

ОПРЕДЕЛЕНИЕ pH

В. В. КУЗНЕЦОВ

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва

DETERMINATION OF pH

V. V. KUZNETSOV

The value of hydrogen ion concentration, pH, is a measure of activity of these ions in solutions. The dependence of huge amount of chemical, biochemical, natural, technological and many other processes on the pH value stimulates the development of both theory and practice of its measurement. Current state of these practices is described.

Показатель концентрации ионов водорода pH есть мера активности этих ионов в растворах. Зависимость громадного количества химических, биохимических, природных, технологических и многих других процессов от величины pH стимулирует развитие теории и техники измерения этого показателя. Рассмотрено современное состояние способов измерения pH.

Трудно отыскать такую область науки, технологии и химии растворов, в которой не использовалась бы величина pH. Шкала pH была предложена датским химиком Зеренсенем. Изучая биохимические реакции, в частности гидролиз пепсина и усвоение протеинов в кислотно-солевых смесях, Зеренсен в 1909 году обнаружил их чрезвычайно сильную зависимость от изменения концентрации ионов водорода. Он нашел, что эффективная концентрация ионов водорода, непосредственно воздействующих на процесс, изменялась в широком диапазоне концентраций и часто оказывалась непривычно малой величиной. Для удобства Зеренсен предложил записывать ее в экспоненциальной форме $c_{H^+} = 10^{-p} = 1/10^p$. Позднее символ $^{-p}$ был заменен обозначением pH. На современном языке p понимают как оператор $p = -\lg$, таким образом, $pH = -\lg[H^+]$. Именно так трактуется это обозначение в Номенклатурных правилах Международного союза по теоретической и прикладной химии (International Union for Pure and Applied Chemistry), ИЮПАК [1].

Области практического использования показателя pH широки и разнообразны, далее приведем отдельные примеры различного уровня. Первый пример глобальный – значение pH вод Мирового океана, определяющее концентрацию углекислоты $H_2CO_3 \rightleftharpoons CO_3^{2-} + 2H^+$ и, как говорят экологи, баланс углерода в ней. Другой пример – кислотные дожди, повышенная концентрация ионов водорода в атмосферных осадках, что исключительно важно для экологической химии. Следующий уровень технологический, поскольку осуществление многочисленных промышленных процессов в химии и химической технологии, в производстве искусственного волокна, полимерных материалов, в пищевой промышленности и многих других контролируется pH среды. Примером качественно другого уровня является использование показателя pH в биохимии. Здесь часто важно знание pH не только в биологических жидкостях, но и, например, в плазме отдельной клетки, в том числе и в живой, что важно для описания переноса протонов через клеточные мембраны – работы протонного насоса [2].

www.issep.rssi.ru

САМОИОНИЗАЦИЯ ВОДЫ И ШКАЛА pH

Известно, что особо чистая вода проводит, хотя и в малой степени, электрический ток. Это явление – следствие процесса самоионизации (автопротолиза) молекул воды: $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$. В водных растворах ион водорода находится в гидратированном состоянии в виде иона гидроксония H_3O^+ . Далее для простоты записи будем использовать обозначение H^+ .

Константа электролитической диссоциации воды K , равная

$$K = \frac{[\text{H}^+] \times [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1,8 \cdot 10^{-16} \quad (25^\circ\text{C}),$$

где в квадратных скобках указаны равновесные концентрации соответствующих частиц в молярной шкале (в моль/л), известна из измерений ее электропроводности. Вода диссоциирует чрезвычайно слабо, равновесная концентрация недиссоциированных молекул воды $[\text{H}_2\text{O}] = c(\text{H}_2\text{O}) \approx 1000/18 \approx 55$ моль/л (1000 – округленно масса 1 л воды в г, 18 – ее молярная масса). Произведение $K \cdot c(\text{H}_2\text{O})$ приводит к известному выражению, определяющему ионное произведение воды $K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}$ (при 25°C $1,008 \cdot 10^{-14}$). Применение оператора $p = -\lg$ для значения $pK_w = p\text{H} + p\text{OH} = 14$ устанавливает протяженность шкалы кислотности в воде при указанной температуре, равной 14 логарифмическим единицам. Откуда в чистой воде $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$, то есть точке нейтральности отвечает $p\text{H} = p\text{OH} = 7$. Если $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$, то $p\text{H} < 7$ и среда кислая. Если $[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$, $p\text{H} > 7$ и среда щелочная. Таким образом, показатель pH способен охватить широкий интервал концентраций ионов водорода – в 14 порядков.

