

Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу

Інститут інформаційних технологій

Кафедра інформаційно-вимірювальних технологій

Романюк Юрій Володимирович

(прізвище, ім'я, по батькові)

УДК 662.767.3

(індекс)

МАГІСТЕРСЬКА РОБОТА

Розроблення потенціометричного перетворювача для вимірювання

концентрації іонів водню у розчинах

(назва роботи)

Метрологія і вимірювальна техніка

(назва освітньої програми)

175 Інформаційно-вимірювальні технології

(шифр і назва спеціальності)

Ю. В. Романюк

(підпис, ініціали та прізвище здобувача освітнього ступеня)

Науковий керівник

Барна Ольга Борисівна, к.т.н., доцент кафедри

(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

Допущено до захисту

Завідувач кафедри

О.Є. Середюк.

(посада) (підпис) (дата) (ініціали та прізвище)

Рецензент

(посада) (підпис) (дата) (ініціали та прізвище)

Робота містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

Івано-Франківськ

2024

Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу

(повне найменування закладу вищої освіти)

Інститут _____ інформаційних технологій _____

Кафедра інформаційно-вимірювальних технологій _____

Освітній рівень магістр _____

Спеціальність 175 інформаційно-вимірювальні технології _____

(шифр і назва)

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри ІВТ

Середюк О.Є.

« _____ » _____ 20__ року

**З А В Д А Н Н Я
НА МАГІСТЕРСЬКУ РОБОТУ СТУДЕНТОВІ**

Романюку Юрію Володимировичу

(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема роботи Розроблення потенціометричного перетворювача для вимірювання концентрації іонів водню у розчинах

керівник роботи Барна Ольга Борисівна, к.т.н., доцент кафедри

(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом закладу вищої освіти від "03" грудня 2024 року № 787/7

2. Строк подання студентом роботи 13 грудня 2024 року

3. Вихідні дані до роботи діапазон вимірювання рН – від -1 до 14; окислювально-відновний потенціал – від -0 до 1999; температура середовища – від -10 до 100°C; напруга автономних джерел живлення – від 5,4 до 9 В; Державна фармакопея України

4. Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити)

1. Аналіз існуючих методів і засобів для потенціометричних вимірювань активності іонів водню в розчинах 2. Розроблення потенціометричного перетворювача приладу для вимірювання активності іонів водню 3. Метрологічний аналіз методу потенціометричного титрування та оцінювання невизначеності

5. Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових креслень) _____

МР.МТТм-51.00.00.001 – Структурна схема рН-метра;

МР.МТТм-51.00.00.002 – Чутливий елемент перетворювача ;

МР.МТТм-51.00.00.003 – Електроди порівняння;

МР.МТТм-51.00.00.004 – Електрод скляний комбінований;

МР.МТТм-51.00.00.005 – Оцінювання розширеної невизначеності результатів аналізу методами титрування.

6. Консультанти розділів роботи

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
Нормо-контроль	Біліщук В.Б., доцент		

7. Дата видачі завдання 15.10.2024р.

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів магістерської роботи	Термін виконання етапів роботи	Примітка
1.	Аналіз існуючих методів і засобів для потенціометричних вимірювань	15.10.-1.11.2024р.	
2.	Розроблення потенціометричного перетворювача	02.11.-19.11.2024р.	
3.	Метрологічний аналіз методу потенціометричного титрування та оцінювання невизначеності	20.11 – 28.11.2024р.	
4.	Висновки по роботі	29.11-30.11.2024р.	
5.	Оформлення пояснювальної записки та графічної частини	01.12.-13.12.2024р.	

Студент _____
(підпис)

Романюк Ю.В.
(прізвище та ініціали)

Керівник роботи _____
(підпис)

Барна О.Б.
(прізвище та ініціали)

РЕФЕРАТ

Магістерська робота: " Розроблення потенціометричного перетворювача для вимірювання концентрації іонів водню у розчинах". Романюк Ю.В., ІФНТУНГ, 2024, 89 с., 23 рис., 7 табл., 5 аркушів графічного матеріалу, 44 джерела.

Метою роботи є розроблення потенціометричного перетворювача для вимірювання активності іонів водню і окислювально-відновного потенціалу.

Для вирішення цієї задачі було розглянуто існуючі засоби визначення кислотності, засновані на потенціометричному методі, розроблено структурну схему Рн-метра та розраховано основні параметри потенціометричного перетворювача, запропоновано конструкцію приладу і компоновку елементів усередині корпусу, здійснено метрологічний аналіз методу потенціометричного титрування та оцінювання невизначеності за покроковою методикою.

Запропонований підхід було реалізовано на прикладі оцінювання відносної стандартної невизначеності результатів аналізу при потенціометричному титруванні за різницею об'єму між двома стрибка потенціалу

КИСЛОТНІСТЬ, ВОДНЕВИЙ ПОКАЗНИК, АКТИВНІСТЬ ІОНІВ ВОДНЮ, ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНИЙ ПЕРЕТВОРЮВАЧ, ЕЛЕКТРОД, ТИТРУВАННЯ, ПОХИБКА, НЕВИЗНАЧЕНІСТЬ, БЮДЖЕТ НЕВИЗНАЧЕНОСТІ

ABSTRACT

Master's work: " Development of a potentiometric converter to measure the concentration of hydrogen ions in solutions". Romanyk., IFNTUNG, 2024, 89 pp., 23 figures, 7 tables, 5 sheets of graphic material, 44 sources.

The purpose of this work is to develop a potentiometric transducer for measuring the hydrogen ions activity and redox potential of solutions.

To solve this problem, the existing means of acidity determination based on the potentiometric method were considered, the structural diagram of the Rn-meter was developed and the basic parameters of the potentiometric converter were calculated, the design of the device and the layout of the elements inside the body were performed, the metrological analysis of the potentiometric titration method was performed.

ACIDITY, HYDRAULIC INDICATOR, ACTIVITY OF HYDROGEN IONS, POTENTIOMETRIC CONVERTER, ELECTRODE, TITRATION, ERROR, UNCERTAINTY, UNDEFINED BUDGET

ЗМІСТ

ВСТУП.....	7
1 АНАЛІЗ ІСНУЮЧИХ МЕТОДІВ І ЗАСОБІВ ДЛЯ ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНИХ ВИМІРЮВАНЬ АКТИВНОСТІ ІОНІВ ВОДНЮ В РОЗЧИНАХ	11
1.1 Поняття кислотності. Водневий показник рН.....	11
1.2 Методи визначення концентрації водневих іонів	15
1.2.1 Індикаторний метод.....	15
1.2.2 Інструментальні методи.....	17
1.2.3 Потенціометричний метод	19
1.2.4 Потенціометричне титрування.....	22
1.3. Огляд сучасних приладів з вимірювання активності іонів водню – рН-метрів.....	26
2 РОЗРОБЛЕННЯ ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНОГО ПЕРЕТВОРЮВАЧА ПРИЛАДУ ДЛЯ ВИМІРЮВАННЯ АКТИВНОСТІ ІОНІВ ВОДНЮ.....	31
2.1. Призначення і технічні характеристики приладу.....	31
2.2 Опис приладу і принцип його роботи.....	33
2.3. Розрахунок трансформатора	38
2.4 Опис і технічні характеристики електродів приладу.....	41
2.5 Розрахунок потенціометричного перетворювача.....	43
3 МЕТРОЛОГІЧНИЙ АНАЛІЗ МЕТОДУ ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНОГО ТИТРУВАННЯ ТА ОЦІНЮВАННЯ НЕВИЗНАЧЕНОСТІ.....	48
3.1 Потенціометричне титрування і обробка результатів.....	48
3.2 Аналіз похибок рН-метрів та способів їх компенсації.....	53
3.3 Оцінка невизначеності методик титрування субстанцій із використанням покрокового підходу.....	59

3.3.1 Загальні вимоги до невизначеності методик кількісного визначення.....	59
3.3.2 Алгоритм оцінки невизначеності вимірювання.....	61
3.3.3 Ідентифікація та способи оцінки складових невизначеності.....	64
3.3.4 Розрахунок сумарної стандартної невизначеності.....	72
ВИСНОВКИ.....	84
ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ НА ДЖЕРЕЛА.....	85

ВСТУП

Актуальність теми. Визначення концентрації водневих іонів (кислотності) й окислювально-відновного потенціалу розчинів має дуже велике значення в різних галузях хімії, технології, ґрунтознавства, геології, біохімії, медицини та інших наук. Утворення і розчинення більшої частини осадів, як, наприклад, гідроксидів, сульфатів, карбонатів, фосфатів залежить від концентрації водневих іонів. Багато процесів окиснення і відновлення як неорганічних, так і органічних речовин (в т. ч. біохімічні процеси) змінюють свій напрям на протилежний в залежності від зміни кислотності або лужності середовища. У виробництві соди та мінеральних солей, флотаційному збагаченні руд, в харчовій промисловості, виробництві шкір, фарбуванні тканин і в безлічі інших випадків для правильної науково-обґрунтованої постановки технологічного процесу, необхідно враховувати вплив концентрації водневих іонів і вміти її визначити.

Сучасна аналітична хімія відчуває сильний вплив експериментальної фізики і фізичної хімії. Прогрес цих наук, надзвичайна різноманітність і точність цих методів вивчення матерії в значній мірі визначають напрямок розвитку аналітичної хімії. Цей процес почався давно, і в результаті фізичні і фізико-хімічні методи, які називають ще інструментальними, виділилися в окремий розділ аналітичної хімії.

Виконання кількісних визначень ваговим і об'ємними (хімічними) методами іноді пов'язані з певними труднощами, головними з яких є:

- а) необхідність використання значних кількостей речовини для аналізу;
- б) необхідність попереднього виділення компонента, що аналізується, із зразка; складних об'єктів;
- в) відносно невелика чутливість, яка обмежує застосування класичних методів для аналізу малих кількостей елементів чи сполук;
- г) великі затрати часу і праці (особливо у гравіметрії) на проведення повного аналізу.

Більшість інструментальних методів позбавлені усіх або принаймні частини названих недоліків. Вони визначаються підвищеною у порівнянні з класичними методами чутливістю і вибірковістю. Тому для аналізу у цих випадках потрібна, як правило, незначна кількість матеріалу, а вміст визначаємого елемента у зразку може бути надзвичайно малою.

При виконанні аналізу фізико-хімічними або фізичними методами в багатьох випадках відповідає необхідність відділення аналізуємих компонентів від інших складових зразка, часто для проведення аналізу витрачається усього кілька хвилин.

Таким чином, інструментальні методи аналізу вирізняються швидкістю, вибірковістю, чутливістю.

З особливостей інструментальних методів аналізу логічно впливають сфери їх застосування. По-перше, вони незамінні при аналізі мікрокількостей речовин, тобто в тих випадках, коли вміст останніх виражається сотими і меншими, аж до 10^{-9} – 10^{-10} , частинами відсотка. В цих випадках хімічний аналіз дає великі похибки, або ж взагалі нечутливий. Одержання ж аналітичних концентратів не завжди можливі. По-друге, немає альтернативи інструментальним методам у тих випадках аналізу, коли вміст визначаємого компоненту і великий, проте сама проба матеріалу незначна. По-третє, ці методи корисні при необхідності швидкого аналізу продуктів і проміжних речовин безперервних виробництв (металургія, нафтохімія, біотехнологія тощо). В цих випадках експрес-аналіз дозволяє за результатами його зробити корекцію параметрів технологічного процесу.

Однак, підкреслимо, що широке застосування інструментальних методів у жодному разі не знижує ролі класичної аналітичної хімії. По-перше, вона є підґрунтям більшості фізико-хімічних методів.

У сьогоденній практиці кондуктометричне або потенціометричне титрування знаходять все більш широке застосування у різних галузях. Одне з пояснень цього факту криється у тому, що інструментальні методи аналізу, на відміну від хімічних, легше піддаються автоматизації, комп'ютеризації і

здійсненню зворотного зв'язку, тобто авторегулювання технологічного процесу. Отже розвиток інструментальних методів залишається актуальним, що підтверджує доцільність проведення даної роботи з розроблення потенціометричного перетворювача для Рн-метра.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Результати досліджень, які відображені у магістерській роботі, виконано автором відповідно до плану навчання на кафедрі інформаційно-вимірювальних технологій Івано-Франківського національного технічного університету нафти і газу. Ця робота виконана за безпосередньою участю автора як виконавця окремих розділів.

Мета роботи полягає у розробці потенціометричного перетворювача для вимірювання активності іонів водню і окислювально-відновного потенціалу розчинів.

Задачі дослідження. На основі проведеного аналізу методів й існуючих засобів якісного і кількісного аналізу, заснованих на вимірюванні потенціалів, що виникають між досліджуванним розчином і зануреним у нього електродом, дослідити основні схемо технічні рішення, котрі покладено в основу розроблених сучасних засобів інструментального контролю із застосуванням потенціометричного перетворювача.

Для вирішення мети та задачі дослідження у магістерській роботі слід сформулювати наступні завдання:

- проаналізувати існуючі засоби визначення кислотності, засновані на потенціометричному методі;
- розробити структурну схему Рн-метра та розрахувати основні параметри потенціометричного перетворювача;
- розглянути основи метрологічного забезпечення засобів вимірювання активності іонів водню;
- проаналізувати похибки потенціометричного методу аналізу розчинів та засобів на його основі.

Об'єктом дослідження є процес вимірювання активності іонів водню за допомогою засобів, заснованих на потенціометричному титруванні.

Предметом дослідження є результати проведення хімічного аналізу розчинів за допомогою рН-метра, робота якого заснована на потенціометричному методі.

Методи дослідження: теоретичні та аналітичні дослідження методів, засобів та нормативної бази вимірювання кислотності розчинів, теорія вимірювань, дослідження схемотехнічних рішень, методи математичної статистики і теорії ймовірності.

Наукова новизна та практичне значення роботи полягає у проведеному аналізі існуючих методів і засобів вимірювання активності іонів водню і окислювально-відновного потенціалу розчинів і визначенні основних вимог до засобів такого виду вимірювань та у тому, що запропоновані схемотехнічні рішення можна використовувати при проектуванні засобів хімічного інструментального аналізу; також результати роботи можуть бути використані у начальному процесі на кафедрі інформаціо-вимірювальних технологій ІФНТУНГ.

1 АНАЛІЗ ІСНУЮЧИХ МЕТОДІВ І ЗАСОБІВ ДЛЯ ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНИХ ВИМІРЮВАНЬ АКТИВНОСТІ ІОНІВ ВОДНЮ В РОЗЧИНАХ

1.1 Поняття кислотності. Водневий показник рН

Кислотність (лат. *aciditas*) — характеристика активності іонів водню в розчинах і рідинах.

У медицині кислотність біологічних рідин (крові, сечі, шлункового соку та інших) є важливим параметром стану здоров'я пацієнта. В гастроентерології, для правильного діагностування цілого ряду захворювань, наприклад, стравоходу і шлунку, одномиттєва або навіть середня величина кислотності не є значущою. Найчастіше важливе розуміння динаміки зміни кислотності протягом доби (нічна кислотність нерідко відрізняється від денної) в декількох зонах органу. Іноді важливо знати зміна кислотності, як реакцію на певні подразники і стимулятори[1].

У розчинах неорганічні речовини: солі, кислоти і луги розділяються на іони, з яких вони складаються. При цьому іони водню H^+ є носіями кислотних властивостей, а іони OH^- — носіями лужних властивостей. У сильно розведених розчинах кислотні та лужні властивості залежать від концентрацій іонів H^+ і OH^- . У звичайних розчинах кислотні та лужні властивості залежать від активності іонів a_H та a_{OH} , тобто від тих же концентрацій, але з поправкою на коефіцієнт активності γ , який визначається експериментально. Для водних розчинів діє рівняння рівноваги[2]:

$$a_H \times a_{OH} = K_w, \quad (1.1)$$

де K_w — константа, іонний добуток води ($K_w = 10^{-14}$ при температурі води $22^\circ C$). З цього рівняння випливає, що активність іонів водню H^+ і активність іонів OH^- пов'язані між собою. Датським біохіміком Л. Серенсенем у 1909 році був запропонований водневий показник рН, що дорівнює за

визначенням десятковому логарифму активності водневих іонів, взятому з мінусом [3,5]

$$pH = - \lg (a_H). \quad (1.2)$$

Виходячи з того, що в нейтральному середовищі $a_H = a_{OH}$ і з виконання рівності для чистої води при 22 °С: $a_H \times a_{OH} = K_w = (10^{-14})$, отримуємо, що кислотність чистої води при 22 °С (тобто нейтральна кислотність) = 7 од. рН.

Розчини й рідини відносно їх кислотності вважаються:

- нейтральними при рН = 7;
- кислими при рН < 7;
- лужними при рН > 7.

У таблиці 1.1 наведено значення кислотності деяких поширених продуктів і чистої води при різних температурах.

Таблиця 1.1 - Значення кислотності деяких поширених продуктів і чистої води при різних температурах

Продукт/речовина	Кислотність, од. Рн
Лимонний сік	2,1
Вино	3,5
Томатний сік	4,1
Апельсиновий сік	4,2
Чорна кава	5,0
Чиста вода при 100 °С	6,13
Чиста вода при 50 °С	6,63
Свіже молоко	6,68
Чиста вода при 22 °С	7,0
Чиста вода при 0° С	7,48

Кислотність і травні ферменти. Дуже багато процесів в організмі неможливі без участі спеціальних білків - ферментів, які каталізують хімічні реакції в організмі, не піддаючись при цьому хімічним перетворенням.

Травний процес не можливий без участі різноманітних травних ферментів, що розщеплюють різні органічні молекули їжі і діючих тільки у вузькому діапазоні кислотності (своєму для кожного ферменту). Найважливіші протеолітичні ферменти (розщеплюють білки їжі) шлункового соку: пепсин, гастроксин і хімозин (ренін) продукуються в неактивній формі - у вигляді проферментів і пізніше активуються соляною кислотою шлункового соку. Пепсин найбільш активний у сильно кислому середовищі, з рН від 1 до 2, гастроксин має максимум активності при рН 3,0-3,5, хімозин, що розщеплює білки молока до нерозчинного білка казеїну, має максимум активності при рН від 3,0 до 3,5 [4].

Знижена або підвищена кислотність по відношенню до норми у шлунку або дванадцятипалої кишці призводить до істотного зниження активності тих чи інших ферментів або, навіть, їх виключенню з травного процесу, і, як наслідок, до проблем з травленням.

Кислотність слини і порожнини рота. Кислотність слини залежить від швидкості слиновиділення. Зазвичай кислотність змішаної слини людини дорівнює 6,8-7,4 рН, але при великій швидкості слиновиділення досягає 7,8 рН. Кислотність слини привушних залоз дорівнює 5,81 рН, підщелепних – 6,39 рН.

Кислі ферменти, що досягають порожнини рота, відіграють провідну роль у виникненні патології порожнини рота. В результаті попадання соляної кислоти відбувається зниження кислотності змішаної слини нижче 7,0 рН. Слина, яка в нормі, збагачена кальцієм, фосфатами, містить карбонати, натрій, калій, магній і володіє лужними властивостями, а при низькому рН, особливо при значних 6,2-6,0, призводить до вогнищевої демінералізації емалі зубів з появи ерозій твердих тканин зубів і утворенню в них порожнин - карієсу.

