

Приложение 7 Измерение pH

1. Общая часть.

pH метр - это измерительный прибор, показывающий степень кислотности или щелочности раствора. Измеряется по шкале с 0 до 14. Термин pH извлекается из математического символа отрицательного логарифма “p” и химического символа водорода H. Отрицательный логарифм активности водородного иона является формальной дефиницией pH.

2. pH электрод.

Для измерения pH, прибор нуждается в комбинированном электроде, совместимом с большинством pH электродов, которые имеют BNC конекторы и нулевой потенциал (pH, где милливольтный выход электрода равен 0) приблизительно 7 pH.

Электрод.

Электрод является самой важной частью pH измерения. С хрупкой стеклянной мембраной электрода надо обращаться бережно. С целью защиты стеклянной мембраны и поддержания ее работы, она покрыта защитным резиновым колпачком, содержащим подходящий для сохранения раствор.

Уход за электродом и его поддержка в исправном состоянии.

pH электроды чувствительны к засорению и их надо содержать в чистоте. Ни в коем случае нельзя дотрагиваться до склянки или тереть ее, так как это индуцирует электрический заряд.

Сохранение.

С целью получения наилучших результатов сохраняйте pH склянку мокрой. Оптимальным раствором для сохранения комбинированного электрода является буфер с pH 4 (прозрачная, а не розовая жидкость) с 225 граммов KCl в литре. Если нет под рукой KCl, можно использовать и поваренную соль - NaCl. Другие буферы, а также и вода из водопровода, тоже являются приемлемой средой для сохранения, но надо избегать сохранения в деионизированной воде. Защитный резиновый колпачок, наполненный буферным раствором, обеспечивает идеальное сохранение на длительное время.

После использования.

После измерения сделайте, с целью лучшего сохранения, следующие действия в указанном порядке:

A/ вымойте электрод и эталонное соединение в деионизированной воде.

Б/ посредством резинового кольца/колпачка для остановки закройте отверстие для заполнения электрода (они необходимы только при электродах с добавлением жидкости).

В/ сохраните электрод так, как это было указано выше.

Смена электролита (только для электродов с добавлением жидкости).

Эталонный электролит надо заменить после продолжительного употребления или в случае высыхания внутреннего электролита. Для этой цели сделайте процедуру в нижеуказанном порядке:

- уберите защитный резиновый колпачок/кольцо, чтобы открыть отверстие для заполнения электрода. Выньте эталонный электрод при помощи шприца.
- заполните новым электролитом.

Подготовка нового электролита:

- Откройте меньшую склянку с KCl.
 - Добавьте деионизированной воды до уровня 20 ml.
 - Закройте и взболтайте, чтобы растворить KCl.
 - Добавляйте свежий электролит до уровня отверстия для заполнения.
- Использованный эталонный электролит должен быть 3М(МОЛ) KCl.
- Наденьте снова резиновое кольцо.

Повторное использование электрода.

- Вымойте соединение деионизированной водой.



Если и после этих процедур вы не успеете восстановить нормальную чувствительность электрода, попытайтесь обновить его (смотри Обновление)

Чистка электрода.

Нетронутые механически электроды могут быть восстановлены для нормальной работы посредством одной или комбинацией из нескольких процедур:

- депозит из солей:Р

Растворите наслоения подержав электрод 10-15 минут в воде из крана. Прополоскайте целиком деионизированной водой.

- наслоения жира

Вымойте рН электрод водой и небольшим количеством моющего вещества. Верх электрода вымойте деионизированной водой.

- **засоренное эталонное соединение.**

РН электроды имеют соединение, которое позволяет внутреннему раствору из измерительного электрода вытечь наружу – в раствор, являющийся объектом измерения. Частицы в растворе могут заткнуть соединение. Если у вас возникнет подозрение о засорении соединения, лучше почистите его.

Нагрейте раствор KCl до 60-80°C. Поставьте сенсорную часть рН электрода в раствор на 10 минут. Оставьте электрод охладиться пока он находится в еще несогретом растворе KCl.

- наслоение протеинов

Подготовьте 1%-вый пепсиновый раствор в 0.1 М HCl. Оставьте электрод на 10 минут. Прополоскайте деионизированной водой.

Запуск электрода.