Температура влияет на K_w и, следовательно, на протяженность шкалы кислотности и положение точки нейтральности на ней. Например, в диапазоне температур $0-40^\circ\text{C}$ $pK_w = 14,926 - 0,0420t + 0,00016t^2$. Так, при 100°C $pK_w \approx 12$ и нейтральному раствору будет соответствовать $p\text{H}(100^\circ\text{C}) = 6$. При 0°C это уже будет $p\text{H}(0^\circ\text{C}) = 7,5$. Поэтому, характеризуя pH крови человека, равное 6,8, не будем забывать и о соответствующей протяженности шкалы кислотности при 37°C .

Таблица 1. Значения pH стандартных буферных растворов [3]

Температура, °C	Битартрат калия (насыщенный) при 25°C	Бифталат калия (0,05 <i>m</i>)	KH_2PO_4 (0,025 <i>m</i>) и Na_2HPO_4 (0,025 <i>m</i>)	KH_2PO_4 (0,008695 <i>m</i>) и Na_2HPO_4 (0,03043 <i>m</i>)	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (0,01 <i>m</i>)
20	—	4,002	6,881	7,429	9,225
25	3,557	4,008	6,865	7,413	9,180
30	3,552	4,015	6,863	7,400	9,139
35	3,549	4,024	6,844	7,389	9,102

Примечание. *m* – молярная концентрация.

Общий принцип измерения pH прост: необходимо сравнить свойство раствора с известным значением pH со свойством испытуемого раствора и выполнить соответствующий расчет. Следовательно, необходимы два раствора. Один из них – стандартный S, которому приписывают определенное значение pH. Обычно это стандартный буферный раствор, известное pH которого можно найти в справочниках (табл. 1).

Потенциометрический способ основан на измерении потенциала индикаторного электрода как функции pH раствора. Необходимо, чтобы измеряемые потенциалы как можно точнее соответствовали активности (см. далее) ионов водорода в растворе. В спектрофотометрическом способе используют кислотно-основные индикаторы, здесь важно соответствие наблюдаемой окраски величине pH. Процедуры измерения не должны сопровождаться изменением состояния равновесия в исследуемых растворах, чтобы не исказить реальное значение pH в них. Поэтому при стандартизации и измерениях стремятся работать с растворами, обладающими буферным свойствами.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ШКАЛА pH И РЕАЛЬНЫЕ РАСТВОРЫ

Измерение pH должно быть точным и теоретически объяснимым. Однако, определяя pH в реальных растворах, приходится сталкиваться с тем, что в них происходят отклонения от закономерностей, выведенных для идеальных растворов. Проявляется это в том, что константа электролитической диссоциации электролита, например кислоты, начинает несколько зависеть от ее концентрации и концентрации посторонних солей. Причин отклонений много, важнейшие из них – сольватация и электростатическое взаимодействие ионов в растворе. Учитывая последнее, можно предположить, что вокруг каждого из ионов создается так называемая ионная атмосфера из ионов противоположного знака. Такая модель составляет одно из основных положений теории П. Дебая и Э. Хюккеля, описывающей поведение ионов в растворах. Обобщенной эмпирической характеристикой, описывающей воздействие

ионной атмосферы на свойства иона, является ионная сила раствора I :

$$I = 0,5 \sum c_i z_i^2,$$

где z_i – заряд иона i -го сорта.

Привлекательность теории Дебая–Хюккеля состоит в возможности теоретического описания на ее основе реальных свойств разбавленных растворов электролитов. Для этого, однако, пришлось несколько усложнить теоретические представления и ввести понятие о термодинамической активности растворенного вещества и ионов в растворе. Эта задача была решена американскими физикохимиками Г.Н. Льюисом и М. Рендаллом, которые предложили подставлять в термодинамические уравнения не собственно концентрации, а некие эффективные концентрации, проявляющие себя в реальных растворах в качестве реально действующих параметров, и предложили называть их активностями. Подстановка активностей в уравнения химической термодинамики позволяет использовать их и для описания свойств реальных растворов: так, константа электролитической диссоциации, записанная через активности, остается постоянной во всем диапазоне концентраций электролита и солевого фона и называется термодинамической.