Кислотність зубного нальоту залежить від стану твердих тканин зубів. Будучи нейтральною у здорових зубів, кислотність зміщується в кислу сторону залежно від ступеня розвитку карієсу і віку. У 12-річних підлітків з

початковою стадією карієсу (предкарієсом) кислотність зубного нальоту дорівнює $6,96 \pm 0,1$ рН, а у 12-13-річних підлітків зі середнім карієсом кислотність зубного нальоту від 6,63 до 6,74 рН, у 16 -річних підлітків при поверхневому і середньому карієсі кислотність зубного нальоту дорівнює, відповідно, $6,43 \pm 0,1$ рН і $6,32 \pm 0,1$ рН.

Кислотність у стравоході. Нормальна кислотність в стравоході 6,0-7,0 рН. У стравохід, крім їжі і споживаної рідини, періодично надходить слина, що має нейтральну і слаболужну величину кислотності, а також рефлюксат, що закидається з шлунку. Найчастіше рефлюксат, що закидається з шлунку, має кислотність, відповідну кислотності шлунку. Тому на час знаходження шлункового рефлюксату в стравоході кислотність останнього збільшується, величина рН зменшується до 1,5-2. Якщо рефлюксату відносно небагато, вони вважаються фізіологічними і не позначаються на стані стравоходу. В іншому випадку можливе подразнення рефлюксатом епітелію стравоходу і розвиток хвороби

Кислотність в шлунку. Підвищена і знижена кислотність. Максимальна теоретично можлива кислотність в шлунку 0,86 рН, що відповідає кислотопродукції 160 ммоль/л. Мінімальна теоретично можлива кислотність в шлунку 8,3 рН, що відповідає кислотності насиченого розчину іонів HCO_3^- . Нормальна кислотність в просвіті тіла шлунку натщесерце 1,5-2,0 рН. Кислотність на поверхні епітеліального шару, оберненого в просвіт шлунку 1,5-2,0 рН. Нормальна кислотність в шлунку 1,3-7,4 рН.

Причиною багатьох хвороб органів травного тракту є дисбаланс процесів кислотопродукції та кислотонейтралізації. Тривала гіперсекреція соляної кислоти або недостатність кислотонейтралізації, і, як наслідок, підвищена кислотність в шлунку і / або дванадцятипалої кишці, викликає так звані кислотозалежні захворювання. В даний час до них відносять: виразку шлунку та дванадцятипалої кишки, гастроєзофагеальна рефлюксна хвороба (ГЕРХ), ерозивно-виразкові ураження шлунку та дванадцятипалої кишки на тлі прийому аспірину або не стероїдних протизапальних препаратів (НПЗП),

синдром Золлінгера-Еллісона, гастрити і гастродуоденіти з підвищеною кислотністю та інші[6].

Знижена кислотність спостерігається при антацидних або гіпоацидних гастритах або гастродуоденіті, а також при раку шлунка. Гастрит (гастродуоденіт) називається анацидним або гастритом (гастродуоденітом) із зниженою кислотністю, якщо кислотність в тілі шлунку становить приблизно 5 або більше од. рН. Причиною зниженої кислотності часто буває атрофія парієнтальних клітин у слизовій оболонці або порушення в їх функціях[6].

1.2 Методи визначення концентрації водневих іонів

1.2.1 Індикаторний метод

Для визначення значення рН розчинів широко використовують кілька методів. Водневий показник можна приблизно оцінювати за допомогою індикаторів, точно виміряти рН-метром або визначати аналітично шляхом, проведенням кислотно-основного титрування [7].

Для грубої оцінки концентрації водневих іонів широко використовуються кислотно-основні індикатори – органічні речовини-барвники, колір яких залежить від рН середовища. До найбільш відомих індикаторів належать лакмус, фенолфталеїн, метиловий оранжевий (метилоранж) та інші.

Індикатори здатні існувати в двох по-різному забарвлених формах – або в кислотній, або в основній. Зміна кольору кожного індикатора відбувається в своєму інтервалі кислотності, зазвичай становить 1-2 одиниці.

Для розширення робочого інтервалу вимірювання рН використовують так званий універсальний індикатор, який представляє собою суміш з декількох індикаторів. Універсальний індикатор послідовно змінює колір з червоного через жовтий, зелений, синій до фіолетового при переході з кислотної області в основну.

Розчинами таких сумішей – «універсальних індикаторів» зазвичай просочують смужки «індикаторного паперу», за допомогою яких можна швидко (з точністю до одиниць рН, або навіть десятих часток рН) визначити кислотність досліджуваних водних розчинів. Для більш точного визначення отриманий при нанесенні краплі розчину колір індикаторного паперу негайно порівнюють з еталонною кольоровою шкалою, вид якої представлений на рисунку 1.1 [7,8].

Індикатор – це хімічна сполука, яка дозволяє візуалізувати досягнення системою певного стану з відповідною величиною рН середовища, що виявляється у виникненні помітної ознаки (змінення забарвлення, випадіння осаду, поява люмінісценції тощо). Існує декілька груп індикаторів, кожна з яких має своє призначення. Так, для визначення рН розчину використовують здебільшого кислотно-основні індикатори – найчастіше це складні органічні кислоти чи основи, які змінюють своє забарвлення залежно від реакції середовища. Інтервал значень рН (інтервал переходу), в якому спостерігається змінення забарвлення, пов'язаний з константою диссоціації індикатору (pK) співвідношенням $pH = pK \pm 1$. Для проведення аналізу індикатор вибирають таким чином, щоб інтервал переходу кольору включав те значення рН, яке розчин має у точці еквівалентності. Зв'язок між кислотністю середовища и величиною рН зображено на рисунку 1.2.[9,10]

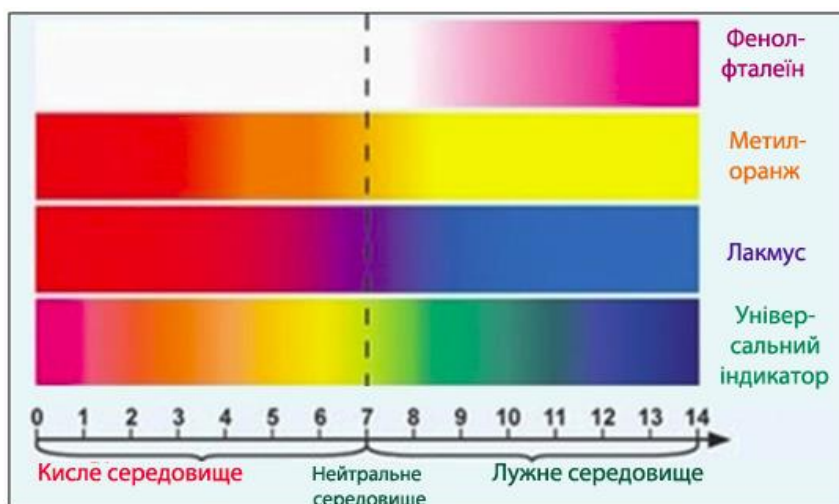


Рисунок 1.1 – Зміна забарвлення деяких індикаторів залежно від рН середовища

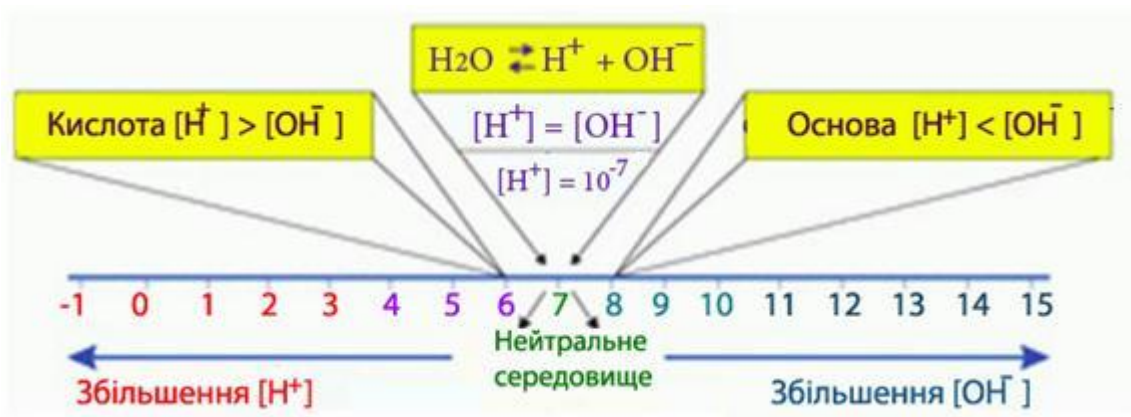


Рисунок 1.2 – Зв'язок між кислотністю середовища і величиною рН

Точне значення рН розчинів можна розрахувати або експериментально визначити за допомогою спеціальних інструментальних методів

1.2.2 Інструментальні методи

В основу класифікації інструментальних методів хімічного аналізу покладена природа вимірюваного фізичного параметра аналізованого об'єкту, величина якого є функцією кількості речовини. Відповідно до цього всі інструментальні методи розподіляють на три великі групи[2]:

- електрохімічні;
- оптичні;
- хроматографічні.

Електрохімічні методи аналізу ґрунтуються на залежності електричних параметрів (сили струму, напруги, рівноважних електродних потенціалів, електричної провідності, кількості електрики) від концентрації досліджуваної речовини в розчині.

Оптичні методи аналізу ґрунтуються на вимірюванні параметрів, що характеризують взаємодію електромагнітного випромінювання з речовинами: інтенсивність випромінювання збуджених атомів, поглинання монохроматичного випромінювання, показника заломлення світла, кута обертання площини поляризованого променя світла тощо. Всі ці параметри є функцією концентрації речовини в аналізованому об'єкті.

Хроматографічні методи – це методи розділення однорідних багатокомпонентних сумішей на окремі компоненти сорбційними методами в динамічних умовах. У цих умовах компоненти суміші розподіляються між двома фазами – рухомою і нерухомою. Розподіл компонентів ґрунтується на відмінності їх коефіцієнтів розподілу між рухомою і нерухомою фазами, що призводить до різних швидкостей перенесення цих компонентів з нерухомої фази у рухому. Після розділення суміші компоненти ідентифікують і визначають різними методами аналізу.

Електрохімічні методи класифікують в залежності від типу явищ, що заміряються в процесі аналізу. У загальному випадку розрізняють дві групи електрохімічних методів [2,11]:

1. Методи без накладення стороннього потенціалу, засновані на вимірюванні різниці потенціалів, що виникає в електрохімічній комірниці, що складається з електрода і посудини з досліджуванним розчином. Цю групу методів називають потенціометричним. У потенціометричних методах використовують залежність рівноважного потенціалу електродів від концентрації іонів, що беруть участь у електрохімічній реакції на електродах.

2. Методи з накладенням стороннього потенціалу, засновані на вимірюванні: а) електричної провідності розчинів – кондуктометрія ; б) кількості електрики, що пройшла через розчин – кулонометрія , в) залежності величини струму від прикладеної потенціалу – вольт-амперометрія ; г) часу, необхідного для проходження електрохімічної реакції – хроноелектрохімічні методи (хроновольтамперометрія, хронокондуктометрія). У методах цієї групи на електроди електрохімічної комірки накладають сторонній потенціал.

Основним елементом приладів для електрохімічного аналізу є електрохімічне середовище. У методах без накладення стороннього потенціалу воно являє собою гальванічний елемент, у якому внаслідок протікання хімічних окислювально-відновних реакцій виникає електричний струм. У клітинці типу гальванічного елемента в контакті з аналізованим

розчином знаходяться два електроди – індикаторний електрод, потенціал якого залежить від концентрації речовини, і електрод з постійним потенціалом – електрод порівняння, щодо якого вимірюють потенціал індикаторного електрода [11].

Вимірювання різниці потенціалів роблять спеціальними приладами-потенціометрами.

1.2.3 Потенціометричний метод

Потенціометричний метод, який встановлює зв'язок між електродним потенціалом та активною концентрацією іонів у розчині, призначено для вибіркового вимірювання активної концентрації певних іонів. Найширше потенціометричний метод застосовують для вимірювань активної концентрації іонів водню. Потенціометричний метод вимірювання рН заснований на вимірюванні електричного потенціалу при розміщенні спеціальної електродної системи в розчин, що аналізується. ЕРС електродної системи пов'язана з активністю іонів води в розчині та температурою [12].

Метод побудований на вимірюванні концентрації іонів з використанням двох електродів, потенціал одного з яких відомий. Електрод з постійним потенціалом називається допоміжним, другий з змінним потенціалом – вимірювальним. При сполученні зовнішнім зв'язком індикаторного (вимірювального) та допоміжного електродів (рис. 1.3) занурених в контрольований розчин, утворюється гальванічний елемент, який в подальшому називатимемо вимірювальним елементом для потенціометричних вимірювань [12].

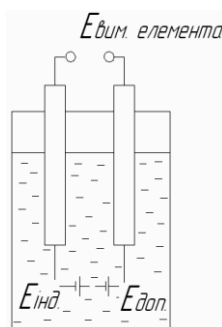


Рисунок 1.3 – Вимірювальний та допоміжний електроди

ЕРС вимірювального елемента рівна алгебраїчній сумі потенціалів індикаторного та допоміжного електродів [12]:

$$E_{ec} = E_{ind} + E_{don} \quad (1.3)$$

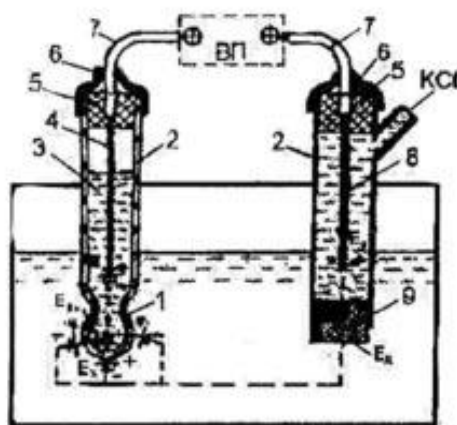
При сталому потенціалі допоміжного електрода ЕРС вимірювального елемента визначається як

$$E_{e.e} = E_0' + \frac{R_2 \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln a \quad , \quad (1.4)$$

де $E_0' = E_0 + E_{don}$; T – температура, K° ; n – число молекул розчину.

Якщо відомий нормальний потенціал індикаторного електрода E_0 та потенціал допоміжного E_{don} , то вираз (1.4) однозначно визначає величину активності іонів. На відміну від потенціалу індикаторних електродів, потенціал допоміжного повинен залишатись незмінним при коливанні активності концентрації іонів у всьому діапазоні вимірювання.

Електродна система (рис. 1.4) складається з двох електродів: вимірювального, потенціал якого залежить від активності (концентрації) іонів гідрогену в розчині, і порівняльного (допоміжного), потенціал якого під час вимірювання залишається сталим і занурюється він у насичений розчин хлористого калію [2,7].



1 – мембрана ; 2 – корпус; 3 – розчин соляної кислоти; 4 – контактний електрод; 5 – пробка; 6 – гумовий ковпачок; 7 – кабельний наконечник; 8 – контактний срібний електрод; 9 – пориста перегородка

Рисунок 1.4 – Електродна система рН-метра

Найчастіше рН розчинів вимірюється електродами, виготовленими з спеціального скла з домішками одновалентних металів: літію, калію, натрію. Скляні електроди малоінерційні, мають стабільні характеристики. Корпус 2 каліброваної трубки виготовлено із спеціального скла. Мембрана 1 може мати будь-яку форму – кулі, конусу, площини. Внутрішня частина електрода заповнена нормальним розчином соляної кислоти 3 з невеликою кількістю кристалів хлористого срібла. У розчині кислоти розміщений контактний електрод 4, який через пробку 5 і гумовий ковпачок 6 кабельним наконечником 7 підключається до вимірювального приладу ВП. Порівняльним електродом може бути хлористо-срібний або ж каломельний електрод. Внутрішня частина хлористо-срібного електрода заповнена насиченим розчином хлористого калію. Контактний срібний електрод 8, покритий малорозчинною сіллю хлористого срібла, заведений у розчин, а другий його кінець через пробку 5 і гумовий ковпачок 6 кабельним наконечником 7 підведений до вимірювального приладу ВП. Контакт вимірюваного розчину з розчином хлористого калію відбувається через пористу перегородку 9 [2,7].

Взаємодія розчину з скляною поверхнею призводить до виникнення різниці потенціалів E_x , зумовленої активністю іонів водню в розчині [7,11]:

$$E_x = E_o + (2,3 \cdot RT/F) \lg a_H, \quad (1.5)$$

де E_o – нормальний потенціал; R – універсальна газова стала; T – температура; F – число Фарадея; a – активність водневих іонів у розчині.

Таким чином, вимірюючи потенціал скляного електрода можна знайти рН розчину. Загальна ЕРС комірки дорівнює алгебраїчній сумі контактних ЕРС [7,11]:

$$\sum E = E_k + E_{вк} + E_x + E_{\delta} + E_n \quad (1.6)$$

де E_k – контактна ЕРС між електродом і розчином соляної кислоти; $E_{вк}$ – контактна ЕРС внутрішньої поверхні скляного електрода; E_d – дифузійний потенціал на межі контрольованого розчину і розчину КСІ; E_x – контактна ЕРС між скляним електродом і контрольованим розчином; E_n – різниця потенціалів на межі срібний електрод – розчин КСІ.

Всі названі ЕРС, крім E_x , сталі, а сумарна ЕРС вимірювальної комірки пропорційна контактній ЕРС зовнішньої мембрани скляного електрода E_x . За принципом дії рН-метри поділяються на такі основні групи приладів: безпосереднього відліку, з статичною та антистатичною компенсаціями.

Метод безпосереднього відліку використовується в лабораторних рН-метрах, точність вимірювання яких становить $\pm 0,05$ рН. Компенсаційні схеми найчастіше використовуються в автоматичних рН-метрах з динамічною та статичною компенсаціями [2,8].

Промисловістю випускаються датчики заглибленого типу ДПг-4М та проточного типу ДМ-5М, із нержавіючої сталі Х1810Т з скляними електродами типів ЕСП-01-14, ЕСТК-1М та порівняльними хлористо-срібними електродами; перетворювачі типу П-201, П-205, П-210, П-215 та рН-метри типів рН-201, рН-125 тощо.

рН-метри крім прямих визначень рН, рNa, рК, рNH, рCl і інших дозволяють провести потенціометричне титрування визначуваного іона[2,3,8].

1.2.4 Потенціометричне титрування

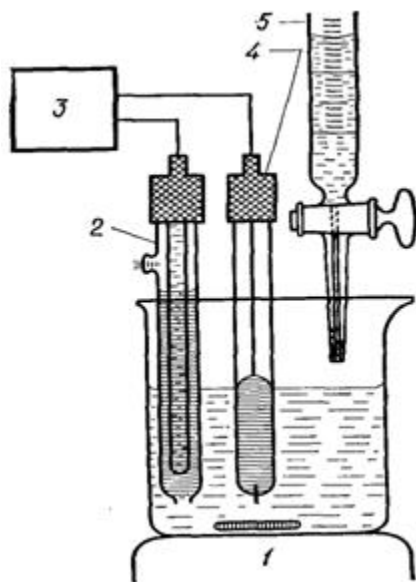
Потенціометричне титрування засновано на визначенні точки еквівалентності за результатами потенціометричних вимірювань. Поблизу точки еквівалентності відбувається різка зміна (стрибок) потенціалу індикаторного електрода. Це спостерігається, звичайно, лише тоді, коли хоча б один з учасників реакції титрування є учасником електродного процесу. Так, наприклад, титрування за методом кислотно-основної взаємодії може бути виконано зі скляним електродом, визначення хлориду - з хлорсрібним і

т.ін. Також, як і в інших титрометричних методах, реакції потенціометричного титрування повинні протікати строго стехіометрично, мати високу швидкість і йти до кінця [12].

