з балону 7 до досягнення концентрації CO_2 , близької до насичення. При пропусканні вуглекислого газу постійність його витрати контролюють за допомогою ротаметра 8. Після досягнення концентрації CO_2 , близької до насичення, розчин дегазують, перемішуючи його механічною мішалкою – 9. Сигнал від *pH*-електродної пари – 2, 3 і давача температури – 5 надходив на відповідні перетворювачі 10, 12, а від давача електропровідності на прецизійний кондуктометр LM-302 (Німеччина) – 12. Далі, з перетворювачів і кондуктометра, сформовані електричні сигнали надходили на плату АЦП – 13 і записувались у пам'ять

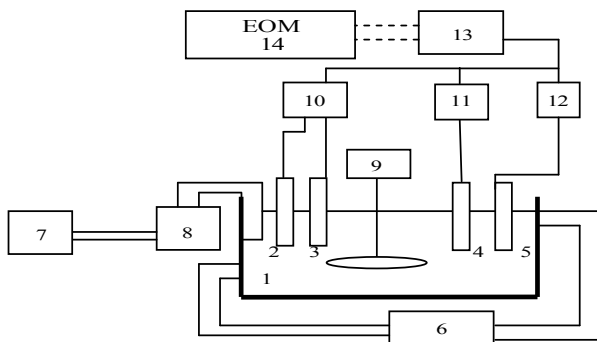


Рис. 2. Блок-схема установки для калібрувальних досліджень потенціометричного pH -давача

комп'ютера – 14. Таким чином, базою даних такого експерименту були значення електропровідності χ і pH . За вимірними значеннями електропровідності розраховували активність іонів водню (a_{H^+}) за співвідношенням (20) і pH за (21).

На рис. 3 порівнюється $pH(p)$, розраховане за співвідношеннями (21) (неперервна пряма) та $pH(e)$, виміряне електродною парою (квадрати). Статистична обробка результатів вимірювань методом найменших квадратів, показала, що похибка таких калібрувальних експериментів не перевищує $\pm 1\%$. За результатами даної роботи запропоновано метод калібрування pH – давача [6].

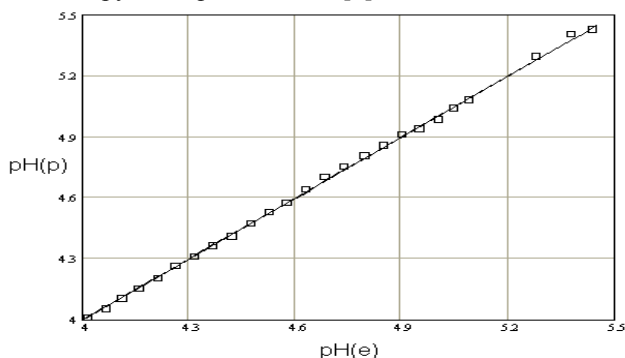


Рис. 3. Залежність розрахованих значень $pH(p)$ за співвідношенням (21) (неперервна пряма) від значень $pH(e)$, виміряних електродною парою (квадрати)

Висновки

1. Розроблений спосіб калібрування дає можливість використовувати лише один калібрувальний розчин, яким є деіонізована вода (з подальшим додаванням вуглекислоти), що зменшує похибку вимірювання завдяки зменшенню кількості маніпуляцій порівняно з приготуванням кількох калібрувальних розчинів.

2. Велика кількість калібрувальних точок покращує точність калібрувальної процедури і дає можливість проконтролювати роботу давача практично у неперервному режимі.

3. Експериментальні дослідження показали, що похибка такого калібрування не перевищує $\pm 1\%$ (рис. 2).

1. Инструкция по эксплуатации *pH*-метра ЭВ-74. 2. Заводнов С. С. Карбонатное и сульфидное равновесие в минеральных водах / С. С. Заводнов. – Л. : Гидрометеорологическое издательство, 1965. – 119 с. 3. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии / Лурье Ю. Ю. – М. : Химия, 1989. – 448 с. 4. Робинсон Р. А. Растворы электролитов / Робинсон Р. А., Стокс Р. Г. ; пер. с англ. – М., 1963. – 647 с. 5. Гаєвський В. Р. Метрологічні дослідження і випробування аналізатора водних систем "АКВА" / Гаєвський В. Р., Кочмарський В. З. // Збірник статей III наук.-техн. конф. УДАВГ. – Рівне, 1997. – Ч. 5. – С. 7-10. 6. Пат. 16786 Україна, G01N27/06. Спосіб калібрування потенціометричного рН-давача у діапазоні рН $4 \div 6$. / Кочмарський В. З., Гаєвський В. Р.; заявник і патентовласник Нац. ун-тет водн. госп. та природокорист. – № у 2006 02864 ; заявл. 17.03.2006; опубл. 15.08.2006, Бюл. № 8.

Рецензент: д.т.н., професор Филипчук В. Л. (НУВГП)

**Haievskiy V. R., Candidate of Engineering, Senior Lecturer,
Kochmarskiy V. Z., Candidate of Physical and Mathematical Sciences,
Associate Professor** (National University of Water Management and Nature Resources Use, Rivne)

CALIBRATION OF POTENTIOMETRIC *pH* – SENSOR

A calibration of potentiometric *pH* sensor in the range of *pH* 4...6. Describes the methodology of such calibration. The results of metrological studies have shown that the error does not exceed the edge of error $\pm 1\%$.

Keywords: calibration, *pH* – potentiometry, carbonate water system, electrical conductivity.

Гаевский В. Р., к.т.н., ст. преп., Кочмарский В. З., к.ф.-м.н., доцент
(Национальный университет водного хозяйства и природопользования,
г. Ровно)

КАЛИБРОВКА ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО *pH*-ДАТЧИКА

Разработан способ калибровки потенциометрического *pH* датчика в диапазоне 4...6. Представлена методика такой калибровки. Результаты метрологических исследований показали, что погрешность калибровки не превышает $\pm 1\%$.

***Ключевые слова:* калибровка, *pH* – потенциометрия, карбонатная водная система, электропроводимость.**