Что же такое термодинамическая активность a ? Это функция состояния вещества, являющаяся количественной характеристикой его реакционной способности в заданных условиях. Так, для ионов водорода активность $a_{\text{H}^+} = [\text{H}^+] \cdot \gamma_{\text{H}^+}$, где γ_{H^+} – его коэффициент активности. Отсюда следует и условие «нормировки» коэффициента активности: если он равен 1, то $a_{\text{H}^+} = [\text{H}^+]$. Наблюдается это в случае, если межйонное взаимодействие будет наименьшим. Достигнуть этого можно, по-видимому, сильно уменьшая концентрацию электролита в растворе. Становится понятным смысл введения еще одной полезной абстракции – бесконечно разбавленного раствора. В нем концентрация всех частиц стремится к нулю, а γ_{H^+} – к единице, и, следовательно, $a_{\text{H}^+} \rightarrow [\text{H}^+]$. Такое состояние условно считать стандартным (гипотетический одномолярный раствор со свойствами бесконечно разбавленного).

Точные расчеты величины коэффициента активности – сложная и серьезная проблема. Теория Дебая–Хюккеля позволяет приближенно рассчитывать эти коэффициенты для иона i -го сорта лишь в разбавленном растворе электролита (не более $\sim 10^{-4}$ моль/л) как функцию ионной силы раствора:

$$\lg \gamma_i = -0,5 z_i^2 \sqrt{I}$$

Используя представления о термодинамической активности ионов водорода, можно записать строгое выражение для определения рН:

$$\text{pH} = \text{p}a_{\text{H}^+} = -\lg a_{\text{H}^+} = -\lg([\text{H}^+] \times \gamma_{\text{H}^+}),$$

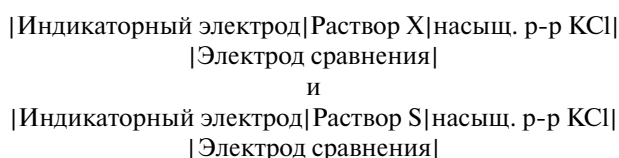
где a_{H^+} – активность ионов водорода, определяемая в соответствии с рекомендациями ИЮПАК [1, 3].

Таким образом, практическую величину рН, то есть число, считываемое со шкалы прибора, следует понимать как результат измерения, основанного на равенстве активности и концентрации в разбавленных водных растворах. Задача практических измерений состоит в том, чтобы наилучшим образом согласовать строгое понятие о рН и результат, полученный с используемой техникой эксперимента.

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗМЕРЕНИЕ рН

Измерение рН этим способом наиболее правильно. Ключевая идея состоит в измерении электродвижущей силы (ЭДС) электрохимической цепи (гальванического элемента), включающей погруженные в испытуемый раствор индикаторный электрод, потенциал которого зависит от активности ионов водорода, и электрод сравнения, потенциал которого поддерживается постоянным. В практической работе в качестве индикаторного электрода используют стеклянный [1, 3], в качестве электрода сравнения – хлоридсеребряный.

Поочередно составляют два гальванических элемента со стандартным раствором с известным рН(S) и с испытуемым (X) [1]:



и измеряют электродвижущую силу E_X и E_S в каждом из них. Как видно из схемы, электрод сравнения связан с каждым из растворов солевым мостиком – электролитическим ключом, заполненным раствором KCl. Различие концентраций KCl в электроде сравнения и стандартном и испытуемом растворах приводит к диффузии ионов K^+ и Cl^- и появлению диффузионного потенциала. Пренебречь этим фактом нельзя во избежание серьезных погрешностей в измерении ЭДС и, следовательно, рН. Таким образом, потенциометрический метод содержит два источника погрешностей: 1) связанные с определением рН стандартных растворов и 2) вызванные наличием диффузионных потенциалов на границе раздела стандартного и исследуемого растворов с электродом сравнения.