Потенціометричне титрування буває: кислотно-основним, комплексометричним, за методом осадження, окисно-відновним та автоматичним.

Широко використовуване потенціометричне фіксування кінцевої точки по суті дає більш точні дані, ніж відповідний індикаторний метод. Воно особливо зручне при титруванні забарвлених або непрозорих розчинів і для знаходження в розчині речовин, про існування яких не припускали.

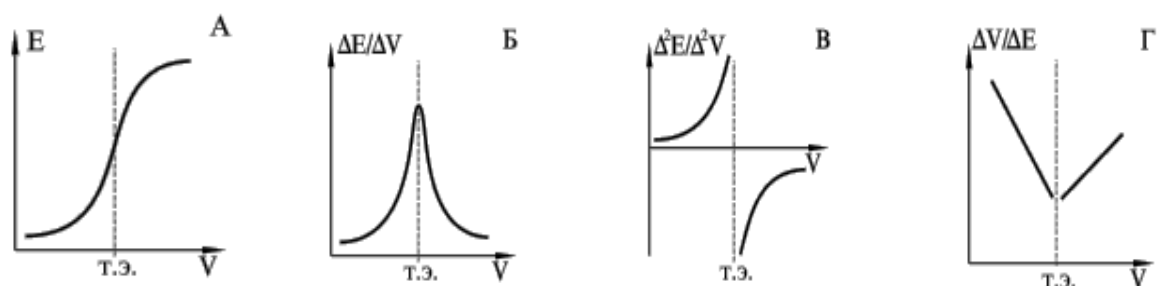
Для потенціометричного титрування збирають коло з індикаторного електроду в аналізованому розчині і електроду порівняння. В якості електродів порівняння частіше всього застосовують каломельний або хлорсрібний. [12,13]. Установку для потенціометричного титрування зображено на рис. 1.5.



- 1 – магнітна мішалка; 2 – насичений каломельний електрод;
3 – рН-метр з міліметровою шкалою; 4 – індикаторний електрод;
5 – бюретка

Рисунок 1.5 – Установка для потенціометричного титрування

Визначення кінцевої точки титрування або еквівалентності відбувається наступним чином [12].



а – звичайна крива; б – диференціальна крива; в – крива титрування за другою похідною; г – крива Грана

Рисунок 1.6 – Криві потенціометричного титрування

На рисунку 1.6, а) представлена крива титрування соляної кислоти (HCl) гідроксидом натрію (NaOH). Вона майже точно відтворює теоретичну криву титрування сильної кислоти сильною основою. Як видно, в точці еквівалентності відбувається різкий стрибок ЕРС, викликаний різкою зміною потенціалу індикаторного електрода. З цього стрибка можна визначити точку еквівалентності і потім розрахувати вміст соляної кислоти.

Для знаходження точки еквівалентності часто будують диференціальну криву в координатах $\Delta E / \Delta V - V$ (рис.1.6, б). На точку еквівалентності вказує максимум отриманої кривої, а відлік по осі абсцис, що відповідає цьому максимуму, дає об'єм титранту, витраченого на титрування до точки еквівалентності. Визначення точки еквівалентності за диференціальною кривою значно точніше, ніж з простої залежності $E - V$.

Оскільки похідна функції, що має максимум, в точці максимуму дорівнює нулю, друга похідна потенціалу за об'ємом ($\Delta^2 E / \Delta V^2$) в точці еквівалентності буде дорівнює нулю. Ця властивість також використовується для знаходження точки еквівалентності (рис. 1.6, в).

У простому і зручному методі Грана точка еквівалентності

визначається за графіком в координатах $\Delta V/\Delta E-V$. Перед точкою еквівалентності і після неї крива Грана лінійна, а сама точка еквівалентності знаходиться як точка перетину цих прямих (рис. 1.6, г). Переваги і зручності методу Грана особливо помітні при аналізі розбавлених розчинів, дозволяючи визначити точку еквівалентності з достатньою точністю внаслідок лінійності графіка [12].

Також нерідко в потенціометричному титруванні використовують його нові варіанти: некомпенсаційні методи та методи титрування під дією струму.

В некомпенсаційному методі потенціометричного титрування вимірюють не ЕРС, а струм, що виникає в гальванічному елементі. В початковий момент титрування ЕРС елемента компенсується зовнішньою ЕРС і струм в колі відсутній. В процесі титрування компенсація порушується, в колі виникає електричний струм, причому в області точки еквівалентності струм різко підвищується пропорційно стрибку ЕРС в даній області. Точку еквівалентності можна фіксувати безпосередньо за різким підвищенням струму або знайти графічно за залежністю $\Delta I/\Delta V - V$, де ΔI - приріст сили струму при додаванні в розчин ΔV титранту [5].

До некомпенсаційних методів можна віднести і потенціометричне титрування з біметалічною парою електродів. Цей метод заснований на тому, що деякі інертні метали з різною швидкістю відкликаються на зміну потенціалу системи. Цей метод заснований на тому, що деякі інертні метали з різною швидкістю відкликаються на зміну потенціалу системи. Наприклад, платина швидко реагує на зміну відношення концентрацій окисленої та відновленої форм, а вольфрам повільно. Тому, якщо занурити платиновий і вольфрамовий електроди в титрований розчин, що містить окисно-відновну систему, і виміряти різницю потенціалів між ними під час титрування, то до точки еквівалентності вона буде близька до нуля, а в точці еквівалентності різко зростає [12,13].

Швидкість деяких окисно-відновних реакцій, особливо з участю

органічних речовин, виявляється недостатньою для використання їх в титрометричних методах. В таких випадках електроди поляризують шляхом пропускання невеликого струму (10^{-5} А), що різко підвищує швидкість встановлення рівноважних потенціалів і суттєво – стрибок титрування. Титрування під дією електричного струму дозволяє проводити аналіз систем, які при відсутності струму потенціометрично не титруються. [13]

1.3. Огляд сучасних приладів з вимірювання активності іонів водню – рН-метрів

Серед сучасних рН-метрів найбільшого застосування набули наступні засоби.



Рисунок 1.7 – рН-метр РН-009 (І)

Цей рН-метр є бюджетним варіантом, але його покази рН достовірні. Якщо необхідно дізнатися рівень кислотності (рН) або жорсткість рідкої речовини, даний прилад дуже ефективний в роботі. Пристрій відмінно працює з водою різних температур - будь то вода, що використовується для наповнення акваріумів, басейнів або обігрівальних котлів. Можливе також його застосування для визначення рН рідких косметичних засобів. Корисною є також вбудована функція автоматичного відключення рН-метра, яка запускається після 10 хвилин бездіяльності приладу. При дбайливому ставленні і належному догляді за робочими елементами рН-метр прослужить

довго. Даний рН-метр, відмінно підходить для використання в домашніх умовах [13].

Технічні характеристики:

- діапазон вимірювання рН: від 0.00 до 14.00;
- вбудований сенсор для автоматичної компенсації температури (від 0 до 50 ° C);
- похибка: ± 0.1 рН.

Наступний прилад – рН-метр рН-410 зображено на рис. 1.8.



Рисунок 1.8 – рН-метр рН-410

Даний прилад призначено для вимірювання активності іонів водню (рН), окисно-відновного потенціалу (Eh) і температури в розчинах, питній воді, харчової продукції та сировині, об'єктах навколишнього середовища і виробничих систем контролю технологічних процесів. Прилад може використовуватися у виробничих (у т. ч. м'ясо-молочної та хлібопекарської промисловості), клініко-діагностичних, судово-медичних, науково-дослідних лабораторіях; стаціонарних і пересувних, у тому числі польових [13].

Технічні характеристики:

- діапазон вимірювання рН: від 0 до 14;
- діапазон вимірювання ЕРС: від -1999 до +1999 мВ;
- діапазон вимірювання температури: від -10 до +100 °С;

– границя основної абсолютної похибки:

вимірювання рН - 0,01 од.;

вимірювання ЕРС - ± 1 мВ;

вимірювання температури - ± 2 °С.

Серед приладів нового покоління слід представити рН-метр рН-420, який зображено на рис.1.9.



Рисунок 1.9 – рН-метр рН-420

Прилад рН-420 – це нове покоління професійних рН-метрів, які є продовженням серії рН-410 з новими функціональними можливостями, які ще недавно могли мати тільки дорогі стаціонарні прилади потужних закордонних виробників. Застосування сучасних технологій дозволило значно знизити вартість приладу і поліпшити технічні, експлуатаційні та метрологічні характеристики. Прилад не має вітчизняних аналогів як за технічними можливостями, так і по співвідношенню ціна / якість. Легкість, простота, надійність і зручність в експлуатації дозволяють швидко і якісно проводити вимірювання активності іонів водню (рН), окисно-відновного потенціалу (Еh) і температури в розчинах, питній воді, харчової продукції та сировині, об'єктах навколишнього середовища і виробничих систем контролю технологічних процесів.

Прилад рН-420 може використовуватися у виробничих, клініко-діагностичних, судово-медичних, науково-дослідних лабораторіях; стаціонарних і пересувних, у тому числі польових, органах контролю, інспекцій та нагляду [13].

Технічні характеристики:

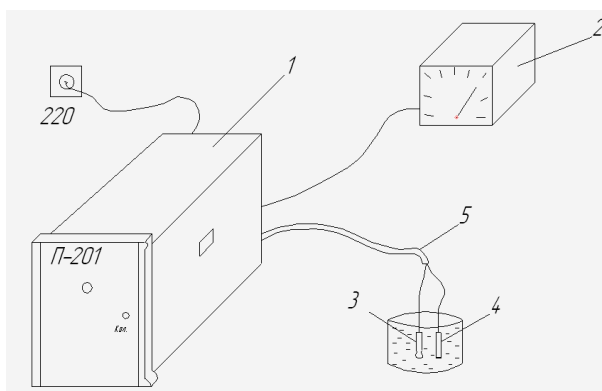
- діапазон вимірювання рН: від -0,5 до 14;
- діапазон вимірювання ЕРС: від -1999 до +1999 мВ;
- діапазон вимірювання температури: від -10 до +100 °С;
- границя основної абсолютної похибки: вимірювання рН – 0,01 од.; вимірювання ЕРС – ± 1 мВ; вимірювання температури, ± 2 °С.

Досі у більшості лабораторій ще використовують перетворювач промисловий типу П-201 у складі установок для вимірювання концентрації водневих іонів. Перетворювач промисловий типу П-201 являє собою пристрій для вимірювання активності іонів водню (величину рН) та інших одновалентних катіонів, шляхом перетворення вимірюваної величини в уніфікований вихідний сигнал постійного струму і працює як підсилювач постійного струму, з глибоким зворотнім зв'язком за вихідним струмом, чим і забезпечує високий вхідний опір [14].

В комплекті з чутливим елементом перетворювач використовують для вимірювання рН технологічних розчинів в системах безперервного контролю і автоматичного регулювання технологічних процесів. Перетворювач типу П-201 живиться від мережі 220В, 50Гц. На виході перетворювач з'єднаний з міліамперметром 2 (рис. 1.10), шкала якого проградуєвана в межах від 0 до 10 рН.

Пара електродів (вимірювальний 3 та допоміжний 4) з'єднані з перетворювачем за допомогою коаксіального кабелю типу РК.

Відлік вимірюваної величини здійснюється за шкалою вимірювального приладу відградуєваного в одиницях рН. Відлік можна проводити також по вторинних приладах, (градуєваних в одиницях рН) підключеними до перетворювача.



1 – перетворювач промисловий типу П-201; 2 – міліамперметр; 3 – електрод вимірювальний; 4 – електрод допоміжний; 5 – коаксіальний кабель

Рисунок 1.10 – Загальна схема установки для вимірювання концентрації водневих іонів на базі перетворювача типу П-201

Для підключення вторинних записуючих і регулюючих струмових приладів перетворювач має струмовий вихід з границею вимірювання 0-5 мА (рис. 1. 11) [14].

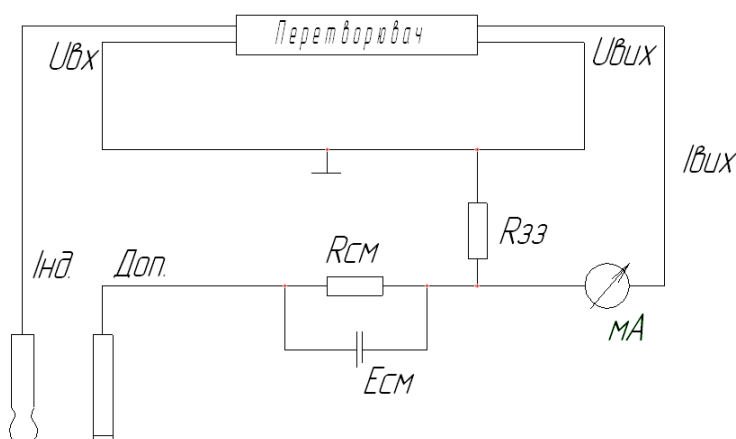


Рисунок 1.11 – Схема підключення перетворювача П-201

2 РОЗРОБЛЕННЯ ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНОГО ПЕРЕТВОРЮВАЧА ПРИБАДУ ДЛЯ ВИМІРЮВАННЯ АКТИВНОСТІ ІОНІВ ВОДНЮ

2.1. Призначення і технічні характеристики приладу

pH-метр призначений для вимірювання активності іонів водню (pH), окислювально-відновного потенціалу (Eh) і температури водних розчинів.

Вимірювання величин pH, Eh здійснюється за допомогою вимірювального перетворювача і наборів електродів.

pH-метр є портативним приладом з автономним живленням і може бути використаний в науково-дослідних інститутах, заводських лабораторіях різних галузей промисловості, в тому числі на підприємствах м'ясної та хлібопекарської промисловості для безпосереднього вимірювання pH і Eh м'яса, хлібобулочних виробів і напівфабрикатів, а також для контролю технологічних процесів в різних галузях народного господарства [8,11].

Діапазони вимірювання та ціни одиниць молодшого розряду відповідають значенням, зазначеним за табл. 2.1 [11].

Таблиця 2.1 – Діапазони вимірювання Рн-метра

Вимірювана величина	Од. вим	Діапазон вимірювання	Ціна одиниці молодшого розряду
Активність іонів водню	pH	від 1 до 14	0,01
Окислювально-відновний потенціал	мВ	від 1999 до 1999	1,0
Температура аналізованого середовища	°С	від 10 до 100	1,0

Візуально значення вимірюваної величини відображається у цифровій формі на рідкокристалічному індикаторі в одиницях pH, мВ, °С.

Живлення рН-метра автономне від вбудованих двох батарей типу «Крона» або акумулятора типу 7Д-0 ,115-VI .1.

Напруга автономних джерел живлення від 5,4 до 9 В.

Передбачена також можливість живлення рН-метра через блок мережевого живлення від мережі однофазного змінного струму напруги (220 ± 22) В, частотою змінного струму (50 ± 1) Гц і коефіцієнтом вищих гармонік до 5%.

Потужність, споживана перетворювачем при живленні від мережі змінного струму, – не більше 8,0 ВА. Час безперервної роботи рН-метра від одного комплекту батарей «Крона» – не менше 80 год, при режимі роботи не більше 4 год на добу. У рН-метрі є автоматична сигналізація зниження напруги живлення при напрузі живлення в діапазоні від 5,4 до 6 В. Максимальне значення струму, спожите перетворювачем від кожної батареї, – не більше 10 мА. рН-метр призначений для роботи у наступних умовах експлуатації [11,12]:

1) температура навколишнього повітря – від 5 до 40 ° С;

2) відносна вологість повітря:

при живленні від автономних джерел – до 90% при 25 ° С;

при живленні від мережі – від 30 до 80% при 20 ° С;

3) атмосферний тиск – від 84 до 106,7 кПа

4) механічні дії відсутні;

5) параметри контрольованого середовища:

Аналізоване середовище – водні розчини неорганічних і органічних сполук, технологічні розчини.

У режимі вимірювання активності іонів водню рН-метр забезпечує роботу з електродними системами, ЕРС яких відповідає наступному рівнянню[12]:

$$E = E_i + S_t(\text{pH} - \text{pH}_i), \quad (2.1)$$

де E – ЕРС електродної системи, мВ; E_i , pH_i – координати ізопотенціальної точки електродної системи; S_t – крутизна характеристики електродної системи, мВ/рН.

Значення S_t визначається з виразу:

$$S_t = -(54,197 + 0,1984 \cdot t), \quad (2.2)$$

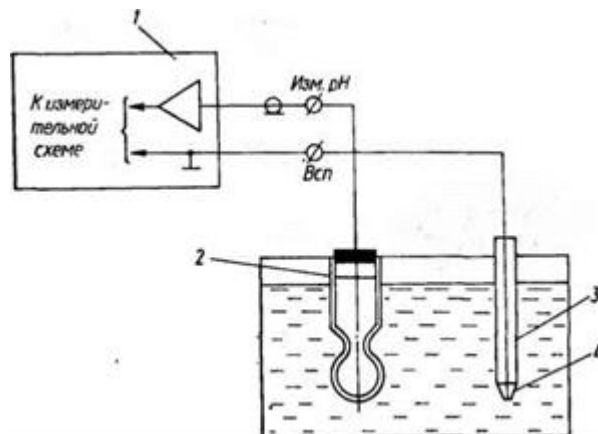
де t – температура аналізованого середовища °С.

У рН-метрi передбачена ручна і автоматична температурна компенсація зміни ЕРС електродної системи. Діапазон термокомпенсації перетворювача від мінус 10 до плюс 100 °С . Допустима величина опору допоміжного електрода - не більше 20 кОм. Час встановлення робочого режиму рН-метра не перевищує 15 хв. Габаритні розміри перетворювача - не більше 215x172x65 мм. Маса перетворювача – не більше 1,6 кг. рН-метр відноситься до однофункціональних, відновлюваних, ремонтпридатних виробів. Середній час відновлення – не більше 1 г. Середнє напрацювання на відмову перетворювача – не менше 9000 г. Повний середній термін служби перетворювача – не менше 10 років [12].

2.2 Опис приладу і принцип його роботи

В основу роботи рН-метра покладено потенціометричний метод вимірювання рН і Еh контрольованого розчину.

При вимірюванні рН (або Еh) розчинів використовується система, що складається з вимірювального і допоміжного електродів (рис. 2.1). Як вимірювальний електрод при вимірюванні рН використовується скляний електрод, а як допоміжний – хлорсрібний електрод [13].