Если вы точно соблюдали процедуры по сохранению и уходу, то электроды могут быть использованы сразу. Если электрод не показывает данные нормально - возможно он дегидрировал. Его можно восстановить: подержите электрод в идеальном для сохранения растворе (например буфер рН 4 раствор) на час-два. Если это не поможет, это означает, что электрод нуждается в реактивации.

Обновляющая процедура.

- Утопите электрод (или взболтайте) во фреоне или алкоголе на 5 минут.
- Оставьте в воде из под крана на 15 минут.
- Утопите и взболтайте в концентрированной кислоте (HCl, H₂SO₄) на 5 минут.
- Повторите процедуру Б – в воде из крана на 15 минут.
- Утопите и взболтайте в сильной щелочи (NaOH) на 5 минут.
- Повторите процедуру Б - в воде из крана на 15 минут.
- Проведите тест в стандартном, делающем калибровку, растворе.

Под конец проведите тест посредством стандартного буферного раствора, чтобы установить являются ли полученные результаты приемлемыми. Можете повторить процедуры с В до Ж. максимум 3 раза. Если не наступит улучшение, то это будет означать, что это и была продолжительность жизни электрода. Замените его новым.

Продолжительность жизни электрода.

Из за присущих им свойств, электроды имеют ограниченную продолжительность жизни. Это будет зависеть от того, как вы будете обращаться с ним и от того, какой раствор будете измерять. Надо иметь ввиду, что электрод старится, даже если Вы не будете им пользоваться. Обычно негодность изношенного электрода характеризуется получением неточных результатов или таких, которые не изменяются. Если они появятся, то электрод нельзя уже калибровать. РН электроды

хрупки и имеют ограниченную продолжительность жизни. Как долго будем пользоваться ими зависит от ухода за ними и от их употребления. Чем система грубее, тем короче жизнь зонда. По этой причине является хорошей идеей иметь под рукой резервный электрод, чтобы избежать простоев.

3. Буферные растворы

Буферами являются те растворы, которые имеют постоянные рН стоимости, а также способность противостоять изменениям уровня рН. Они используются для калибровки систем для измерения рН.

Буферные растворы (стандарт Pharmscoroeia) Для калибрования надо использовать только эти типы буферных растворов!

Описание	рН 7.00±0,01/20°C	РН 4.00±0,01/20°C
Состав	Медный двуводород-фосфат, динатриевый водород-фосфат,	Бура, раствор натриевого гидроксида
Температурные характеристики	10°C - 7.06 25°C - 6.99 20°C - 7.00 30°C - 6.98 40°C - 6.95 50°C - 6.91	10°C - 4.00 25°C - 4.00 20°C - 4.00 30°C - 4.00 40°C - 4.00 50°C - 4.05

4. Калибровка рН электрода

РН электроды подобны батареям - они истощаются с течением времени и вследствие их употребления. Из за старения электрода его стекло меняет свое сопротивление. Вот почему периодически электроды нуждаются в калибровке. После калибровки в рН буферном растворе их надо корректировать. Калибровка является важной частью ухода за электродом. Она обеспечивает корректную работу не только электрода, но и системы.

Обычно рН метры требуют калибровки по трем специфическим рН стоимостям.

Одна из калибровок осуществляется обычно при рН 7, вторая и третья при рН4 и рН10.



Лучшим вариантом является выбрать ближайший к действительной рН стоимости измеряемой пробы буфер. Используйте стандартные буферы для калибровки, с температурой равной температуре пробы.

Об электродах **Sensorex**, с которыми стандартно укомплектован анализатор молока, прочитайте следующую информацию:

Выходы pH электродов варьируют в зависимости от температуры таким образом, каким это предвидит теория. При необходимости Sensorex может доставить держатели pH электродов со вделанными температурными компенсаторами. Необходимость в автоматической компенсации зависит от изменений температуры, от измеренной стоимости pH и от необходимой точности измерения.

Ошибка в pH, порожденная температурой, является функцией температуры, а также и измеренной стоимости pH; это видно в таблице ниже. При pH - приблизительно 7, нет ошибки вследствие температуры и, конечно, при постоянной температуре такой ошибки не будет. Чем больше меняется температура по отношению к температуре окружающей среды при калибровке, тем больше pH уходит в сторону от 7 и тем большей становится ошибка.