Влияние диффузионного потенциала можно уменьшить и стабилизировать, подбирая катионы и анионы, находящиеся в солевом мостике таким образом, чтобы они обладали приблизительно равной ионной подвижностью. Наилучшим образом этому условию отвечают ионы K^+ и Cl^- , имеющие одинаковые по модулю заряды и близкие ионные радиусы. По этой причине солевой мостик заполняют раствором KCl .

Таким образом, принципиально важно, чтобы условия измерений (электроды сравнения, солевые мостики и температура) для обеих ячеек были одинаковыми. Если так, то pH испытуемого раствора [1]:

$$pH(X) = pH(S) + \frac{E_x - E_s}{(RT \ln 10)/F},$$

где F – число Фарадея.

В современных приборах (рис. 1) электронная схема pH-метра способна выдавать прямой цифровой отчет в единицах pH. Специальные конструкции электродов позволяют наилучшим образом поддерживать постоянные и хорошо воспроизводимые условия измерения pH (рис. 2: вариант *б* лучше, чем *а*, поскольку в первом случае решается проблема влияния диффузионного потенциала).



Рис. 1. Современная установка для прецизионного определения pH. Слева направо: комбинированный электрод; pH-метр (на шкале показания: температура раствора, величина pH, потенциал индикаторного электрода в мВ); сосуды со стандартными буферными растворами

СТАНДАРТНЫЕ БУФЕРНЫЕ РАСТВОРЫ

Теоретически избавиться от серьезных погрешностей при определении pH можно только тогда, когда в качестве стандарта выбран настолько разбавленный раствор сильной кислоты, например соляной, когда коэффициенты активности равны единице. Но такой раствор обладает ничтожной буферной емкостью: даже капля воды резко изменит его pH. Кроме того, в этом случае будут значительными погрешности за счет диффузион-



Рис. 2. Устройство комбинированных стеклянных электродов фирмы "Hach" и их конструкция: *а* – электрод с пористой мембраной: 1 – корпус, 2 – стеклянный электрод, 3 – электрод сравнения, 4 – пористая мембрана, 5 – раствор KCl ; *б* – электрод с минимизацией диффузионного потенциала (стабилизация крайне малого диффузионного потенциала поддерживается за счет постоянно обновляемого солевого раствора в приэлектродной области, так называемое стационарное состояние); 1 – корпус, 2 – стеклянный электрод, 3 – электрод сравнения с протекающим через него раствором KCl ; *в* – примеры конструкций комбинированных электродов различного аналитического назначения других фирм

ных потенциалов. Поэтому в качестве стандартов в рН-метрии используют исключительно буферные растворы, точные значения рН которых измерены с наибольшей точностью (см. табл. 1). Буферным раствором называют раствор, содержащий смесь слабой кислоты и ее соли (или слабого основания и его соли) и обладающий способностью сохранять постоянное значение рН при добавлении небольших количеств сильных кислот или оснований или при его разбавлении. Величину рН буферного раствора рассчитывают по приближенной формуле, известной как уравнение Гендерсона:

$$\text{pH} = -\lg K_a \frac{c(\text{HA})}{c(\text{A}^-)},$$

где K_a — константа диссоциации слабой кислоты, $c(\text{HA})$ и $c(\text{A}^-)$ — молярные концентрации слабой кислоты и ее соли (анионов, поскольку соль полностью диссоциирована) соответственно.

Чтобы подтвердить правильную работу стеклянно-электрода при измерении рН, часто используют способ двух стандартных буферных растворов, имеющих точно известные значения pH_{S1} и pH_{S2} , ограничивающие рН испытуемого раствора с двух сторон. В этом случае рН исследуемого раствора X [1]:

$$\text{pH}(\text{X}) = \text{pH}(\text{S1}) + \frac{E_{\text{X}} - E_{\text{S1}}}{E_{\text{S2}} - E_{\text{S1}}} [\text{pH}_{\text{S2}} - \text{pH}_{\text{S1}}]$$

В современные приборы встраивают микропроцессор (соответствующую функцию называют smart). Это позволяет проводить настройку рН-метра по нескольким (часто до пяти) стандартным буферным растворам, значения рН которых запоминаются. Далее по этим значениям методом наименьших квадратов рассчитывают уравнение градуировочной функции в координатах “потенциал E – рН”. Естественно, погрешности измерения рН в этом случае будут заметно меньше, чем в двух ранее рассмотренных.

ИНДИКАТОРНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ

Наиболее часто применяемым индикаторным электродом является стеклянный электрод (СЭ), селективный по отношению к ионам водорода. Потенциал возникает вследствие ионного обмена ионов водорода с ионами щелочных металлов, закрепленными в силикатной матрице [4]. Конструктивно стеклянный электрод представляет собой тонкостенную сферу (шарик), изготовленную из специального стекла, обладающего низкой ионной проводимостью (см. рис. 2). СЭ заполнен внутренним раствором с постоянным значением рН (обычно это 0,1 моль/л раствор HCl), в который погружен внутренний электрод сравнения. Если СЭ погрузить в испытуемый раствор, то между внешней и внутренней

поверхностями стеклянной мембраны возникнет разность потенциалов, измерение которой и позволяет рассчитать рН [4]. Конструктивное исполнение СЭ может быть разнообразным (рис. 2, в). Часто его объединяют в одно целое с электродом сравнения и используют специальную конструкцию для стабилизации диффузионного потенциала (см. рис. 2, а, б). Основанные на этой идее варианты жидкостного соединения обеспечивают минимизацию диффузионного потенциала (рис. 2, б). СЭ позволяет измерять рН в интервале 1–10. В сильнокислой области появляются погрешности из-за уменьшения активности воды, в сильнощелочной — вследствие проявления СЭ катионной функции по отношению к присутствующим в растворе ионам щелочного металла [3]. Известны конструкции СЭ для измерений рН в одной капле жидкости, ее тонких пленках, проточных условиях. Конечно, в практической работе более удобными будут изготавливаемые из специального электропроводного стекла твердотельные стеклянные электроды [4], отличающиеся отсутствием внутреннего стандартного раствора HCl.

Заложенный в определение рН водородный электрод [1, 3] на практике в качестве индикаторного не используют, с ним трудно работать. Для измерения рН пригоден и хингидронный окислительно-восстановительный индикаторный электрод [3], но он неудобен для практики. В промышленности иногда применяют металлоксидные индикаторные электроды, например сурьмяный, вольфрамовый, циркониевый. Это металлические стержни, покрытые тончайшим слоем плохо растворимого в воде оксида металла. На поверхности такого электрода, например сурьмяного, устанавливается равновесие: $\text{Sb}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Sb}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$, и поэтому потенциал его в итоге зависит от рН. Основное преимущество таких электродов — механическая прочность, возможность работы при повышенных и высоких температурах, например при контроле рН в воде в паровых котлах. Измерения с такими электродами не являются точными, обычно погрешность составляет $\pm 0,2$ – $0,3$ (ср.: у стеклянных до 0,01 и даже до 0,001, судя по рекламе некоторых фирм-изготовителей).

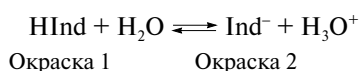
Новые идеи в использовании процессов на поверхности металлоксидной мембраны были реализованы в чувствительных к ионам водорода полевых транзисторах. В этих устройствах ион-чувствительную мембрану образует тончайший слой оксида алюминия, гальванически связанный с затвором транзистора. Величина тока через полевой транзистор (между истоком и стоком) определяется исключительно потенциалом затвора, который, имея контакт с испытуемым раствором, зависит и от рН раствора [5]. Таким образом, селективный к ионам водорода полевой транзистор становится

своеобразным чувствительным к ионам водорода миниатюрным электродом.

Главные недостатки потенциометрического способа измерения рН: неопределенность вклада диффузионного потенциала и помехи от внешних электрических полей. Избежать влияния этих факторов можно используя спектрофотометрические методы.