1 – перетворювач рН; 2 – вимірювальний скляний електрод; 3 – допоміжний електрод; 4 – електролітичний ключ

Рисунок 2.1 – Схема підключення електродної системи при вимірюванні рН

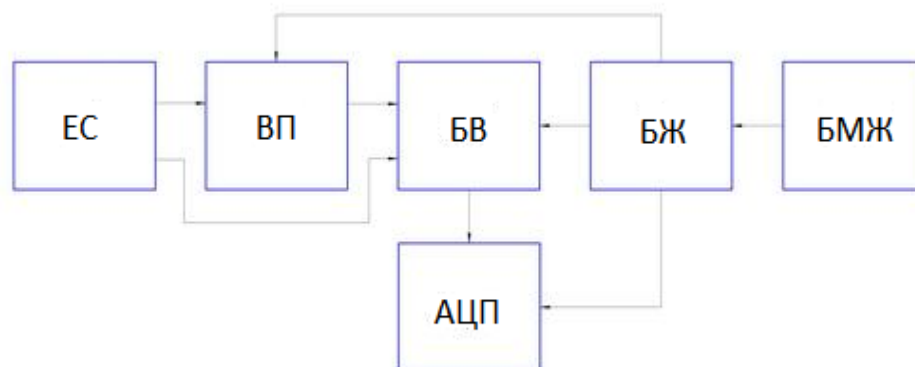
Електродна система при зануренні в контрольований розчин розвиває ЕРС, яка лінійно залежить від активності іонів водню і температури розчину. Контакт допоміжного електрода з контрольованим розчином здійснюється за допомогою електролітичного ключа, що забезпечує витікання насиченого розчину КСІ в контрольований розчин.

Розчин хлористого калію безперервно просочується через електролітичний ключ, запобігаючи проникненню з контрольованого розчину в систему хлорсрібного електрода сторонніх іонів, які могли б змінити величину ЕРС цього електрода. За допомогою високоомного вимірювального перетворювача ЕРС електродної системи перетворюється і зчитується з індикатора рН-метра[13].

При вимірюванні окислювально-відновного потенціалу, як вимірювальний електрод використовується рідкометричний електрод, а як допоміжний – хлорсрібний.

Структурна схема рН-метра приведена на рисунку 2.2.

рН-метр складається з перетворювача, блоку живлення і набору електродів.



ЕС –електродна система; ВП – вхідний підсилювач; БВ – блок вимірювання;
БЖ – блок живлення; БМЖ – блок мережевого живлення;
АЦП – аналого-цифровий перетворювач

Рисунок 2.2 – Структурна схема рН-метра:

Елементи схеми перетворювача розміщені на двох друкованих платах. Вхідний підсилювач призначений для перетворення постійної напруги від високоомного джерела сигналу при вимірюванні рН в змінну напругу з подальшою демодуляцією.

Як перетворювач постійної вхідної напруги застосовано статичний фотоелектронний модулятор, що складається з двох оптронів, виконаних на базі світлодіодів і двох фоторезисторів. Навантаженням модулятора служить, інтегральна мікросхема.

Підсилювач змінної напруги виконано на мікросхемах. Демодулятор, зібраний на польовому транзисторі, здійснює фазочутливе одно напівперіодне випрямлення підсиленого вхідного сигналу. Подальше перетворення сигналу здійснюється аналоговим інтегратором, виконаним на мікросхемі.

У генераторі керуючих імпульсів застосована мікросхема і змінні резистори, котрі забезпечують установку необхідної амплітуди прямокутних імпульсів струму світло діодів[15].

Блок вимірювання, виконаний на двох мікросхемах забезпечує:

- узгодження характеристик електродної системи з параметрами перетворювача;
- корекцію показів рН-метра при вимірюванні температури; перемикання режимів вимірювання приладу;
- перетворення опору термокомпенсації і напруги, пропорційне температурі аналізованого середовища.

Вимірювальна схема містить наступні елементи налаштування, які виконано на базі змінних резисторів і які частіше розташовані на лицьовій панелі і бічній стінці перетворювача:

- змінний резистор, що дозволяє встановити відповідність між градуовальними характеристиками електродної системи та перетворювача у початковій точці відліку;
- змінний резистор, призначений для установки на цифровому табло значення температури аналізованого розчину при ручній термокомпенсації;
- змінний резистор, що забезпечує регулювання крутизни характеристики електродної системи;
- змінний резистор, що забезпечує установку значення координати pH_i ;
- два змінні резистори, що призначені, відповідно, для налаштування початку і кінця діапазону вимірювання температури.

Відмінною особливістю схеми вимірювання є автоматична корекція температурних змін електродної системи шляхом відповідної зміни опорної напруги, що подається на аналого-цифровий перетворювач [15].

Перетворення опору термокомпенсації і напруга, що пропорційні температурі аналізованого середовища, здійснюється мікросхемою, яка ввімкнена за схемою диференціального підсилювача [16].

Блок живлення являє собою стабілізатор напруги ± 5 В і джерело опорної напруги $\pm 1,2$ В. Стабілізатор побудовано на двох мікросхемах і чотирьох транзисторах.

Як опорні елементи стабілізатора використовуються два світлодіоди.

Джерело опорної напруги побудовано на узгодженій транзисторній парі і двох операційних підсилювачах.

Як опорний елемент джерела опорної напруги служить перехід емітер-база одного з транзисторів мікросхеми, другий транзистор мікросхеми служить для температурної стабілізації опорної напруги.

Блок мережевого живлення забезпечує можливість підключення рН-метра до мережі 220 В змінного струму частотою 50 Гц; або до бортової мережі 12В.

Блок живлення мережі 220 В побудовано за схемою одноактного інвертора із зворотним включенням випрямних діодів зі стабілізацією вихідних напруг +15 В, -9 В, +27 В, +5 В.

При роботі від бортової мережі 12 В постійного струму вихідна напруга перетворюється в постійну нестабілізовану напругу 300 В, що подається на той самий однотактний інвертор, що використовується при живленні від мережі змінного струму (220 В частотою 50 Гц). При підключенні до приладу блоку мережевого живлення автономні джерела живлення автоматично відключаються.

Аналого-цифровий перетворювач слугує для відображення результатів вимірювання на цифровому табло і побудований на великій інтегральній мікросхемі (ВІМ) КР572ПВ2А [16].

Відображення результатів вимірювання проводиться на рідкокристалічному індикаторі ІЖКЦ-1-4/14 (Н).

Для узгодження режимів роботи ВІМ з рідкокристалічним індикатором слугують інтегральні мікросхеми і генератор змінної напруги, також виконаний на мікросхемі [16].

2.3. Розрахунок трансформатора

Трансформатор блоку живлення має три понижуючі обмотки, для отримання напруг +15 В, -9 В, +27 В, +5 В і одну високовольтну, для живлення генератора збудження витрати.

Високовольтна обмотка трансформатора виготовляється з дуже тонкого дроту, що володіє значним опором, який обмежує величину струму, і це забезпечує додаткову безпеку системи.

Визначимо основні параметри трансформатора за порядком [18].

Для цього запишемо вихідні дані:

- напруга мережі живлення $\sim 220\text{В}$;
- діючі напруги первинних обмоток $U_2=U_3=20\text{ В}$, $U_4=36\text{ В}$, $U_5=600\text{ В}$;
- діючі напруги вторинних обмоток $I_2=I_3=322\text{ мА}$, $I_4=258\text{ мА}$, $I_5=5\text{ мА}$;

Розрахунок проведемо у наступній послідовності.

Визначаємо суму потужностей всіх вторинних обмоток

$$P_{II}=P_1+P_2+P_3+P_4=20\cdot 2\cdot 0,322+36\cdot 0,258+600\cdot 0,005=13 \text{ Вт.} \quad (2.3)$$

Потужність трансформатора визначається формулою

$$P_{mp}=P_{II}/\eta_{mp}, \quad (2.4)$$

де η_{mp} – ККД трансформатора, який дорівнює 0,8 тобто

$$P_{mp}=13/0,8=16,25 \text{ Вт.}$$

Вибираємо допустимі величини індукції B в осерді і щільність струму δ в обмотках - $B=1 \text{ Тл}$, $\delta=3,5 \text{ А/мм}^2$.

Визначаємо площу перерізу осердь

$$S_c=1,3\sqrt{P}=1,3\cdot\sqrt{16,25}=5,2 \text{ см}^2 \quad (2.5)$$

Поперечний переріз осердя з урахуванням коефіцієнта заповнення сталлю

$$S_c'=S_c/k_3, \quad (2.6)$$

де k_3 – коефіцієнт заповнення, обраний залежно від товщини пластини $k_3=0,75$ (товщина пластин 0,2 мм),

$$S_c'=5,2/0,75=7 \text{ см}^2$$

Вибираємо тип осердя, у якого S_c приблизно дорівнює розрахунковому.

Отже, тип осердя - УШ 19х28(дот. 2), з характеристиками [18]:

$$y=10 \text{ мм};$$

$$y_I=12 \text{ мм};$$

$$b=12 \text{ мм};$$

$$h=33,5 \text{ мм};$$

$$S_{ок}=4,02 \text{ см}^2;$$

$$L=67 \text{ мм};$$

$$y_I=28 \text{ мм};$$

$$h=57,5 \text{ мм};$$

$$S_c=4,79 \text{ см}^2;$$

$$l_c=10,6 \text{ см};$$

$$l_b=12,8 \text{ см},$$

де $S_{ок}$ – площа вікна; l_c – середня довжина магнітного шляху; l_b – середня довжина обмоток трансформатора.

Визначаємо число витків обмоток за формулою [18]

$$\omega = 45 \cdot U / S_c \quad (2.7)$$

тоді отримуємо:

$$\omega_1 = \omega_2 = 45 \cdot 20 / 4,79 = 188,$$

$$\omega_3 = 45 \cdot 36 / 4,79 = 338,$$

$$\omega_4 = 45 \cdot 600 / 4,79 = 5636.$$

Число витків вторинних обмоток слід збільшити на 5% (в обмотках напруги на 10%), щоб врахувати падіння напруги на опорі обмотки, тобто остаточно:

$$\omega_1 = \omega_2 = 207;$$

$$\omega_3 = 372;$$

$$\omega_4 = 6200.$$

Визначаємо діаметри дротів обмоток за формулою [18]

$$d = 1,13 \cdot \sqrt{I} / \delta \quad (2.8)$$

Тоді отримуємо

$$d_1 = d_2 = 1,13 \cdot \sqrt{0,322} / 3,5 = 0,26 \text{ мм};$$

$$d_3 = 1,13 \cdot \sqrt{0,258} / 3,5 = 0,17 \text{ мм};$$

$$d_4 = 1,13 \cdot \sqrt{0,005} / 3,5 = 0,04 \text{ мм}.$$

Перевіряємо розміщення обмоток.

Число обмоток у шарі визначаємо як [18]

$$\omega_{ш} = (h - 2 \cdot (\delta_{карк} + 2)) / (\alpha \cdot d_{із}), \quad (2.9)$$

де h – висота вікна 33,5 мм; $\delta_{карк}$ – товщина матеріалу каркаса 0,2 мм; $d_{із}$ – діаметр дроту з ізоляцією $d_{із1} = d_{із2} = 0,33$ мм; $d_{із3} = 0,23$ мм; $d_{із4} = 0,06$ мм; α – коефіцієнт нещільності: $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = 1,25$; $\alpha_4 = 1,3$, тоді визначаємо:

$$\omega_{ш1} = \omega_{ш2} = (33,5 - 2 \cdot (0,2 + 2)) / (1,25 \cdot 0,33) = 70;$$

$$\omega_{ш3} = (33,5 - 2 \cdot (0,2 + 2)) / (1,25 \cdot 0,23) = 100;$$

$$\omega_{ш4} = (33,5 - 2 \cdot (0,2 + 2)) / (1,3 \cdot 0,06) = 385.$$

Число шарів

$$n_{ш1} = n_{ш2} = 207 / 70 = 2,95; \text{ приймаємо } 3;$$

$n_{u3}=372/100=3,72$; приймаємо 4;

$n_{u4}=6200/385=16$.

Товщина обмотки визначається за формулою [18]

$$\delta_{об} = n_{ш} \cdot (d_{із} + \delta_{із}), \quad (2.10)$$

де $\delta_{із}$ – товщина ізоляції між шарами 0,1 мм

Отже,

$\delta_{об1} = \delta_{об2} = 3 \cdot (0,33 + 0,1) = 1,25$ мм;

$\delta_{об3} = 4 \cdot (0,23 + 0,1) = 1,32$ мм;

$\delta_{об4} = 16 \cdot (0,06 + 0,1) = 2,56$ мм.

При цьому необхідно виконувати умову

$$b \geq \delta_{карк} + \sum \delta_{об} + \delta_{пр}, \quad (2.11)$$

де $\sum \delta_{об}$ – сумарна товщина всіх обмоток; $\delta_{пр}$ – сумарна товщина всіх прокладок між обмотками; b – ширина вікна.

Тоді отримуємо

$$\delta_{карк} + \sum \delta_{об} + \delta_{пр} = 0,2 + 1,25 + 1,32 + 2,56 + 0,1 \cdot 26 = 7,93. \quad (2.12)$$

Оскільки $12 > 7,93$, то умова виконується, і всі характеристики розраховані і обрані правильно.

2.4 Опис і технічні характеристики електродів приладу

pH-метр комплектується електродами, які поділяють на групу електродів для роботи в комплекті з електродотримачем і групу електродів, які безпосередньо підключаються до перетворювача [19].

Електроди ЕСЛ-15-11, ЕСЛ-45-11 (рис. 2.3) конструктивно уніфіковані між собою і забезпечені спеціальним роз'ємом для підключення будь-якого з них через електродотримач до гнізда ВХІД перетворювача.

Електроди скляні лабораторні ЕСЛ-15-11, ЕСЛ-45-11 призначені для перетворення активності іонів водню (величини рН) водних розчинів і пульт (крім розчинів, що містять фтористоводородну кислоту або її солі і речовини,

що утворюють опади або плівки на поверхні електродів) в значення електрорушійної сили[19].

При зануренні електроду в контрольований розчин між поверхнею індикаторної кульки, виготовленої зі спеціального електродного скла, і вимірюваним розчином відбувається обмін іонами, в результаті якого виникає різниця потенціалів, пропорційна величині рН розчину. Різниця потенціалів між вимірювальним електродом і електродом порівняння (потенціал останнього не змінюється від величини рН) подається на вхід вимірювального перетворювача [19].



Рисунок 2.3 – Електроди ЕСЛ-15-11, ЕСЛ-45-11.

Таблиця 2.2 – Параметри електродів

Параметр	Електрод ЕСЛ-45-11	Електрод ЕСЛ-15-11
Діапазон вимірювання рН при 25 °С	від 0 до 12 рН	від 0 до 14 рН
Температура аналізованого середовища	від 0 до 40 °С	від 25 до 100 °С
Тиск аналізованого середовища	Атм.	
Координати ізопотенціальної точки	$pH_i = 4,25$ рН, $E_i = -25$ мВ	
Електричний опір при 20 °С	(50 ± 40) МОм	(500 ± 250) МОм
Індикаторна частина електрода	Спеціальне скло	
Габаритні розміри електрода, не більше: – діаметр зануреної частини	8,25 мм	

електрода	
– довжина електрода	130 мм
– кабель, довжина	немає
Роз'єм	Спеціальний

2.5 Розрахунок потенціометричного перетворювача

Основні параметри потенціометричного перетворювача умовно можна розділити на конструктивні й електричні параметри (рис.2.4, а), б) [19,21]..

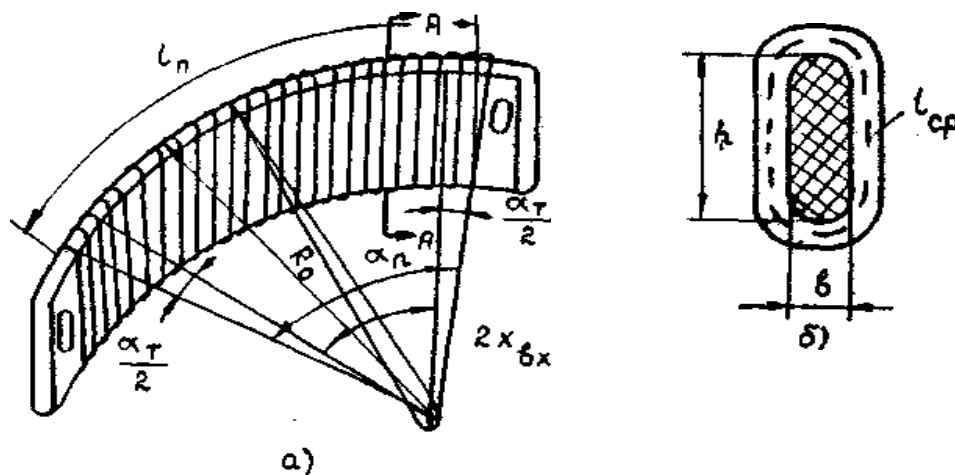


Рисунок 2.4 – Конструкція потенціометричного перетворювача

До конструктивних параметрів відносять:

D_0 - середній розрахунковий діаметр каркаса;

α_n - кут намотування потенціометра;

h - висота каркаса;

v - ширина або товщина каркаса;

α_m - сумарна технологічна добавка;

l_n - робоча довжина каркаса;

t – крок намотування;

n - число витків обмотки;

d - діаметр проводу обмотки без ізоляції;

$d_{из}$ - діаметр проводу з ізоляцією.

До схемних, або електричних параметрів відносять:

U - напруга живлення перетворювача;

R_n - загальний опір обмотки потенціометра;

ρ - питомий опір матеріалу дроту;

δ_{max} - максимальна відносна похибка навантаженого перетворювача.

Обчислюємо загальну величину кута намотування потенціометра [20]

$$\alpha_n = 2 \cdot x_{вхmax} + \alpha_T = 2 \cdot 8 + 4 = 20 \text{град} \quad (2.13)$$

де α_T - технологічна добавка до робочої довжини каркаса ($\alpha_T = 3 \dots 5$ мм).

Обчислюємо довжину намотування потенціометричного перетворювача [20]

$$l_n = \frac{\alpha_n \cdot D_0 \cdot \pi}{360} = \frac{20 \cdot 60 \cdot 3,14}{360} = 11 \text{мм} \quad (2.14)$$

Визначаємо число витків перетворювача

$$n = \frac{\alpha_n}{\Delta x_{x \min}} = \frac{20}{0,4} = 50 \text{ витків} \quad (2.15)$$

Обчислюємо крок намотування

$$t = \frac{l_n}{n} = \frac{11}{50} = 0,22 \text{мм} = 0,22 \cdot 10^{-3} \text{ м} \quad (2.16)$$

Визначаємо діаметр дроту в ізоляції і без неї:

$$d_{из} = t - (0,012 \dots 0,015) = 0,22 - 0,013 = 0,207 \text{мм} = 0,207 \cdot 10^{-3} \text{ м}, \quad (2.17)$$

$$d = t - 0,03 = 0,22 - 0,03 = 0,19 \text{мм} = 0,19 \cdot 10^{-3} \text{ м}. \quad (2.18)$$

Вибираємо висоту h , товщину ϵ і матеріал

каркасу $h = (0,3 \dots 0,6) \cdot l_n = 0,6 \cdot 11 \cdot 10^{-3} = 6,6 \cdot 10^{-3} \text{ м},$

$$\epsilon = \frac{h}{8} = \frac{6,6 \cdot 10^{-3}}{8} = 0,825 \cdot 10^{-3} \text{ м} \cdot$$

Визначаємо середню довжину l_{cp} одного витка обмотки

$$l_{cp} = 2 \cdot (h + \epsilon) + \pi \cdot d_{из} = 2(6,6 + 0,825) + 3,14 \cdot 0,207 = 15,5 \text{мм} \quad (2.19)$$

Визначаємо довжину дроту обмотки $l_{обм}$

$$l_{обм} = l_{cp} \cdot n = 15,5 \cdot 50 = 775,015 \text{мм} \quad (2.20)$$

Визначаємо мінімально допустиму напругу живлення

$$U = K_{\delta} \cdot \alpha_n = 1 \cdot 20 = 20B \quad (2.21)$$

Обчислюємо допустиму величину струму I_n , що протікає обмоткою перетворювача [20]

$$I_n = j \cdot S_{np} = j \cdot \frac{\pi \cdot d^2}{4} = 20 \cdot \frac{3,14 \cdot 0,19^2}{4} = 0,567A, \quad (2.22)$$

де j – допустима густина струму, $j=15\dots20$ А/мм² для перетворювача з керамічним каркасом; S_{np} – площа поперечного перерізу дроту обмотки.