Необходимость в температурной компенсации определяют требования к точности для соответствующего приложения. Например, для измерения pH в несвежей воде, где pH варьирует между 5 и 9 при температуре, изменяющейся между 5 и 45 °C, максимальная ошибка для pH - 0.12. Если необходимой точностью является 0,5 pH, тогда автоматическая компенсация не нужна. Или, в измеряемой жидкости, где pH варьирует с 5 до 11 и температура с 25 до 75°C, тогда ошибка будет 0,6 pH; в таком случае может быть нужна автоматическая компенсация.

Таблица о температурной ошибке pH

°C	PH										
	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
5	.30	.24	.18	.12	.06	0	.06	.12	.18	.24	.30
15	.15	.12	.09	.06	.03	0	.03	.06	.09	.12	.15
25	0	0	0	0	0	0	0	0	0		0
35	.15	.12	.09	.06	.03	0	.03	.06	.09	.12	.15
45	.30	.24	.18	.12	.06	0	.06	.12	.18	.24	.30
55	.45	.36	.27	.18	.09	0	.09	.18	.27	.36	.45
65	.60	.48	.36	.24	.12	0	.12	.24	.36	.48	.60
75	.75	.60	.45	.30	.15	0	.15	.30	.45	.60	.75
85	.90	.72	.54	.36	.18	0	.18	.36	.54	.72	.90

0 pH диапазон ошибки

Меньше .1 pH диапазон ошибки

5. pH - полезная информация

Для наивысшей точности при измерения pH, следуйте следующим советам:

- Для измерения проб используйте ту же самую технологию, при помощи которой Вы делали калибровку;
- Внимательно соблюдайте продолжительность размешивания проб, временные интервалы и условия;
- Калибруйте буферами, близкими до температуры пробы;
- Периодически калибруйте pH-электрод, например раз в каждый час для точности в размере 0.01 pH, или один раз в день для точности 0.1 pH;
- Для калибровки используйте свежие буферы. Избегайте загрязнения буферных растворов и не используйте их по истечению срока их годности;
- Поддерживайте все связи сухими;
- Погружайте электрод достаточно глубоко в раствор, чтобы были уверены что эталонное соединение находится под поверхностью;
- Оставьте электроду достаточно времени чтобы он стабилизировался в стандартных и пробных буферах до того как Вы отсчитали результаты;
- Периодически очищайте электрод. Для электродов постарше оставьте больше времени для действия;
- Не используйте pH-электрода в растворах с флуоридными ионами при низком pH. Это обцарапает стеклянную мембрану;
- Сульфидные испарения могут проникнуть в электрод и загрязнить эталонный элемент. Сведите до минимума контакт с такой средой и часто меняйте эталонный электролит.

Молочная кислотность и pH

В этой таблице показана связь между стоимостями pH и °T

°T	отклонения	pH средняя стоимость	°T	отклонения	pH средняя стоимость
Сырое молоко			Пастеризованное молоко		
16	6,74-6,70	6,72	16	6,68-6,64	6,66
17	6,69-6,65	6,68	17	6,63-6,58	6,61
18	6,64-6,58	6,62	18	6,57-6,52	6,55
19	6,57-6,52	6,55	19	6,51-6,46	6,49
20	6,51-6,46	6,49	20	6,45-6,40	6,43
21	6,45-6,40	6,43	21	6,39-6,35	6,37
22	6,39-6,35	6,37	22	6,34-6,30	6,32
23	6,34-6,30	6,32	23	6,29-6,24	6,26
24	6,29-6,24	6,25	24	6,23-6,19	6,21

6. Подготовка к измерению pH

Во время транспортировки ручка pH зонда и сам зонд упакованы отдельно. Чтобы их поставить в рабочее положение соблюдайте следующую последовательность:

1. Ослабить гайку против часовой стрелки
2. Подтянуть пробку
1. Ослабить гайку против часовой стрелки
2. Подтянуть пробку

Фиг. 1 Инсталляция пробки

впервые - ослабить гайку.