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗМЕРЕНИЕ рН

Определение рН с помощью кислотно-основных индикаторов основано на предположении, что рН двух одинаково окрашенных растворов равны, если концентрация индикатора и температура обоих растворов одинаковы [3]. Мерой интенсивности окраски является поглощение протонированной и/или депротонированной форм индикатора, измеряемое на спектрофотометрах при определенных длинах волн:



Задача сводится к определению соотношения концентраций двух окрашенных форм. Для этого выбирают такие условия измерения, когда спектры обеих окрашенных форм хорошо разрешены. Для нахождения индикаторного отношения измеряют поглощение A растворов индикатора в обеих формах $A(\text{Ind}^-)$ и $A(\text{HInd})$ при определенной выбранной длине волны и далее действуют по формуле

$$\frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} = \frac{A(\text{Ind}^-) - A}{A - A(\text{HInd})},$$

где A – поглощение раствора, в котором определяют рН.

Если допустить все коэффициенты активности приближающимися к единице, что справедливо для разбавленных растворов, то исходя из равновесия меж-

ду протонированной и депротонированной формами получим [3]:

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{HInd}} + \lg \frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} = \text{p}K_{\text{HInd}} + \lg \frac{\alpha}{1 - \alpha},$$

где α – доля индикатора, находящегося в депротонированной форме. Это выражение используют и для приближенного нахождения $\text{p}K_{\text{HInd}}$. Видно, что при $\alpha = 0,5$ $\text{pH} = \text{p}K_{\text{HInd}}$. Если выполнить эти измерения при нескольких ионных силах, а затем экстраполировать полученные значения к нулевой ионной силе, то можно оценить термодинамическую константу диссоциации индикатора $\text{p}K_{\text{HInd}}^0$. Используя ее, можно более приблизить приведенное уравнение к свойствам реальных растворов, введя отношение коэффициентов активности депротонированной и протонированной форм индикатора:

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{HInd}}^0 + \lg \frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} + \lg \frac{\gamma_{\text{Ind}^-}}{\gamma_{\text{HInd}}}$$

Точные результаты получаются, если ионная сила растворов $< 0,1$. Отметим, что процесс протонирования индикатора обычно сопровождается его таутомерными превращениями, поэтому $\text{p}K_{\text{HInd}}^0$ отвечает сумме всех процессов и ее правильнее называть константой индикатора. Каждый индикатор изменяет окраску только в определенной (неширокой, до 2–3 единиц) области рН, называемой интервалом перехода (изменения) окраски (табл. 2). Поэтому для определения рН в широком интервале нужно иметь набор индикаторов. На практике часто используют условную константу индикатора $\text{p}K'_{\text{HInd}}$, которую определяют при заданной ионной силе раствора. Этот прием позволяет обойти незнание коэффициентов активности всех частиц индикатора.

Преимущества спектрофотометрического способа состоят в отсутствии электрода сравнения и проблем с

Таблица 2. Набор кислотно-основных индикаторов для определения рН [3]

Индикатор	Интервал изменения окраски, рН	Изменение окраски
Крезоловый красный	0,2–1,8	Красная – желтая
Тимоловый синий	1,2–2,8	"
Бромфеноловый синий	3,0–4,6	Желтая – синяя
Метилловый красный	4,4–6,0	Красная – желтая
Бромкрезоловый пурпурный	5,2–6,8	Желтая – пурпурная
Феноловый красный	6,8–8,4	Желтая – синяя
Крезоловый пурпурный	7,6–9,2	Желтая – пурпурная
Тимоловый синий	8,0–9,6	Желтая – синяя
Толиловый красный	10,0–11,6	Красная – желтая
Ацилсиний	12,0–13,6	Красная – синяя

диффузионным потенциалом, в отсутствии гальванических развязок, его невосприимчивости к электромагнитным помехам. Несмотря на привлекательность применения индикаторов, определение pH с их помощью нередко оказывается менее точным, чем потенциометрическое со стеклянным электродом. Во-первых, нужно знать константу индикатора. Но она находится из спектрофотометрических измерений зависимости поглощения A от pH, когда погрешности определения pH автоматически входят и в рассчитываемые из спектрофотометрических измерений значения pK_a и pH. Кроме того, сам индикатор – это кислота или основание. Если испытуемый раствор обладает слабыми буферными свойствами или концентрация индикатора велика, то добавка индикатора исказит исходное значение pH раствора.

При спектрофотометрическом определении pH, в экспериментальном отношении более простом, чем потенциометрия, существуют специфические источники погрешностей: солевая ошибка (вследствие изменения коэффициентов активности или взаимодействия катионов солей с индикаторами); белковая ошибка, обусловленная взаимодействием протонированных аминокрупп протеинов с индикаторами и, следовательно, искажением индикаторного отношения; влияние температуры на окраску индикаторов (явление термохромии).