Визначаємо необхідний опір обмотки перетворювача

$$R_n = \frac{U}{I_n} = \frac{20}{0,567} = 35,27Om. \quad (2.23)$$

Обчислюємо необхідний питомий опір обмотки

$$\rho = \frac{R_n \cdot \pi \cdot S}{l_{cp} \cdot n} = \frac{35,27 \cdot 3,14 \cdot 0,0284}{15,5 \cdot 10^{-3} \cdot 50} = 0,405 Om \cdot mm^2 / m, \quad (2.24)$$

де $S = \frac{\pi \cdot d^2}{4}$.

Вибираємо матеріал дроту для обмотки.

Близьким питомим опором до отриманого володіє матеріал нікелінс $\rho=0,43\dots0,52$ Ом·мм²/м (цей матеріал має малу залежність питомого опору від температури) [20].

Отже, ми вибираємо константовий дріт марки ВЕК з питомим електричним опором $\rho=0,44$ Ом·мм²/м. Діаметр дроту уточнюємо по сортаменту:

– з ізоляцією - $d_{із}=0,56$ мм $=0,56 \cdot 10^{-3}$ м;

– без ізоляції - $d=0,52$ мм $=0,52 \cdot 10^{-3}$ м.

Визначаємо дійсні значення R_n і j [20]

$$R_n = \frac{4 \cdot l_{cp} \cdot n \cdot \rho}{\pi \cdot d^2} = \frac{4 \cdot 15,5 \cdot 10^{-3} \cdot 50 \cdot 0,405}{3,14 \cdot 0,19^2 \cdot 10^{-3}} = 11080Om \quad (2.25)$$

Обчислюємо абсолютне значення ΔU

$$\Delta U = \frac{\delta_l \cdot U}{100} = \frac{0,1 \cdot 20}{100} = 0,02B. \quad (2.26)$$

Визначаємо необхідний навантажувальний коефіцієнт:

$$U_{вих.н} = 0,49 \cdot U = 0,49 \cdot 20 = 9,8B, \quad (2.27)$$

$$U_{вих.н.} = U \frac{r^*}{1 + \alpha \cdot (r^* - r^{*2})}, \quad (2.28)$$

отже, при $r^*=0,5$ маємо:

$$\alpha = \frac{0,5U - U_{вих.н.}}{0,125 \cdot U} = \frac{0,5 \cdot 20 - 9,8}{0,125 \cdot 20} = 8 \cdot 10^{-2}. \quad (2.29)$$

Обчислюємо мінімально допустиму величину опору навантаження, яка може бути приєднана до потенціометричного перетворювача, щоб [20]:

$$\delta_l = 0,1 \% , \quad \alpha = \frac{R_n}{R_n},$$

$$R_n = \frac{R_n}{\alpha} = \frac{11080}{8 \cdot 10^{-2}} = 138500 \Omega \approx 139 \text{к}\Omega. \quad (2.30)$$

Визначаємо поверхню обмотки (площу):

$$\begin{aligned} S_{обм} &= 2 \cdot l_n (h + v + \pi \cdot d_{из}) = 2 \cdot 11 \cdot 10^{-3} \cdot (6,6 + 0,825 + 3,14 \cdot 0,56) \cdot 10^{-3} = \\ &= 202,0544 \text{мм}^2 = 202,0544 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2 = 2,020544 \text{см}^2 \end{aligned} \quad (2.31)$$

Обчислюємо дійсне значення перегріву обмотки в сталому режимі [20].

При розрахунку температурного режиму перетворювача зазвичай користуються методикою, заснованої на орієнтовному визначенні величини перегріву перетворювача в сталому режимі. В основу цього розрахунку покладено наступна наближена формула:

$$\frac{U^2}{R_n} = m \cdot c \cdot S_{обм} \cdot \Theta_y \quad (2.32)$$

де m – коефіцієнт, що враховує теплопровідність каркаса та ізоляції обмотки (рівний 0,5-0,7 – для пластмасових, 1,5 – для керамічних і 2-3 – для алюмінієвих каркасів); c – коефіцієнт тепловіддачі обмотки; $S_{обм}$ – поверхня обмотки (площа), що контактує з середовищем; Θ_y – усталений перегрів обмотки (перевищення температури перетворювача над температурою навколишнього середовища).

$$\Theta_{уст} = \frac{U^2}{R_n \cdot m \cdot c \cdot S_{обм}} = \frac{20^2}{11080 \cdot 1,5 \cdot 6 \cdot 10^{-4} \cdot 2,0205} = 19,85^\circ. \quad (2.33)$$

Для керамічного каркаса $c = 6 \cdot 10^{-4} \text{ Вт/град}\cdot\text{см}^2$

За умови доброго контакту повзунка з обмоткою і відсутності викривлення каркаса допускається перевищення температури обмотки над температурою навколишнього середовища не більше $\Theta_{дон} = 40 \dots 50^\circ\text{C}$, де $\Theta_{дон} = \Theta_{об} - \Theta_{ср}$; $\Theta_{ср}$ – температура навколишнього середовища; $\Theta_{об}$ – температура обмотки.

Оскільки при розрахунку отримано, що $\Theta_{уст} < [\Theta_{дон}]$, то ніяких поправок в розрахунок вносити не потрібно. Слід мати на увазі, що температура контактуючих поверхонь не повинна перевищувати 120-150 °С. Це дозволить виключити інтенсивне окислення матеріалів обмотки і повзунка [21].

3 МЕТРОЛОГІЧНИЙ АНАЛІЗ МЕТОДУ ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНОГО ТИТРУВАННЯ ТА ОЦІНЮВАННЯ НЕВИЗНАЧЕНОСТІ

3.1 Потенціометричне титрування і обробка результатів

Розглянемо процес потенціометричного титрування сильної кислоти H_2SO_4 розчином сильного лугу NaOH .

Для проведення потенціометричного титрування необхідно приготувати розчини H_2SO_4 з концентрацією 0,1 н і NaOH з тією ж концентрацією.

Розглянемо методику їх приготування і титрування [35].

Розчин NaOH можна приготувати точно заданої концентрації по точно взятій наважці, але кількість NaOH не буде відповідати взятій наважці. Чистий їдкий натр в кількості 4г поміщають в фарфорову чашку і розчиняють в 50 мл дистильованої води. Дають осаду карбонату натрію осісти і обережно зливають розчин лугу з осаду в чисту колбу. Якщо осаду багато, краще фільтрувати через фільтр Гуча. Додають 950 мл свіжоприготованої дистильованої води. Отриманий розчин буде приблизно 0,1 н. З початкової проби об'ємом 200 мл сірчаної кислоти відбираємо пробу 30 мл і піддаємо дослідженню. В пробірку додаємо по 2 мл NaOH 0.1н і відзначаємо зміну рН за допомогою рН-метра, відзначаємо стрибок рН і титруємо до 30 мл NaOH .

Для проведення потенціометрического титрования используют рН-метри різної конструкції. В роботі застосовують рН-метр - милливольтметр рН-150М укомплектований розрахованим потенціометричним перетворювачем.

Порядок виконання титрування наступний [35, 39].

1. Розчиніть пробу в 50-250 мл води. Промийте електроди дистильованою водою і занурте їх в аналізований розчин. Пристосуйте магнітну або механічну мішалку. Встановіть бюретки так, щоб при додаванні реагенту не відбувалося його розбризкування.

2. Підключіть електроди до потенціометра, увімкніть мішалку, виміряйте і запишіть початковий потенціал.

3. Вимірюйте і запишіть потенціал після кожного додавання реагенту. Спочатку вводити реагент слід досить великими порціями (0-5 мл). Не додавайте наступну порцію, поки не встановиться практично постійне значення потенціалу (зміна не більше 1-2 мВ або 0,05 одиниці рН за 30 с). Іноді електродвигун мішалки стає джерелом помилкових значень потенціалу; в таких випадках доцільно вимикати мішалку при вимірюванні потенціалу. Прикиньте, який об'єм реагенту треба додати, і розрахуйте приблизну величину $\Delta E/\Delta V$ після кожного додавання. У безпосередній близькості від точки еквівалентності вводіть реагент порціями точно по 0,1 мл. Після досягнення точки еквівалентності додайте ще 2-3 мл титранту. Як тільки $\Delta E/\Delta V$ стане малим, знову збільшите об'єм додаванням реагенту.

4. Визначіть кінцеву точку.

Проведемо потенціометричні титрування.

Дві хімічні склянки об'ємом 100 мл промиємо дистильованою водою. Після цього їх промиємо аналізованим розчином сірчаної кислоти. У підготовлені таким чином хімічні склянки додамо за допомогою мірного циліндра або, якщо стакани мірні, то без допомоги циліндра, 30 мл сірчаної кислоти. Після внесення кислоти ми маємо підготовлені розчини для потенціометричного аналізу.

Підготуємо рН-метр. Встановимо його на лабораторний стіл, підготуємо електроди. Як правило, для рН-метрії використовують хлорсрібний електрод. У цьому колі скляний електрод з водневою функцією буде індикаторним електродом, а хлорсрібний – електродом порівняння. Хлоросрібні електроди зберігають зануреними в розчин соляної кислоти або

дистильованої води. Стандартний потенціал скляного електрода залежить від сорту скла і, крім того, він змінюється з часом, тому рН розчинів знаходять за допомогою калібрувальних графіків або використовують калібрування приладу, що спостерігається частіше. Для калібрування приладу використовують дистильовану воду, в яку занурюють електроди і виставляють рН розчину рівну 0, після цього прилад готовий до роботи [9].

Введемо в хімічну склянку тримач з електродами від рН-метра. Встановимо бюретку зі стандартизованим розчином NaOH 0,1 н. Установка для проведення аналізів готова. Для проведення аналізу вмикаємо рН-метр в мережу і встановлюємо перемикач у режим вимірювання рН. В хімічну склянку опускаємо запаяний у скло металевий стрижень від магнітної мішалки, яку попередньо промили дистильованою водою і досліджуваним розчином кислоти і включаємо магнітну мішалку на малі обороти. Почекаємо, поки не встановиться кінцеве значення рН середовища. Після чого можна починати потенціометричні титрування [12-14].

У першому аналізі ми вводимо розчин NaOH 0,1 н згідно з поставленим завданням по 2 мл, чекаємо близько 20 -30 секунд поки не встановиться остаточне значення рН середовища і записуємо його в таблицю 3.1.

Таблиця 3.1 – Дані попереднього титрування

Параметр	Значення							
V(NaOH),мл	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0	12,0	14,0	16,0
pH	1,36	1,42	1,48	1,54	1,6	1,67	1,74	1,82
V(NaOH),мл	18,0	20,0	22,0	24,0	26,0	28,0	30,0	32,0
pH	1,9	2	2,11	2,26	2,45	2,76	7	11,51
V(NaOH),мл	34,0	36,0	38,0	40,0	42,0	44,0	46,0	48,0
pH	11,8	11,96	12,1	12,16	12,22	12,28	12,32	12,36

У другому аналізі проводимо додавання порцій луку NaOH також по 2 мл, але близько точки еквівалентності порції зменшуємо до 0,2 мл з метою отримання більш точної інформації про реакцію. Отримані дані титрування заносимо в таблицю 3.2.

Отримані результати аналізу використовуємо для побудови кривих титрування і виявлення точки еквівалентності і рН розчину в точці еквівалентності. На рисунку 3.1 приведена крива чорнового титрування сірчаної кислоти гідроксидом натрію. За кривою титрування ми можемо оцінити величину стрибка титрування і обчислити необхідні концентрації [14].

Таблиця 3.2 – Дані другого аналізу титрування

Параметр	Значення							
V(NaOH), мл	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0	12,0	14,0	16,0
pH	1,36	1,42	1,48	1,54	1,6	1,67	1,74	1,82
V(NaOH), мл	18,0	20,0	22,0	24,0	26,0	28,0	28,2	28,4
pH	1,90	2,0	2,11	2,26	2,45	2,76	2,81	2,86
V(NaOH), мл	28,6	28,8	29,0	29,2	29,4	29,6	29,8	30,0
pH	2,92	2,99	3,07	3,17	3,3	3,47	3,78	7,0
V(NaOH), мл	30,2	30,4	30,6	30,8	31,0	31,2	31,4	31,6
pH	10,52	10,82	11,0	11,12	11,22	11,30	11,36	11,42
V(NaOH), мл	31,8	32,0	34,0	36,0	38,0	40,0	42,0	44,0
pH	11,46	11,51	11,8	11,96	12,1	12,16	12,22	12,28

Отримані результати аналізу використовуємо для побудови кривих титрування і виявлення точки еквівалентності і рН розчину в точці еквівалентності. На рисунку 3.1 приведена крива чорнового титрування

сірчаної кислоти гідроксидом натрію. За кривою титрування ми можемо оцінити величину стрибка титрування і обчислити необхідні концентрації [13].

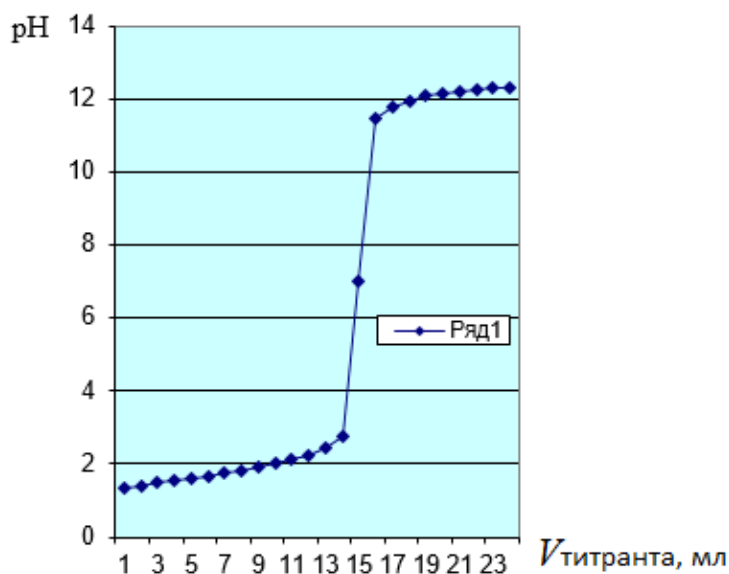


Рисунок 3.1 – Крива чорного титрування

Наведемо також графік більш точного титрування розчину сірчаної кислоти, коли близько точки еквівалентності ми зменшили дози титранту до 0,2 мл. Зменшення дози титранту близько точки еквівалентності дозволяє збільшити точність отриманих даних і більш точно побудувати криву титрування. У загальному випадку близько точки еквівалентності об'єми титранту, що додається, становлять 0,1 – 0,05 мл [13].

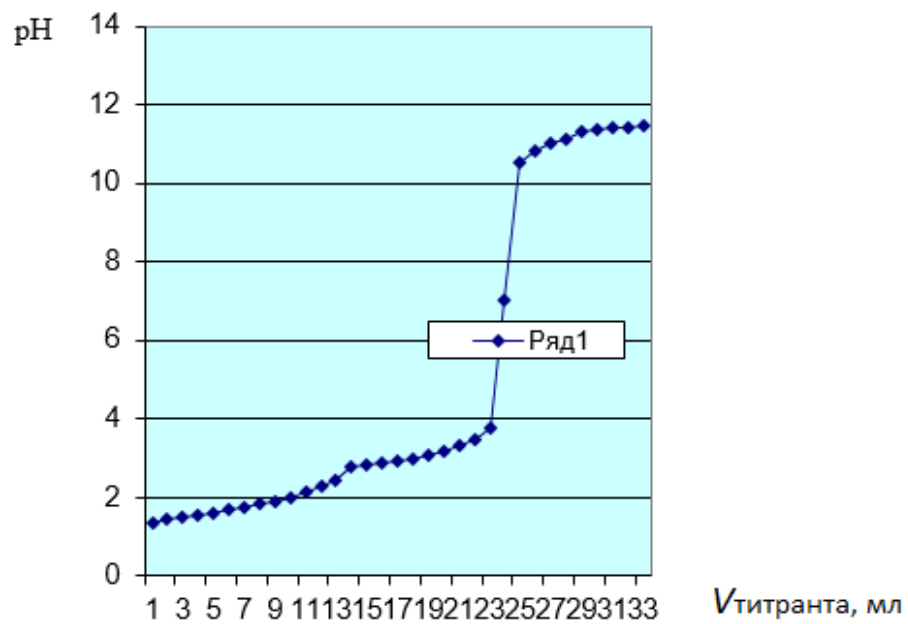


Рисунок 3.2 – Крива титрування

З рисунку 3.2 можна зробити висновок про точку еквівалентності.

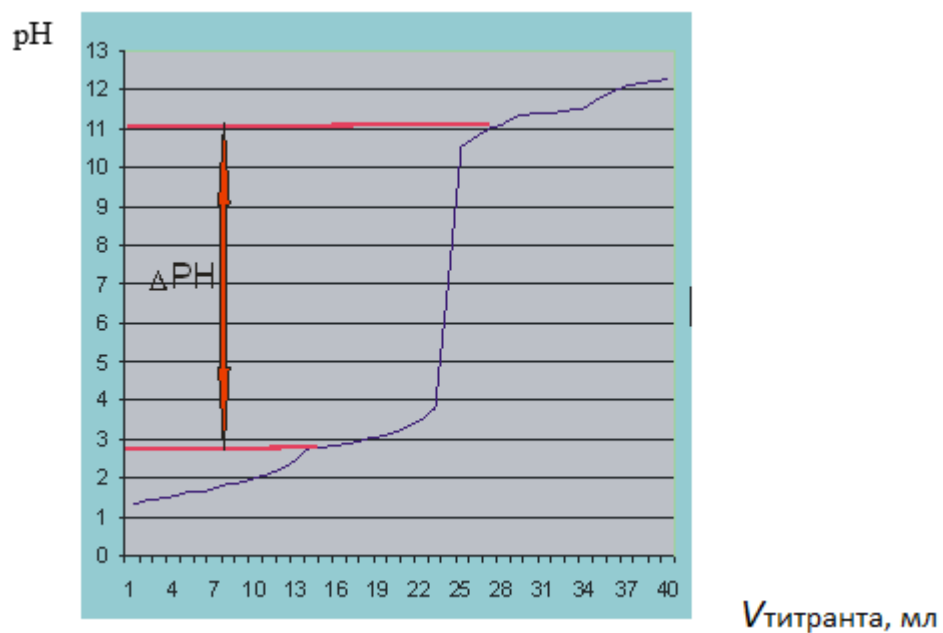


Рисунок 3.3 – Остаточна крива титрування

На рисунку 3.3 позначено стрибок титрування. Тому рН визначаємо як

$$pH = \frac{2,8 + 11}{2} = \frac{13,8}{2} = 6,9$$

При $pH = 6.9$ об'єм титранту дорівнює по рисунку 3.2 30 мл. Так ми здійснили потенціометричні титрування розчину сірчаної кислоти розчином лугу [35,39].

3.2 Аналіз похибок рН-метрів та способів їх компенсації

Основними складовими похибки первинних перетворювачів рН-метрів є лужна, дифузійна та температурна похибки [2].

Лужна похибка виникає в лужних середовищах у зв'язку з процесами іонного обміну лужних елементів, тобто переходу лужних іонів (натрію чи літію) із мембранного скла скляного електрода в досліджуваній розчин. Лужна похибка знижує значення вимірюваного рН і функціонально залежить як від значення рН, так і від концентрації лужних іонів натрію чи літію. Один з основних способів зменшення лужної похибки – розроблення спеціального мембранного скла. Слід відзначити, що лужна похибка різко зменшується з підвищенням температури [2].

Під час вимірювання рН проточних розчинів у результаті утворення дифузійного потенціалу, що формується на діафрагмі електрода порівняння, виникає дифузійна похибка. У разі використання в електроді порівняння концентрованих розчинів електролітів з приблизно однаковою рухливістю аніонів і катіонів для дослідження розведених розчинів, концентрація яких менша за 0,1 моль/л, дифузійний потенціал не перевищує $\pm(0,2,..0,3)$ мВ. Для сильноконцентрованих розчинів дифузійний потенціал може досягати 10 мВ за корисної ЕРС гальванічного перетворювача в сотні мілівольтів. Для зменшення дифузійних потенціалів допоміжний електрод сполучають із досліджуваним розчином за допомогою електролітичного ключа, заповненого насиченим розчином КС1, на межах з яким дифузійні потенціали не перевищують 1...2 мВ.

Найбільша складова похибки електродної системи рН-метра – температурна похибка, зумовлена залежністю електродних потенціалів вимірювального електрода за незмінного значення рН від температури [2].

Результуючу ЕРС E_t гальванічного перетворювача за зміни температури можна записати у вигляді [7]:

$$E_t = E_o (1 + \alpha_e \Delta t) + e_{pH} (1 + \alpha_{pH} \Delta t) pH \quad (3.1)$$

де α_e , α_{pH} – температурні коефіцієнти відповідних електродних потенціалів; Δt – відхилення температури від номінального значення.

Під час дослідження розчинів з високим рН температурна похибка може досягати 10%, тому в засобах вимірювань рН необхідно передбачити компенсацію цієї похибки. Та перш ніж перейти до вимірювальних кіл рН-метрів, слід відзначити одну особливість температурної залежності ЕРС: для конкретного гальванічного перетворювача за певного значення на його статичній характеристиці перетворення (рис.3.4), в так званій ізопотенціальній точці, температурна похибка відсутня, тобто [7]:

$$E_t = E_o (1 + \alpha_e \Delta t) + e_{pH} (1 + \alpha_{pH} \Delta t) pH_i = E_o + e_{pH} pH_i \quad (3.2)$$

Звідки $pH_i = -E_o / \alpha_e (e_{pH} \cdot \alpha_{pH})$.

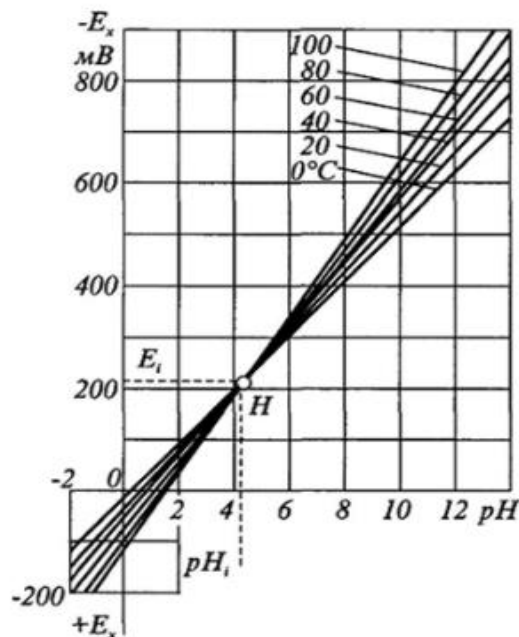


Рисунок 3.4 – Залежність ЕРС гальванічного перетворювача від рН та температури

На рисунку 3.4. наведено графіки залежності ЕРС гальванічного перетворювача від рН при різних значеннях температури у вигляді сім'ї прямих (ізотерм), що перетинаються в одній, так званій ізопотенціальній точці Н. Координати ізопотенціальної точки (pH_i , E_i) залежать від характеру електродів і звичайно визначаються експериментально [7].

Для гальванічного перетворювача $E_i = -203$ мВ, $pH_i = 4.13$ од.

При створенні рН-метрів необхідно враховувати температурну залежність електродних потенціалів (при незмінному рН) і передбачити температурну компенсацію. Як видно з останнього виразу така компенсація (корекція) можлива за допомогою двох термозалежних опорів [11].

Якщо ж врахувати вигляд залежностей при різних значеннях температури (рис. 3.4) і прийняти за початок координат точку перетину ізотерм, то функція перетворення електродної системи набере вигляду

$$E_x = E_i - e_{pH}(pH - pH_i), \quad (3.3)$$

а з врахуванням температурної залежності

$$E_{xt} = E_i - e_{pH}(pH - pH_i)(1 + \alpha_e \Delta_t) \quad (3.4)$$

Як впливає з останнього виразу, температурну компенсацію можна в невеликому інтервалі зміни температур здійснити за допомогою одного термозалежного опору .

Принципова схема рН-метра зрівноважувального перетворення з автоматичною корекцією температурної залежності та ручним введенням поправок, що відповідають значенням координат ізопотенціальної точки, наведена на рисунку 3.5 [12].

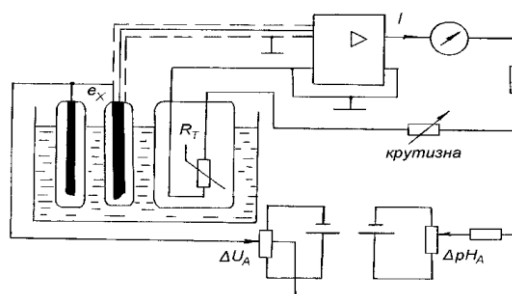
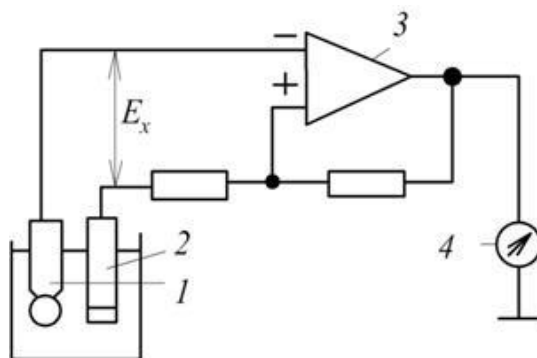


Рисунок 3.5 – Принципова схема рН-метра з корекцією

ЕРС гальванічного перетворення надходить на вхід підсилювача, охопленого глибоким від'ємним зворотним зв'язком, і порівнюється з компенсувальною напругою, значення якої визначається струмом I та параметрами коректувальних елементів кола зворотного зв'язку. При достатньо великому коефіцієнті підсилення електронного підсилювача значення вихідного струму I буде пропорційним ЕРС E_x , а отже, буде мірою вимірюваного рН [7].

Основна особливість рН-комірки первинного вимірювального перетворювача (ПВП) полягає в тому, що електродні системи із скляними електродами мають надзвичайно високий внутрішній опір (до 1000 МОм), і вхідний опір приладу, який вимірює ЕРС ПВП рН-метра, повинен мати значно більший (не менше 10^{12} Ом) опір. Не виконання цієї умови приводить до поляризації електродів при їх під'єднанні до приладів і виникненню великих похибок вимірювання. Цим вимогам відповідають спеціальні високоомні прилади з підсилювачами постійного струму. При цьому вхідний опір приладу повинен бути в 1000 разів більший опору електродної комірки, що забезпечує відсутність ефекту поляризації[12,13].



1,2 – електроди; 3 – підсилювач; 4 – вимірювальний пристрій

Рисунок 3.6 – Схема рН-метра з безпосередньою оцінкою

Простіша схема безпосередньої оцінки (рис.3.6) складається із підсилювача 3 постійного струму, побудованого по баланській схемі (диференціальний підсилювач на польових транзисторах), який охоплений

від'ємним зворотним зв'язком. Вимірювана $EPC E_x$ підсилюється в 3 та надходить на прилад відліку 4. Прилади прості за будовою, але суттєво поступаються по класу точності приладам зі статичною та астатичною компенсацією. Найчастіше використовуються компенсаційні методи, оскільки в момент повної компенсації, коли різниця між ЕРС рН-метра і напругою компенсації дорівнює нулю, в колі відсутній струм, що еквівалентне режиму холостого ходу і значенням опору в колі, який сягає безмежності. Розрізняють статичні та астатичні схеми компенсації [13].

В більшості приладів використовується компенсаційний принцип з використанням мостових схем (рис. 3.7), які забезпечують простоту в регулюванні і введенні температурних поправок. Нульовий індикатор-підсилювач H_i фіксує різницю ΔU між ЕРС E_x гальванічної комірки ПВП і напругою у вимірювальній діагоналі U_{CD} мостової схеми, яка є напругою компенсації U_{km} . При відхиленні ΔU від нуля, нульовий індикатор-підсилювач виробляє відповідну постійну за амплітудою напругу змінного струму відповідної фази (0 або 180) для керування серводвигуном RD постійної швидкості обертання, який за кінематичною схемою переміщує повзунок реохорда в необхідному напрямку для зменшення відхилення ΔU до нуля, та переміщує вказівник на шкалі приладу. Принципова відмінність рН-метрів за такою схемою є наявність високоомного електронного підсилювача вимірювальної та компенсаційної схеми. Основний недолік схеми – наявність кінематичної схеми (на рисунку не показана) та повзунка реохорда, які є чинниками виникнення додаткових похибок [13].

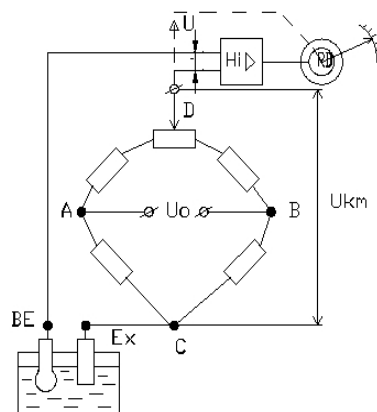


Рисунок 3.7 – Схема рН-метра з компенсацією з використанням
МОСТОВИХ СХЕМ

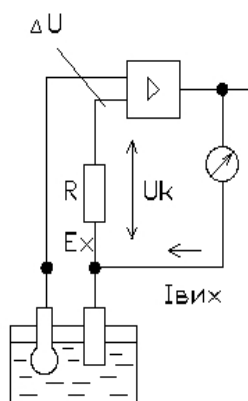


Рисунок 3.8 – Схема рН-метра із статичною компенсацією

Більш надійними є схеми (рис. 3.8) із статичною компенсацією, які використовують підсилювачі з глибоким від'ємним зворотнім зв'язком по струму. ЕРС E_x порівнюється з напругою U_K компенсації, яка дорівнює $U_{вих}$ підсилювача і визначається спадом напруги на опорі R , через який протікає вихідний струм підсилювача $I_{вих}$. Напруга $U_{вх}$ на вході підсилювача дорівнює [13]:

$$U_{вх} = \Delta U = E_x - U_{вих} = E_x - U_K = E_x - I_{вих} \cdot R. \quad (3.5)$$

Якщо коефіцієнт підсилення підсилювача прийняти рівним K , а він в свою чергу дорівнює відношенню напруг на його виході та вході:

$$K = U_{вих} / U_{вх}, \quad (3.6)$$

то вираз (3.5) можемо перетворити до виду:

$$E_x = (1 + 1/K) U_{вих} \quad (3.7)$$

Із (3.6) видно, що при достатньо великому коефіцієнті підсилення K :

$$E_x \cong U_{вих} = I_{вих} \cdot R. \quad (3.8)$$

Таким чином, струм, який протікає у вихідному каскаді підсилювача (при сталому R) пропорційний ЕРС гальванічної комірки рН-метра. Вимірюючи струм $I_{вих}$ міліамперметром, можна визначити E_x , тобто, рН розчину. Використання такої статичної схеми компенсації (рис. 3.8) дозволяє

в багато раз зменшити струм від електродної комірки, так як еквівалентний вхідний опір приладу для такої схеми зростає в $(K+1)$ разів, тобто,

$$R_{екв} = R_{вх} (K+1), \quad (3.9)$$

де $R_{вх}$ - вхідний опір підсилювача.

3.3 Оцінка невизначеності методик титрування субстанцій із використанням покрокового підходу

3.3.1 Загальні вимоги до невизначеності методик кількісного визначення

Згідно з концепцією, прийнятою в даний час в міжнародній метрології, кількісною характеристикою якості результату вимірювання є його невизначеність. Загальні правила оцінювання і вираження невизначеності вимірювання дані в документі ISO [22]. Концепція невизначеності є порівняно молодого і на даному етапі відбувається її впровадження в різних сферах діяльності, пов'язаних з вимірюваннями. Керівництво щодо оцінювання та вираження невизначеності в кількісному хімічному аналізі розроблено Eurachem / Citac [23].

Згідно з [24] лабораторія повинна продемонструвати, що вона має в своєму розпорядженні достатні знання персоналу щодо всіх аспектів аналітичної процедури і значно впливають на невизначеність отриманих результатів. Система якості аналітичної лабораторії повинна включати процедури, які підтверджують, що значимі джерела невизначеності ідентифіковані і знаходяться під контролем. Ефективним способом вирішення цього завдання є оцінка невизначеностей. Існує два основні підходи для оцінки невизначеності вимірювання [23, 25]:

1. Ідентифікація і кількісна оцінка окремих компонентів, що вносять вклад в повну невизначеність, з наступним об'єднанням всіх складових. Такий підхід називають «покроковим».

2. Оцінка даних, отриманих в ході внутрішньолабораторних процедур контролю якості, валідаційних досліджень, міжлабораторних випробувань або програм професійного тестування. Дані, отримані таким чином, є поєднаннями складових невизначеності. Такий підхід називають «узагальнюючим».

На практиці часто використовують комбінацію цих двох підходів. При виконанні оперативного контролю якості результатів рекомендовано використовувати дані отримані із застосуванням узагальнюючого підходу; покроковий підхід може бути корисний, коли потрібно одержати оцінку окремих складових невизначеності, наприклад: при дослідженні результатів, що виходять за рамки специфікації, для встановлення критеріїв прийнятності характеристик вимірювальних приладів, при оцінці критичних параметрів методики [26].

Покроковий спосіб оцінки невизначеності є досить трудомістким і вимагає розробки підходів, які є індивідуальними для кожного методу. Однак одержувані при цьому результати дуже корисні для контрольної-аналітичних лабораторій для вирішення своїх повсякденних завдань.

Наприклад, в разі титрування покрокова оцінка невизначеностей дозволяє оцінити вплив температури, невизначеності бюретки, способу стандартизації титруваного розчину і ін. на одержувані результати, що дозволяє вводити необхідні корективи, вибирати відповідне обладнання і посуд, встановлювати критерії прийнятності при тестуванні персоналу і ін [26].

Слід зазначити, що оцінка невизначеності методик в рамках Керівництва ISO [22] багато в чому перегукується з прогнозом невизначеності методик при проведенні їх валідації за Державною Фармакопеї України (ДФУ) [27]. Однак підхід Керівництва дещо відрізняється від підходу, описаного в ДФУ в рамках валідації методик. З огляду на загальне визнання в Європі підходу Керівництва ISO [22], систематичне розгляд його в умовах України становить значний інтерес.

Відповідно до вимог ДФУ гранично допустима невизначеність методик кількісного визначення $\max \Delta_{As}$, виражена як односторонній відносний довірчий інтервал для рівня довірчої ймовірності 95%, визначається зі співвідношення [27]:

$$\Delta_{As} \leq \max \Delta_{As} = B_H - 100\% \quad (3.10)$$

де B_H — верхня границя вмісту речовини, що визначається за специфікацією, в процентах.

3.3.2 Алгоритм оцінки невизначеності вимірювання

Відповідно до підходу Eurachem/Citac [23] процедура оцінки невизначеності вимірювання може бути представлена як послідовність наступних кроків:

Крок 1. Докладний опис аналітичної методики. Даний опис включає послідовність операцій, які повинні бути виконані, і формулу розрахунку величини, що визначається, із зазначенням параметрів, від яких вона залежить.

Крок 2. Ідентифікація джерел невизначеності.

Крок 3. Кількісна оцінка складових невизначеності.

Крок 4. Розрахунок сумарної стандартної невизначеності.

Перед об'єднанням всі складові невизначеності повинні бути виражені як стандартні невизначеності, тобто у вигляді стандартних відхилень.

Якщо складова невизначеності була оцінена експериментально виходячи з розсіювання результатів повторних вимірів, вона може бути легко виражена як стандартне відхилення. Такий спосіб оцінки називається оцінкою невизначеності за типом А. Метод оцінювання невизначеності іншим способом, ніж статистичний аналіз рядів спостережень, називається оцінкою невизначеності за типом В [22].

Якщо невизначеність оцінюється за результатами попередніх випробувань, вона може бути виражена як стандартне відхилення або як довірчий інтервал. Якщо довірчий інтервал вказано з рівнем довірчої

ймовірності (наприклад, у вигляді $\pm a$ при 95%), для розрахунку стандартної невизначеності значення a ділять на коефіцієнт нормального розподілу, що відповідає рівню довірчої ймовірності. Так, для загальноприйнятої в аналітичній практиці ймовірності 95% цей коефіцієнт дорівнює 2, і стандартне відхилення дорівнює $a / 2$ [23].

Якщо межі $\pm a$ дані без вказівки рівня довірчої ймовірності, стандартну невизначеність розраховують, виходячи з передбачуваного розподілу ймовірностей, заснованого на досвіді або іншій інформації.

Якщо очікується, що вимірювана величина з однаковим ступенем ймовірності може прийняти будь-яке значення в межах зазначених границь, то зазвичай передбачається прямокутний розподіл зі стандартним відхиленням $a/\sqrt{3}$ [23].

Якщо очікується, що вимірювана величина з меншою ймовірністю може прийняти значення поблизу зазначених границь, то зазвичай передбачається трикутний розподіл зі стандартним відхиленням $a / \sqrt{6}$ [23].

Після оцінки індивідуальних або групових складових невизначеності і вираження їх у вигляді стандартного відхилення наступним етапом є розрахунок сумарної стандартної невизначеності.

У загальному вигляді залежність між сумарною стандартною невизначеністю $u_c(y)$ величини y і невизначеністю незалежних параметрів x_1, x_2, \dots, x_n , від яких вона залежить, має вигляд [23]:

$$u_c(y(x_1, x_2, \dots)) = \sqrt{\sum_{i=1, n} c_i^2 u(x_i)^2} = \sqrt{\sum_{i=1, n} u(y, x_i)^2}, \quad (3.11)$$

де: $y(x_1, x_2, \dots)$ — функція декількох параметрів x_1, x_2, \dots ; c_i — коефіцієнт чутливості, розрахований як $c_i = \partial y / \partial x_i$, часткова похідна величини y по x_i ; $u(y, x_i)$ - складова невизначеності величини y , обумовлена невизначеністю x_i . У деяких випадках вираз для сумарної невизначеності скорочується до більш простих форм.