Сходные пояснения могут быть распространены и на определение pH с флуориметрическими индикаторами, основанное на измерении изменения интенсивности флуоресценции протонированной и депротонированной форм такого индикатора.

ОПТИЧЕСКИЕ pH-СЕНСОРЫ (ОПТРОДЫ)

Новое развитие спектрофотометрическое и флуориметрическое определение pH получили в оптических сенсорах – оптродах [6]. Это миниатюрные устройства, представляющие собой элемент волоконной оптики – световод, имеющий очень малый диаметр (до десятков микрон), изготовленный из диоксида кремния или резе органических прозрачных в оптической части спектра полимеров, например полистирола, целлюлозы и ее эфиров. На торце световода закреплен индикатор, а в качестве источника излучения используют лазер. Важно, чтобы индикатор абсолютно надежно удерживался матрицей. Этому добиваются используя ковалентную связь между молекулой индикатора и матрицей (рис. 3, а); закрепленный таким образом индикатор называют иммобилизованным. Оптроды позволяют измерять pH в труднодоступных местах вследствие миниатюрности собственно датчика. Основная трудность – изготовление оптродов с воспроизводимыми свойствами и деградация иммобилизованного индикатора в течение времени. Говорят, однако, что дешевизна самого

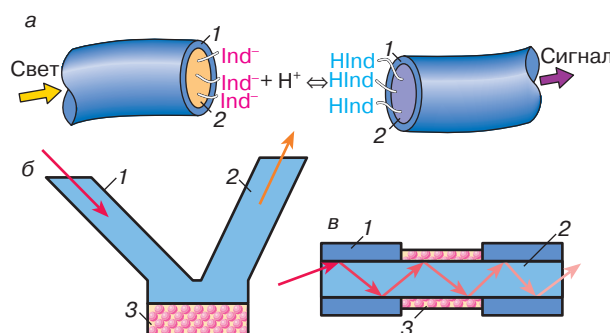


Рис. 3. Схема устройства оптических сенсоров – pH-оптродов: а – с ковалентно иммобилизованным на торце световода индикатором (регистрация поглощения): 1 – внешняя оболочка световода (обкладка), 2 – внутренняя оболочка, сердцевина; б – сенсор с регистрацией спектра отражения: 1 – обкладка световода, 2 – сердцевина световода, 3 – индикатор, иммобилизованный к отражающей матрице; в – сенсор с регистрацией эванесцентного поглощения, когда луч света, распространяясь вдоль световода за счет полного внутреннего отражения, частично заходит в обкладку световода: 1 – обкладка световода, 2 – сердцевина световода, 3 – индикатор, иммобилизованный к сердцевине световода. Аналитический сигнал возникает вследствие очень малого проникновения падающего светового луча в слой иммобилизованного индикатора при полном внутреннем отражении его от обкладки световода

датчика окупает его недостатки. В оптических сенсорах сигнал может быть зарегистрирован и как спектр отражения или флуоресценции (рис. 3, б). Основная область применения pH-оптродов – определение pH в плазме клетки, других биологических объектах, часто в режиме *in vivo*, известно применение их и в экологическом мониторинге природных вод.

ИНДИКАТОРНЫЕ БУМАГИ И ТЕСТ-ПОЛОСКИ

Простейшее средство для быстрой оценки pH – знакомые всем индикаторные бумаги, пропитанные раствором подходящего индикатора. Общеизвестна универсальная индикаторная бумага, при изготовлении которой используют смесь нескольких разноокрашенных индикаторов. Это позволяет получить шкалу непрерывных окрасок во всем интервале pH – от красной в сильнокислой среде до синей в сильнощелочной; нейтральной среде отвечает желто-зеленая окраска. Недостатки таких простейших средств очевидны – индикатор легко вымывается с подложки, точность такого визуального измерения ~1 ед. pH. Индикаторные тест-полоски, выпускаемые различными фирмами, отличаются тем, что на них нанесены цветные штрихи, содержащие различные индикаторы, иммобилизованные к

материалу подложки. Информацию о pH дает определенное изменение окраски цветных полосок: получается своеобразный цветной штрих-код, отвечающий определенному значению pH. Выпускаются наборы таких индикаторных pH-полосок на определенные значения pH, здесь погрешности определения pH уже меньше, до десятых долей.

ШКАЛА pH В НЕВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Возможно применение шкалы pH и к неводным растворам, что позволяет оценивать pH(S) в неводных и смешанных водно-органических растворах (S – растворитель). Это важно для аналитической, физической и органической химии. Практические результаты удобнее получать потенциометрическим методом относительно привычной шкалы pH в воде. Однако интерпретировать результаты этих измерений в неводных растворах сложнее, поскольку энергии гидратации (вода) и сольватации (растворитель) для ионов водорода различны [7]. Поэтому, например, очень разбавленные растворы соляной кислоты в метаноле, этаноле, пропиленкарбонате и ацетонитриле являются более кислыми, чем в воде. В других растворителях, обладающих большей основностью, эти растворы будут менее кислыми. Таким образом, можно говорить о сдвиге шкал кислотности в этих растворителях по отношению к шкале кислотности в воде. Величина этого сдвига составляет (в логарифмических единицах) [6]:

Метанол	–1,84
Этанол	–1,94
Пропиленкарбонат	–8,8
Ацетонитрил	–8,13
Ацетон	0,52
Диметилформамид	3,2
Диметилсульфоксид	3,4
Гексаметиленфосфотриамид	7,2

Величину pH(S) можно приближенно измерить потенциометрическим способом, собрав стандартную электрохимическую цепь. Поскольку неизбежен контакт между электродом сравнения, заполненным водным раствором KCl, и исследуемым неводным раствором, необходимо ввести поправку в показания прибора pH(W) на потенциал жидкостного соединения, который не зависит от величины pH (например, для этанола –0,071 В, для метанола –0,035 В [7]). На рис. 4 в ка-

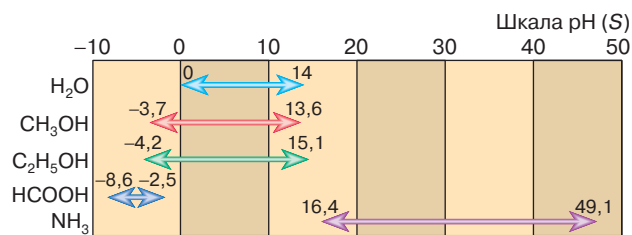


Рис. 4. Шкалы pH(S) в различных растворителях

честве примера показаны протяженность и положение шкал pH в различных протолитических растворителях.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Номенклатурные правила ИЮПАК по химии. М.: ВНИИТИ, 1979. Т. 1, п/т. 2: Рекомендации по терминологии и обозначениям аналитической химии. 660 с.
2. Антонов В.Ф. Мембранный транспорт // Соросовский Образовательный Журнал. 1997. № 6. С. 14–20.
3. Бейтс Р. Определение pH: Теория и практика. Л.: Химия, 1972. 398 с.
4. Шульц М.М. Стекланный электрод: Теория и применение // Соросовский Образовательный Журнал. 1998. № 1. С. 33–39.
5. Подлепецкий Б.И., Фоменко С.В., Шальнов А.В. Исследование микроэлектродных первичных преобразователей концентрации ионов водорода. Препр. МИФИ. М., 1986.
6. Будников Г.К. Что такое химические сенсоры? // Соросовский Образовательный Журнал. 1998. № 3. С. 72–76.
7. Marcus Y. Single Ion Gibbs Free Energies of Transfer from Water to Organic and Mixed Solvents // Rev. Anal. Chem. 1980. Vol. 5, № 1/2. P. 53–137.

Рецензент статьи Б.С. Бокштейн

* * *

Владимир Витальевич Кузнецов, доктор химических наук, профессор, декан отдела бакалавриата и магистратуры Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева, действительный член Международной академии наук высшей школы. Область научных интересов – проточно-инжекционный анализ, мембранные оптические сенсоры, внешнесферные ассоциаты, хемометрика, химико-аналитическое образование. Автор свыше 200 научных публикаций, соавтор монографии и двух учебников по аналитической химии.