На заключному етапі сумарна стандартна невизначеність множиться на обраний коефіцієнт охоплення для отримання розширеної невизначеності.

Розширена невизначеність визначає інтервал навколо результату вимірювання, в межах якого, як очікується, знаходиться більша частина розподілу значень, які з достатньою наближеністю могли бути приписані вимірюваній величині [22].

При виборі величини коефіцієнта охоплення k повинні бути розглянуті наступні аспекти:

- необхідний рівень довіри;
- наявні знання про розподіл ймовірностей;
- наявні знання про число значень, використаних при оцінці випадкових ефектів.

На практиці для рівня довіри 95 % коефіцієнт охоплення рекомендовано прийняти рівним 2 [22, 23].

3.3.3 Ідентифікація та способи оцінки складових невизначеності

Методики титрування виконують в два етапи: стандартизація титранту (визначення титру) і власне титрування досліджуваної проби. Процедура пробоподготовки, як правило, включає взяття і розчинення наважки. Оцінка невизначеності, строго кажучи, повинна застосовуватися до конкретної аналітичної методики, а не методу в цілому [23].

Результат титриметричного визначення є функцією наступних змінних: маса наважки, об'єм титранту в кінцевій точці титрування, об'єм контрольного досвіду, концентрація титрованого розчину, молярна маса еквівалента речовини, що визначається.

Оцінка невизначеності зважування. Виробники ваг ідентифікують три складових невизначеності зважування: збіжність; невизначеність зчитування з шкали ваг (цифрова здатність); невизначеність калібрування ваг [23]. У невизначеності калібрування ваг виділяють дві можливих складових, що визначаються як чутливість ваг і їх лінійність. При виконанні процедури зважування за різницею мас на одних вагах і в дуже вузькому діапазоні невизначеність, що пов'язана з чутливістю, як правило, є незначною.

Поправку на виштовхуючу силу повітря не враховують відповідно до рекомендацій про умовне значенні результату зважування в повітрі [28, 29].

У даний час в Україні повірка ваг виконується за [30].

Ваги загального призначення застосовують для зважування, ваги зразкові призначені для атестації і повірки гирь. Розрізняють ваги загального призначення 1-4-го класів.

В ході перевірки ваги навантажують гирями десяти значень маси, рівномірно розподілених в діапазоні від найменшої до найбільшої границі зважування. Значення похибки визначають як різницю показів ваг і паспортного значення маси гирі для одиничного зважування, таким чином, отримане відхилення містить як систематичну, так і випадкову складові [30].

Відповідно до вимог ДФУ [27], заснованих на Керівництві Європейської Фармакопеї [31], невизначеність процедури зважування не повинна перевищувати 0,2 мг. Якщо зіставити вимоги [30] і вимоги [27], можна зробити наступні висновки:

– для виконання фармакопейного аналізу можуть бути використані ваги 2-го класу з найбільшою границею зважування до 20 г або ваги 1-го класу з найбільшою границею зважування до 200 г;

– гранично допустима невизначеність ваг, які можуть бути використані, менше гранично допустимої невизначеності зважування.

Дані складові невизначеності вносять внесок в експериментально спостережувану невизначеність маси наважки, тобто є випадковими складовими. Виразимо розширену невизначеність зважування (0.2 мг) у вигляді стандартної невизначеності. Стандартна невизначеність зважування є комбінацією декількох складових, деякі з них розподілені нормально. Для рівня довірчої ймовірності 95% використовуємо коефіцієнт охоплення 2 [22, 23]:

$$u(m_i) = 0,2/2 = 0,1\text{мг} \quad (3.12)$$

де: $u(m_i)$ — стандартна невизначеність одиничного вимірювання.

При застосуванні наважки за різницею мас невизначеність маси наважки ($u(m)$) включає невизначеність маси тари і невизначеність маси тари з наважкою і розраховується за формулою:

$$u(m) = \sqrt{2} \cdot u(m_i) = 1,4 \cdot 0,1 = 0,14 \text{ мг} \quad (3.13)$$

Оцінка невизначеності об'єму титранту. Невизначеність об'єму титранту має такі складові:

- невизначеність калібрування бюретки;
- невизначеність, обумовлена температурними флуктуаціями;
- невизначеність зчитування з шкали бюретки;
- невизначеність визначення кінцевої точки титрування, яка має дві складові:
 - випадкова складова визначення кінцевої точки;
 - систематична складова – можливе зміщення (bias) визначається кінцевої точки від точки еквівалентності.

Невизначеність калібрування бюрет. Невизначеність калібрування бюрет оцінюється на основі допусків до точності поставленого об'єму. Сума невизначеності, що поставляється, буде раціоналізацією як КК без зазначення рівня ймовірності довіри та можливого розподілу ймовірностей. Існують приклади використання прямокутного і трикутних розподілів для розрахунку стандартної невизначеності. Керівництво Eurachem/Citac [23] рекомендує використовувати трикутний розподіл в цьому випадку. Тоді невизначеність калібрування бюрети набуває значення:

$$u_{V,cal} = \frac{a}{\sqrt{6}}, \quad (3.14)$$

Відповідно до вимог ДФУ [35] під час кількісних випробувань необхідно використовувати мірний посуд класу А.

Невизначеність, обумовлена температурними ефектами. При оцінці невизначеності вимірювання об'єму за допомогою мірного посуду слід враховувати наступне:

- об'єм мірної посуду калібрується на температуру 20 °С;

– під час виконання експерименту температура може змінюватися.

Оцінка невизначеності даних ефектів виконується, виходячи з коефіцієнта об'ємного розширення розчинника і допустимого в лабораторії діапазону коливання температур. Можливі зміни об'єму титранту розраховують за формулою:

$$\Delta V = \pm (V \cdot \Delta T \cdot \alpha) \quad (3.15)$$

де: V – вимірний об'єм; ΔT – півширина інтервалу зміни температури; α – коефіцієнт об'ємного розширення розчинника. Для впливу температурних ефектів використовуємо прямокутний розподіл. Стандартну невизначеність розраховують за формулою [34, 40]:

$$u_{V,t} = \frac{(V \times \Delta T \times \alpha)}{\sqrt{3}}. \quad (3.16)$$

Об'єм, скоригований на температуру в лабораторії, розраховують за формулою [28]:

$$V' = V \cdot [1 - \alpha \cdot (T - 20)] \quad (3.17)$$

де: V' – об'єм, скоригований на температуру в лабораторії; V – вимірне значення об'єму, каліброване на температуру 20 °C; α – коефіцієнт об'ємного розширення розчинника, °C⁻¹; T – температура при проведенні випробування, °C.

Вираз для розрахунку вмісту аналізовані речовини методом титрування з урахуванням параметрів установки титру можна записати в наступному вигляді [28]:

$$\frac{m_{st} \times M \times V \times 100\%}{M_{st} \times V_{st} \times m}, \quad (3.18)$$

де: m – маса наважки випробуваної речовини, г; m_{st} – маса наважки стандартної речовини, г; V – об'єм, який був використаний на титрування досліджуваної проби, мл; V_{st} – об'єм, який був використаний на титрування проби стандартного речовини, мл; M – молярна маса еквівалента випробуваної речовини, г/моль; M_{st} – молярна маса еквівалента стандартної

речовини, г/моль. У разі коригування об'ємів на поточне значення температури вираз (3.18) набуває вигляду:

$$\frac{m_{st} \times M \times 100\%}{M_{st} \times m} \times \frac{V'}{V'_{st}} = \frac{m_{st} \times M \times 100\%}{M_{st} \times m} \times \frac{V \times [1 - \alpha \times (T - 20)]}{V_{st} \times [1 - \alpha \times (T - 20)]} \quad (3.19)$$

На основі формули (3.19) розраховано величини зсуву результату титрування, що виникають внаслідок різниці температур при титруванні та встановленні титру і різниці цих температур від стандартної температури калібрування скляного посуду (20 ° С) для різних фармакопейних титрантів.

Невизначеність зчитування з шкали бюретки. Невизначеність зчитування з шкали приладу дорівнює половині ціни поділки приладу. Для розрахунку стандартної невизначеності Керівництво ISO [22] рекомендує використовувати прямокутний розподіл. З огляду на те, що стандартне відхилення даного розподілу дорівнює половині діапазону можливих значень, поділений на $\sqrt{3}$, отримаємо [40]:

$$u_{read} = \frac{d}{\sqrt{12}}, \quad (3.20)$$

де: d – ціна поділки приладу.

Очевидно, що при роботі з бюреткою [36, 37, 38] невизначеність зчитування повинна бути врахована двічі: при установці нуля і при зчитуванні доставленого об'єму [39]. В даному наближенні невизначеність установки нуля прирівнюється до невизначеності зчитування. Таким чином, отримуємо формулу розрахунку невизначеності зчитування з шкали бюретки:

$$u_{V,read} = \sqrt{2 \times \left(\frac{d}{\sqrt{12}}\right)^2} = \frac{d}{\sqrt{6}}. \quad (3.21)$$

Оцінка невизначеності об'єму, що додається поршневою бюреткою. Оцінку невизначеності об'єму, що додається поршневою бюреткою, можна виконати на підставі специфікації виробника або специфікації стандарту [26]. Для даного виду обладнання стандарт ISO нормує гранично допустимі систематичну і випадкову похибки [40], що визначають ваговим методом з десяти повторювань. Випадкова похибка нормується стандартом [26] у вигляді стандартного відхилення, тому для розрахунку сумарної стандартної невизначеності вимоги до цього стандартного відхилення використовують «як є». Для вираження систематичної похибки у вигляді стандартної невизначеності використовуємо трикутний розподіл, так само як для скляної бюретки.

Оцінка невизначеності взяття аліквоти. Невизначеність об'єму, що додається піпеткою, має такі складові [28]:

- невизначеність калібрування піпетки;
- невизначеність, обумовлена температурними ефектами;
- невизначеність роботи аналітика.

Способи оцінки перших двох складових аналогічні розглянутим вище для складових невизначеності об'єму, що додається бюреткою. Невизначеність роботи аналітика може бути оцінена статистичними методами.

Невизначеність визначення кінцевої точки титрування. При візуальній фіксації кінцева точка титрування визначається за зміною забарвлення індикатора. При цьому кількість титранту, що додається, завжди більше того, яке потрібно для спрацьовування сигналу, воно ніколи не буває менше. Випадкову складову визначення кінцевої точки титрування можна оцінити за величиною краплі, що додається бюреткою. Якщо для величини надлишку прийняти прямокутне розподіл: нуль – нижня межа, об'єм краплі (V_{drop}) – верхня границя, очікуване значення надлишку буде $V_{drop}/2$, а пов'язане з ним стандартне відхилення визначається також, як в співвідношенні (3.20):

$$U_{V, \text{endpoint}} = \frac{V_{\text{drop}}}{\sqrt{12}}. \quad (3.22)$$

Об'єм краплі залежить від форми зливного кінчика бюретки і від величини поверхневого натягу титранту. Неправильно підібраний індикатор або його кількість роблять внесок в систематичну похибку результату титрування. Оцінити значення систематичного ефекту, обумовленого індикаторною похибкою, можна, виходячи із значень констант рівноваги речовини, що титрують, й індикатора та концентрацій даних речовин в точці еквівалентності. Ідеальними будуть умови, при яких індикаторна похибка незначна в порівнянні з необхідною точністю аналізу [25, 31].

Кінцева точка потенціометричного титрування визначається за різкою зміною потенціалу індикаторного електрода поблизу точки еквівалентності. Даний спосіб визначення точки еквівалентності характеризується високою точністю і збіжністю [41]. В рамках даної роботи невизначеність потенціометричного визначення кінцевої точки титрування прийнята незначною.

Оцінка невизначеності контрольного дослідження. Техніка проведення контрольного дослідження може бути різною [28]. В даному розділі обговорюється оцінка невизначеності контрольного дослідження, що виконується за схемою: паралельно титруванню випробуваного розчину проводиться титрування контрольного дослідження, об'єму якого (V_0) потім віднімається з об'єму титрування випробуваного розчину (V). Така схема експерименту найбільш часто використовується в аналітичній практиці. Величина об'єму контрольного дослідження, нарівні з іншими незалежними змінними, входить в розрахункову формулу і має свою невизначеність. Об'єм титрування контрольного дослідження має такі ж складові невизначеності, що і об'єм титрування випробуваного розчину, проте слід враховувати, що допуски калібрування бюретки нормують границі допустимих похибок між будь-якими двома точками шкали бюретки, отже, для різниці об'ємів ($V-V_0$) невизначеність калібрування необхідно враховувати тільки один раз. Таким

чином, для оцінки невизначеності контрольного досліду слід враховувати складові: – невизначеність зчитування з шкали бюретки; – випадкову складову визначення кінцевої точки [23, 25].

Оцінка невизначеності концентрації титранта. Концентрація титрантів, використовуваних в фармакопейних методиках, встановлюється шляхом титрування наважки стандартної речовини (первинна стандартизація) або титруванням іншого титрованого розчину (вторинна стандартизація). Аналітична лабораторія може виконувати стандартизацію титранту за методикою, альтернативною фармакопейній, якщо буде показано, що вона задовольняє вимогам до точності результатів аналізу [28]. Невизначеність концентрації титрованого розчину може бути оцінена з використанням підходів до оцінки невизначеності результатів титриметричних випробувань, обговорених вище.

Додатковою складовою невизначеності титрованого розчину є чистота стандартної речовини. При використанні стандартних речовин, приготованих відповідно до Фармакопеї (вихідні стандартні речовини для титрованих розчинів), вміст основної речовини становить 100%, звідки можна зробити висновок про незначущість впливу невизначеності вмісту основної речовини на результати установки титру. У разі використання сертифікованих стандартів для титриметрії слід дотримуватися принципу незначущості впливу невизначеності змісту основної речовини на результати установки титру. Для оцінки невизначеності вмісту основної речовини Керівництво Eurachem / Citac [23] рекомендує використовувати прямокутний розподіл:

$$u_{st_purity} = \frac{a}{\sqrt{3}}, \quad (3.23)$$

де: a – максимальне значення відхилення вмісту основної речовини від зазначеного в сертифікаті.

У разі використання готових комерційних титрованих розчинів або фіксаналов невизначеність концентрації титранту оцінюють, виходячи з даних виробника.

Невизначеність молярної маси. Молярні маси випробуваної речовини і стандартної речовини використовуються у формулі розрахунку результатів випробувань і мають своє значення невизначеності. Невизначеність молярної маси речовини може бути оцінена з величин невизначеності атомних мас елементів, що входять до складу молекули [28]. Дані по невизначеності атомних мас елементів публікуються у спеціальних довідниках. При вирішенні завдань титриметричного аналізу невизначеність величин молярних мас незначущі в порівнянні з найбільшими складовими невизначеності.

3.3.4 Розрахунок сумарної стандартної невизначеності

З точки зору оцінки невизначеності можна виділити наступні варіанти методу титрування:

- потенціометричні титрування / титрування з візуальної фіксацією кінцевої точки;
- водне титрування / неводне титрування;
- титрування з використанням скляної бюретки / титрування з використанням цифрового дозуючого пристрою.

Виходячи з аналізу розглянутих вище складових, розраховано сумарні стандартні невизначеності видів титрування, що найбільш часто зустрічаються в аналізі фармацевтичних субстанцій. Відносну стандартну невизначеність результатів титрування розраховували за формулою [28,41]:

$$\frac{u(X)}{X} = \sqrt{\left(\frac{u(m)}{m}\right)^2 + \left(\frac{u(V)}{V}\right)^2 + \left(\frac{u(c)}{c}\right)^2}, \quad (3.24)$$

де: $\frac{u(m)}{m}$ – відносна стандартна невизначеність маси наважки при титруванні проби; $\frac{u(V)}{V}$ – відносна стандартна невизначеність об'єму титранту при

титрованні проби; $\frac{u(c)}{c}$ – відносна стандартна невизначеність концентрації титранту. Враховуючи співвідношення (3.13), відносна стандартна невизначеність маси наважки (200 мг) складає:

$$\frac{u(m)}{m} = \frac{0.14}{200} = 0.0007. \quad (3.25)$$

Оцінка невизначеності титрування з візуальною фіксацією кінцевої точки. Класичним обладнанням для відмірювання титранту при титруванні з візуальною фіксацією кінцевої точки є скляна бюретка. В даний час як альтернативи набувають поширення цифрові дозуючі пристрої (цифрові бюретки). Методи оцінки невизначеності цифрових бюреток ближчі до методів оцінки потенціометричних титраторів і будуть розглянуті нижче. В даному розділі проведена оцінка невизначеності при роботі на скляних бюретках [36-39].

Невизначеність результатів титрування залежить від наступних характеристик бюретки: – границя похибки вимірювання рідини, що зливається (невизначеність калібрування); – ціна поділки бюретки; – об'єм краплі. Фармакопейні методики водного титрування передбачають зазвичай використання бюреток місткістю 25 мл, а неводного титрування – 10 мл. Об'єм краплі неводного титранту відповідає критерію незначущості для складової невизначеності для бюреток місткістю як 10 мл, так і 25 мл. Отримані висновки можуть пояснити той факт, що фармакопейні методики водного титрування найчастіше передбачають використання бюреток місткістю 25 мл і неводного титрування – 10 мл.

Оцінку випадкової складової невизначеності визначення кінцевої точки титрування проводили, виходячи з величин об'єму краплі: водний титрант – $V_{drop} = 0.05$ мл, розчин хлорної кислоти – $V_{drop} = 0.02$ мл. Складові невизначеності, обумовлені температурними ефектами, для водних і неводних титрантів слід розглядати окремо. Відносну стандартну невизначеність об'єму титранту для титрування з візуальною фіксацією кінцевої точки розраховували за формулою [42,44]:

$$\frac{u(V)}{V} = \frac{\sqrt{u_{V,cal}^2 + u_{V,read}^2 + u_{V,read_blank}^2 + u_{V,endpnt}^2 + u_{V,endpnt_blank}^2 + u_{V,t}^2}}{V}, \quad (3.26)$$

де $u_{V,cal}$ – невизначеність калібрування бюретки, мл; $u_{V,read}$ – невизначеність зчитування з шкали бюретки при титруванні проби, мл; $u_{V,read_blank}$ – невизначеність зчитування з шкали бюретки при титруванні контрольного дослідження, мл; $u_{V,endpnt}$ – випадкова складова невизначеності визначення кінцевої точки при титруванні проби, мл; $u_{V,endpnt_blank}$ – випадкова складова невизначеності визначення кінцевої точки при титруванні контрольного дослідження, мл; $u_{V,t}$ – невизначеність, обумовлена температурними флуктуаціями, мл.

Невизначеність калібрування бюретки розраховували за формулою (3.14). Невизначеність зчитування з шкали бюретки розраховували за формулою (3.21). Випадкову складову невизначеності визначення кінцевої точки розраховували за формулою (3.22).

Титрування з використанням водних титрантів. Різниця температур при установці титру і титруванні досліджуваної проби для водних титрантів не дає значного зміщення (систематичної похибки) при $max\Delta_{As} \geq 1\%$, тобто корекція на різницю температур не потрібно. Багато водних титрантів є досить стабільними і їх рекомендований термін придатності може становити від декількох днів до двох тижнів [42]. Оцінку невизначеності, обумовленої температурними ефектами, для водних титрантів виконували, виходячи з коефіцієнта об'ємного розширення води та допустимого в лабораторії діапазону коливання температур за формулою (3.16).

Розрахунки оцінки невизначеності об'єму титранту при титруванні випробуваної проби водним титрантом бюреткою місткістю 25 мл виконані за формулою (3.26).

За результатами оцінки невизначеності об'єму титранту при візуальному титрування водним титрантом бюреткою місткістю 25 мл можна зробити наступні висновки:

– при використанні бюретки з ціною поділки 0.05 мл всі складові невизначеності об'єму титранту значимі і досить рівнозначні;

– при використанні бюретки з ціною поділки 0,1 мл збільшується невизначеність зчитування з шкали бюретки; невизначеність об'єму, що обумовлена флуктуаціями температури, і невизначеність визначення кінцевої точки стають незначущі.

Найбільш часто використовують водні титранти, що застосовують в кількісних випробуваннях субстанцій, це 0.1 М розчин хлористоводневої кислоти і 0.1 М розчин натрію гідроксиду. Відповідно до ДФУ [35] стандартизація 0.1 М розчину хлористоводневої кислоти проводиться по наважці стандартного натрію карбонату (первинна стандартизація), стандартизація 0.1 М розчину натрію гідроксиду проводиться по аліквотах титрованого розчину хлористоводневої кислоти (вторинна стандартизація).

Відносну стандартну невизначеність концентрації титранту для первинної стандартизації розраховували за формулою [41]:

$$\frac{u(c)}{c} = \sqrt{\left(\frac{u(m_{st})}{m_{st}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{st})}{V_{st}}\right)^2}, \quad (3.27)$$

де $\frac{u(m_{st})}{m_{st}}$ – відносна стандартна невизначеність маси наважки при установці титра; $\frac{u(V)}{V}$ – відносна стандартна невизначеність об'єму титранту при установці титру.

Відносну стандартну невизначеність маси наважки розраховували за формулою (3.13). Відносну стандартну невизначеність об'єму титранту розраховували за формулою (3.26). Відносну стандартну невизначеність концентрації титранту для вторинної стандартизації розраховували за формулою [41]:

$$\frac{u(c)}{c} = \sqrt{\left(\frac{u(V_{al})}{V_{al}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{st})}{V_{st}}\right)^2 + \left(\frac{u(c_1)}{c_1}\right)^2}, \quad (3.28)$$

де $\frac{u(V_{al})}{V_{al}}$ – відносна стандартна невизначеність об'єму аліквоти при установці титру; $\frac{u(V)}{V}$ – відносна стандартна невизначеність об'єму титранту при установці титру; $\frac{u(c_1)}{c_1}$ – відносна стандартна невизначеність концентрації первинно стандартизованого титранту.

Відносну стандартну невизначеність об'єму титранту розраховували за формулою (3.26). Відносну стандартну невизначеність концентрації титранту для первинної стандартизації розраховували за формулою (3.27).

Відносну стандартну невизначеність об'єму аліквоти розраховували за формулою [41,42]:

$$\frac{u(V_{al})}{V_{al}} = \frac{\sqrt{u_{V,cal}^2 + u_{V,t}^2 + u_{V,random}^2}}{V_{al}}, \quad (3.29)$$

де $u_{V,cal}$ – невизначеність калібрування піпетки, мл; $u_{V,t}$ – невизначеність, обумовлена температурними флуктуаціями, мл; $u_{V,random}$ – невизначеність роботи аналітика, мл.

При цьому використовували ті ж розподіли, що і для формули (3.26).

Невизначеність роботи аналітика при взятті аліквоти оцінювали шляхом об'єднання вибірок, отриманих від 3-х аналітиків на піпетці Мора класу А місткістю 20 мл. Об'єднане стандартне відхилення склало 0.006 мл, об'єднане число ступенів свободи – 42.

Розрахунки оцінки відносної стандартної невизначеності результатів аналізу візуального титрування 0.1 М розчином хлористоводневої кислоти (первинна стандартизація титранту) і 0.1 М розчином натрію гідроксиду (вторинна стандартизація титранту) бюреткою місткістю 25 мл (клас А) виконані за формулою (3.24).

За результатами оцінки невизначеності результатів аналізу візуального титрування водним титрантом бюреткою місткістю 25 мл можна зробити наступні висновки:

– при використанні бюретки з ціною поділки 0.05 мл відносна стандартна невизначеність маси наважки близька до рівня незначущості в порівнянні з невизначеністю об'єму титранту і незначущі в порівнянні з найбільшою складовою невизначеності – невизначеністю концентрації титранту;

– при використанні бюретки з ціною поділки 0,1 мл відносна стандартна невизначеність маси наважки незначущі в порівнянні з невизначеністю об'єму титранту і невизначеністю концентрації титранту.

Титрування з використанням неводних титрантів. Як неводний титрант в фармакопейному аналізі найчастіше використовується розчин хлорної кислоти в оцтовій кислоті. Різниця температур понад 2 °С дає для цього титранту значуще зміщення результатів титрування при $\max \Delta_{As} \leq 1\%$, і ДФУ передбачає коригування виміряного об'єму на температуру [36]. До появи рекомендацій ДФУ, титр розчинів хлорної кислоти в оцтовій кислоті встановлювали безпосередньо перед використанням.

Технічно операція вимірювання температури титрованого розчину і подальше внесення коригувань в результати титрування є досить трудомісткою, оскільки протягом експерименту температура може змінюватися. Крім того, виміряне значення температури має свою невизначеність [42, 43]. Температура розчинів, що зберігаються в лабораторії, не завжди врівноважена з температурою повітря, що обумовлено різницею в теплоємності, і при заповненні бюретки температура розчину може змінюватися. При коригуванні виміряного об'єму на температуру (метод а) півширина інтервалу зміни температури прийнята рівною 0,75 °С, при установці титру перед використанням (метод б) – 2 °С. Розрахунки виконані за формулою (3.16).

Розрахунки оцінки невизначеності об'єму титранту при титруванні випробуваної проби розчином хлорної кислоти в оцтовій бюреткою місткістю 10 мл (клас А) виконані за формулою (3.26).

За результатами оцінки невизначеності об'єму титранту при візуальному титруванні розчином хлорної кислоти бюреткою місткістю 10 мл можна зробити наступні висновки[43]:

1. Коригування виміряного об'єму на температуру виконується (метод а):

– при використанні бюретки з ціною поділки 0.02 мл всі складові невизначеності значимі, найбільша частка припадає на невизначеність калібрування бюретки і невизначеність зчитування з шкали бюретки;

– при використанні бюретки з ціною поділки 0.05 мл збільшується невизначеність зчитування з шкали бюретки, невизначеність об'єму, обумовлена флуктуаціями температури, і невизначеність визначення кінцевої точки стають незначущі.

2. Коригування вимірюваного об'єму на температуру не виконується (метод б):

– при використанні бюретки з ціною поділки 0.02 мл всі складові невизначеності значимі, найбільша частка припадає на невизначеність обумовлену флуктуаціями температури;

– при використанні бюретки з ціною поділки 0.05 мл найбільша частка припадає на невизначеність зчитування з шкали бюретки, невизначеність визначення кінцевої точки стає незначною.

Розрахунки оцінки відносної стандартної невизначеності концентрації 0.1 М розчину хлорної кислоти, стандартизованого відповідно до ДФУ і за модифікованою методикою і без коригування об'єму на температуру, виконані за формулою (3.27).

Розрахунки оцінки відносної стандартної невизначеності результатів аналізу візуального титрування 0.1 М розчином хлорної кислоти бюреткою місткістю 10 мл (клас А) з коригуванням і без коригування виміряного об'єму на температуру і установкою титру відповідно до ДФУ [35] виконані за формулою (3.24).

За результатами оцінки невизначеності результатів аналізу візуального титрування 0.1 М розчином хлорної кислоти відповідно до ДФУ і за модифікованою методикою можна зробити висновок про незначущості невизначеності маси наважки в порівнянні з невизначеністю об'єму титранту і невизначеністю концентрації титранту.

Оцінка невизначеності потенціометричного титрування. Оцінка невизначеності методик потенціометричного титрування виконана для варіанту з використанням автоматичного титратора. Подача титранту в автоматичних титраторах здійснюється за допомогою поршневої бюретки. Поршневі бюретки можуть використовуватися також як альтернатива скляній бюретці для індикаторного титрування [36-38].

Відносну стандартну невизначеність об'єму титранту при титруванні на поршневі бюретці розраховували за формулою [42]:

$$\frac{u(V)}{V} = \frac{\sqrt{u_{V,cal}^2 + u_{V,random}^2 + u_{V,t}^2}}{V}, \quad (3.30)$$

де $u_{V,cal}$ – невизначеність калібрування бюретки титратора, мл; $u_{V,random}$ – випадкова складова невизначеності об'єму, що додається бюреткою, мл; $u_{V,t}$ – невизначеність, обумовлена температурними флуктуаціями, мл.

Контрольний дослід в методиках потенціометричного титрування, як правило, не виконується [44], невизначеність визначення кінцевої точки прийнята незначною. Потенціометричне титрування зазвичай дає більш точні результати, ніж індикаторне, тому оцінка невизначеності проведена для «найгіршого» випадку – неводне титрування розчином хлорної кислоти бюреткою місткістю 10 мл без коригування об'єму на температуру. Розрахунки виконані за формулами (3.13, 3.24, 3.27, 3.30).

За результатами оцінки невизначеності об'єму титранту при потенціометричному титруванні 0.1 М розчином хлорної кислоти бюреткою місткістю 10 мл можна зробити висновок про те, що всі складові невизначеності об'єму титранту значимі і досить рівнозначні.

За результатами оцінки невизначеності результатів аналізу методом потенціометричного титрування 0.1 М розчином хлорної кислоти бюреткою місткістю 10 мл можна зробити висновок про значущість усіх складових невизначеності, найбільша частка припадає на невизначеність об'єму титранту і невизначеність концентрації титранту.

Відносну стандартну невизначеність об'єму титранту при потенціометричному титруванні по різниці об'єму між двома стрибками потенціалу розраховували за формулою [42]:

$$\frac{u(V)}{V} = \frac{\sqrt{u_{V,cal}^2 + u_{V1,random}^2 + u_{V2,random}^2 + u_{V1,t}^2 + u_{V2,t}^2}}{V}, \quad (3.31)$$

де $u_{V,cal}$ – невизначеність калібрування бюретки, мл; $u_{V1,random}$ – випадкова складова невизначеності об'єму V_1 , що додається бюреткою, мл; $u_{V2,random}$ – випадкова складова невизначеності об'єму V_2 , що додається бюреткою, мл; $u_{V1,t}$ – невизначеність об'єму V_1 , що обумовлена температурними флуктуаціями, мл; $u_{V2,t}$ – невизначеність об'єму V_2 , що обумовлена температурними флуктуаціями, мл.

Розрахунки оцінки відносної стандартної невизначеності результатів аналізу при потенціометричному титруванні по різниці об'єму між двома стрибками потенціалу 0.1 М розчином натрію гідроксиду бюреткою місткістю 10 мл (ISO 8655-3) виконані за формулами (3.13, 3.24, 3.27, 3.31), результати наведено у табл. 3.3.

За результатами оцінки невизначеності об'єму титранту при потенціометричному титруванні по різниці об'єму між двома стрибками потенціалу можна зробити висновок про незначущості складової, зумовленої флуктуаціями температури при вимірюванні об'єму на першому стрибку.

За результатами оцінки невизначеності результатів аналізу методом потенціометричного титрування по різниці об'єму між двома стрибками потенціалу можна зробити висновок про значущість усіх складових

невизначеності, найбільша частка припадає на невизначеність об'єму титранту і невизначеність концентрації титранту.

Розширена невизначеність. Оцінка невизначеності проведена за типом В, стандартна невизначеність результатів аналізу є комбінацією декількох складових.

Для розрахунку розширеної невизначеності обраний коефіцієнт розширення 2 [22, 23]. Значення розширеної невизначеності для розглянутих вище варіантів титрування представлені в табл. 3.4.

Таблиця 3.3 – Результати оцінювання відносної стандартної невизначеності результатів аналізу при потенціометричному титруванні за різницею об'єму між двома стрибками потенціалу

Складові невизначеності об'єму титранта		Стандартна невизначеність, мл
1	Калібрування бюретки	$0,02/\sqrt{6}=0,082$
2	Випадкова складова об'єму, що додається ($V_1=1$ мл)	0,07
3	Випадкова складова об'єму, що додається ($V_2=9$ мл)	0,07
4	Флуктуації температури ($V_1=1$ мл)	$(1 \times 0,0002 \times 5) / \sqrt{3} = 0,0006$
5	Флуктуації температури ($V_2=9$ мл)	$(9 \times 0,0002 \times 5) / \sqrt{3} = 0,0055$
Критерій незначущості складової		$\leq 0,003$

невизначеності об'єму титранта	
Сумарна стандартна невизначеність об'єму титранта, мл	0,014
Відносна стандартна невизначеність об'єму титранта (V=8мл)	0,0017
Відносна стандартна невизначеність маси наважки	0,0007
Відносна стандартна невизначеність концентрації 0,1М розчину натрію гідроксиду	0,0016
Критерій незначущості відносно складової невизначеності	$\leq 0,0016$
Відносна стандартна невизначеність результатів аналізу	0,25

Таблиця 3.4 – Результати оцінювання розширеної невизначеності результатів аналізу методами титрування

1. Титрування з візуальною фіксацією кінцевої точки		
1.1 титрування з використанням водних титрантів	бюретка об'ємом 25 мл (клас А)	
	ціна поділки бюретки 0,05 мл	ціна поділки бюретки 0,1 мл
розширена невизначеність при первинній стандартизації титранта, %	0,66	1,0
розширена невизначеність при вторинній стандартизації титранта, %	0,78	1,2

1.2 неводне титрування розчином хлорної кислоти	бюретка об'ємом 10 мл (клас А)	
	ціна поділки бюретки 0,02 мл	ціна поділки бюретки 0,05 мл
розширена невизначеність при установці титра на бюретці об'ємом 25 мл з ціною поділки 0,05 мл, %	0,64	0,92
розширена невизначеність при установці титра на бюретці об'ємом 25 мл з ціною поділки 0,1 мл, %	0,89	1,1
2.Потенціометричне титрування (поршнева бюретка об'ємом 10 мл (ISO 8655-3))		
2.1 розширена невизначеність неводного титрування розчином хлорної кислоти, %	0,56	
2.2 розширена невизначеність титрування органічних основ за різницею стрибків потенціалу, %	0,50	

За результатами оцінки розширеної невизначеності можна зробити наступні висновки:

– використання бюреток місткістю 25 мл з ціною поділки 0,1 мл і бюреток місткістю 10 мл з ціною поділки 0.05 мл не відповідає вимогам точності для деяких видів титрування при $\max \Delta_{As} \leq 1\%$;

– невизначеність методики неводного титрування при використанні бюретки з ціною поділки 0.02 мл відповідає вимогам точності при $\max \Delta_{As} \geq 1\%$;

– поршневі бюретки, характеристики яких відповідають вимогам [26], забезпечують вимоги точності фармакопейних методик.

Для деяких видів титрування отримані значення невизначеності показують певний запас по точності, однак слід пам'ятати, що оцінка невизначеності проведена для «усередненої» фармакопейної методики і не враховує деяких можливих систематичних або випадкових ефектів, таких як, наприклад, вплив вуглекислого газу повітря при роботі з лужними розчинами, присутність титрів домішок та ін.

ВИСНОВКИ

У даній магістерській роботі у результаті проведених теоретичних досліджень було розглянуто особливості визначення активності іонів водню (рівня рН) індикаторним та інструментальними методами, при аналізі яких перевагу було віддано потенціометричному титруванню, який встановлює зв'язок між електродним потенціалом та активною концентрацією іонів у розчині.

Потенціометричний метод вимірювання рН заснований на вимірюванні електричного потенціалу при розміщенні спеціальної електродної системи в розчин, що аналізується. ЕРС електродної системи, яка пов'язана з активністю іонів водню у розчині, підлягає вимірюванню і безпосередньо слугує оцінкою виміряного рівня рН. З метою реалізації одного з різновидів розглянутого методу, а саме потенціометричного титрування, заснованого на вимірюванні різкої зміни (стрибок) потенціалу індикаторного електроду і подальшому оцінюванні рівня рН і концентрації речовини у розчині, було розроблено потенціометричний перетворювач та окремі блоки рН-метра.

Проведений детальний аналіз якісних та метрологічних аспектів потенціометричного титрування тобто похибок та способів їх компенсації дозволив здійснити оцінку невизначеності потенціометричного титрування згідно з вимогами Державної Фармакопеї України і представити дані з оцінювання відносної стандартної невизначеності результатів аналізу при потенціометричному титруванні за різницею об'єму між двома стрибка потенціалу та результати оцінювання розширеної невизначеності результатів аналізу методами титрування.

З отриманих значень невизначеності слідує, що спостерігається певний запас по точності, однак слід пам'ятати, що оцінка невизначеності проведена для «усередненої» фармакопейної методики і не враховує деяких можливих систематичних або випадкових ефектів.

ВИСНОВКИ

У даній магістерській роботі у результаті проведених теоретичних досліджень було розглянуто особливості визначення активності іонів водню (рівня рН) індикаторним та інструментальними методами, при аналізі яких перевагу було віддано потенціометричному титруванню, який встановлює зв'язок між електродним потенціалом та активною концентрацією іонів у розчині.

Потенціометричний метод вимірювання рН заснований на вимірюванні електричного потенціалу при розміщенні спеціальної електродної системи в розчин, що аналізується. ЕРС електродної системи, яка пов'язана з активністю іонів водню у розчині, підлягає вимірюванню і безпосередньо слугує оцінкою вимірюваного рівня рН. З метою реалізації одного з різновидів розглянутого методу, а саме потенціометричного титрування, заснованого на вимірюванні різкої зміни (стрибок) потенціалу індикаторного електроду і подальшому оцінюванні рівня рН і концентрації речовини у розчині, було розроблено потенціометричний перетворювач та окремі блоки рН-метра.

Проведений детальний аналіз якісних та метрологічних аспектів потенціометричного титрування тобто похибок та способів їх компенсації дозволив здійснити оцінку невизначеності потенціометричного титрування згідно з вимогами Державної Фармакопеї України і представити дані з оцінювання відносної стандартної невизначеності результатів аналізу при потенціометричному титруванні за різницею об'єму між двома стрибка потенціалу та результати оцінювання розширеної невизначеності результатів аналізу методами титрування.

З отриманих значень невизначеності слідує, що спостерігається певний запас по точності, однак слід пам'ятати, що оцінка невизначеності проведена для «усередненої» фармакопейної методики і не враховує деяких можливих систематичних або випадкових ефектів.

БІБЛІОГРАФІЧНА ДОВІДКА

Тема магістерської роботи: Розроблення потенціометричного перетворювача для вимірювання концентрації іонів водню у розчинах

Обсяг пояснювальної записки 89 аркушів.

Перелік аркушів графічної частини (5 аркушів):

Аркуш 1. МР.МТТм-51.00.00.001 – Структурна схема рН-метра;

Аркуш 2. МР.МТТм-51.00.00.002 – Чутливий елемент перетворювача;

Аркуш 3. МР.МТТм-51.00.00.003 – Електроди порівняння;

Аркуш 4. МР.МТТм-51.00.00.004 – Електрод скляний комбінований;

Аркуш 5. МР.МТТм-51.00.00.005 – Оцінювання розширеної невизначеності результатів аналізу методами титрування.

13.12.2024.

РоманюкЮ.В.
(Підпис) (П.І.Б.)