второй - вынуть пробку



3. Осторожно, ставить pH зонд, обращая внимание, чтобы не удалить уплотнения (О-кольцо).
4. ставить зонд с гайкой в отверстие и затяните

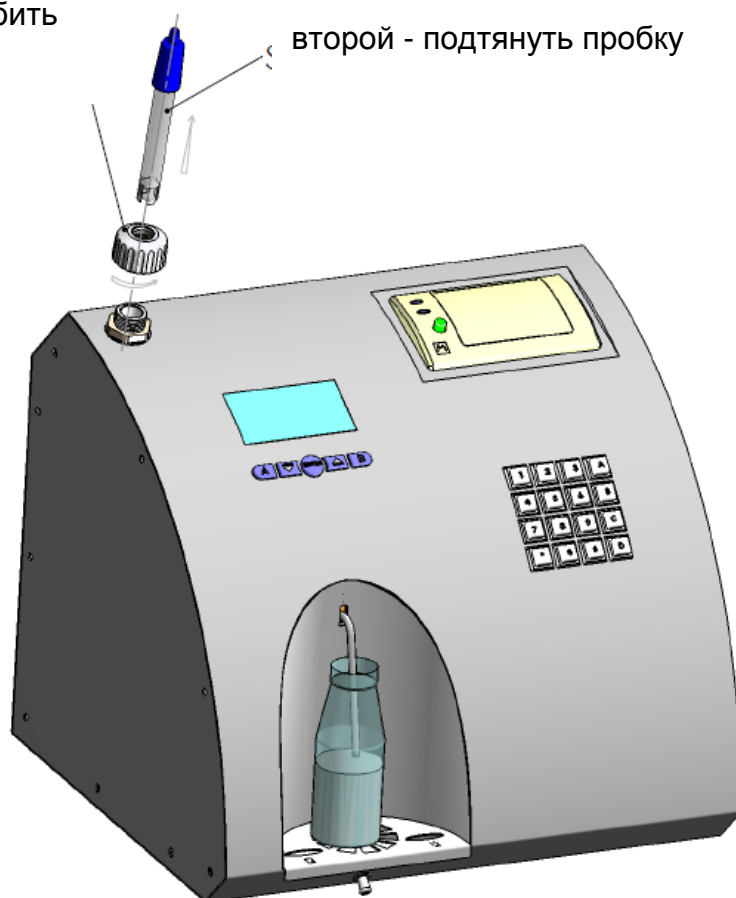


Очень важно, чтобы закрыть плотно гайку, обращая внимание не допустить воздух для входа в систему.

ФИГ. 2 РАЗМЕЩЕНИЕ ЗОНДА

впервые - ослабить
гайку.

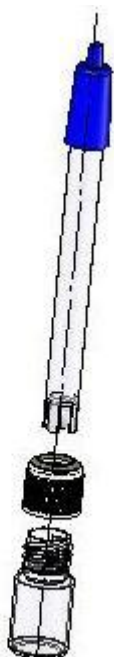
второй - подтянуть пробку



Если вы работаете с анализатором регулярно (каждый день) не снимать зонд после работы.



Если вы не будете использовать анализатор более 2 дней, необходимо вынуть зонд и поставить пробку обратно.
РН зонда должны храниться отдельно в соответствии с инструкциями из пункта 2.3 Приложения 3.



7. Измерение pH

Измерение pH это дополнительная возможность анализатора и она устанавливается по заявке потребителя.

Измерение можно проводить в двух режимах:

Off line посредством стартировки меню **pH Meter&Co Meter | Measuring**, при котором анализатор работает только как pH meter.

On line автоматическое измерение pH во время измерения остальных параметров пробы.



В начале работы с pH метром сначала включите зонд, а после этого включите питание прибора.

Имея в виду индифферентность процесса измерения pH, в отдельных измерениях нужно поставить pH зонд в пробу, а после этого нажать кнопку **Enter**.

После стартировки меню **pH Meter&Co Meter**, на экран выводится следующая информация:

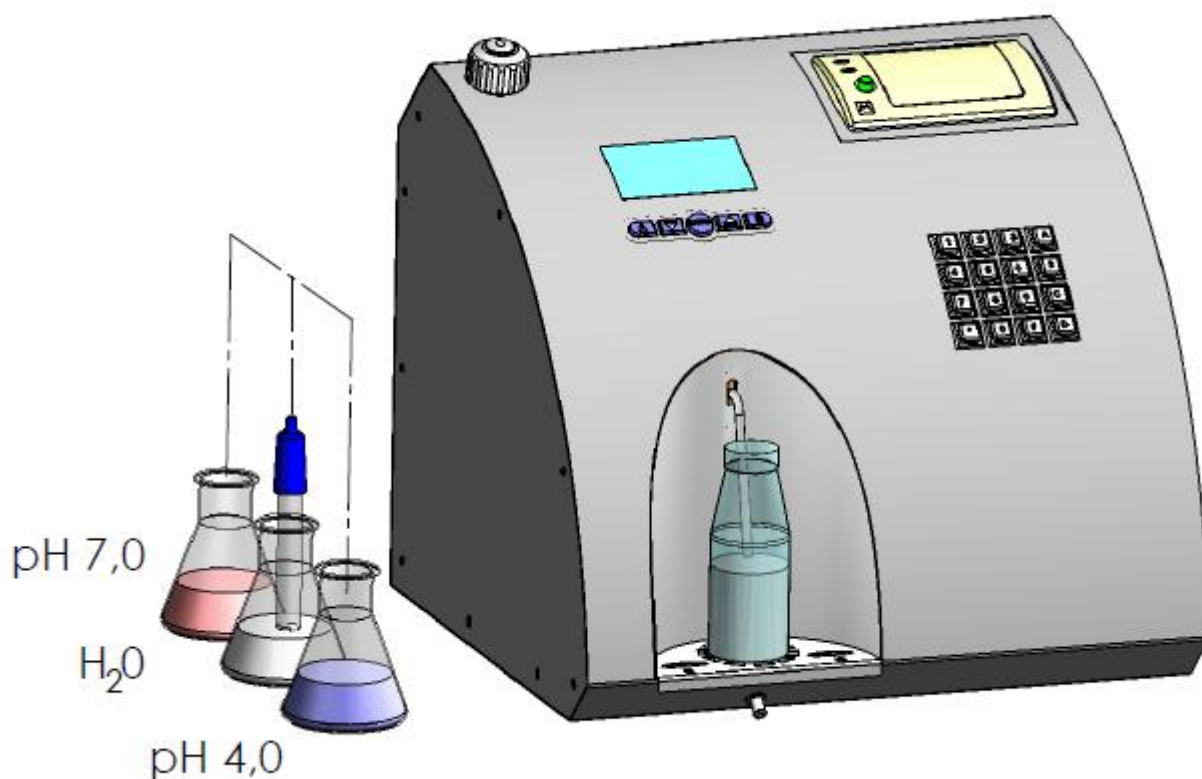
pH Calibration
pH Measuring
pH En/Disable
pH U Display

pH Test
Co Meter Calibr
Co Meter Test
Co Meter En/Dis

Exit

8. PH Calibration.

Фиг. 3 буферов для калибровки



Выньте датчик. Анализатор не сосет во время калибровки, поэтому можно не размещать гайки.

Предназначен для калибровки pH meter. Для этой цели используются 2 эталонные буфера, выводимые на экран как **Low buffer** (например 5.00 pH) и **High buffer** (например 7.00 pH). Процедура следующая:



Используйте эту процедуру, только если у вас есть достаточное количество буферов для калибровки, так как они не могут быть повторно использованы.

Если у вас не хватает буферов, поставьте зонд в контейнеры возле прибора, как показано на рис. 14.

1. Стартуется меню **Calibration**.
2. Вводится зонд в буфере, соответствующих изопотенциальной точки зонда (в большом случаи 7.00)
3. С помощью кнопок на анализаторе введите точную стойность буфера. Для зондов, которыми укомплектуется анализатор, изопотенциальная точка зонда всегда 7.00. На экран выводится следующее:

pH Calibr
Put Izopot buff
Buf=xx.xxx

4. Оператор нужно вводит стоимост буфера когда зонд находится в исопотенциальной точке и которыми укомплектованы наши зонды На экран выводится:

pH Calibr
Put Izopot buff
Buf=xx.xxx
V=x.xxxV Set

Здесь **x.xxxxV** является измеренным напряжением вследствие ввода зонда.

5. По успокоении указаний, оператор нажимает на кнопку с надписью **Set**.

6. Процедура повторяется посредством **Next buffer**; потом выводится сообщение:

pH Calibr OK

Это показывает, что процедура калибровки анализатора закончена успешно. Калиброванный прибор готов к измерению и

7. Автоматично переходит в режиме pH measuring.

8. Проверьте точность/правильность калибровки измерением, измеряя буферный раствор 7.00.

9. pH Measuring.

После стартировки этого меню переходим к измерению pH в **off line**, т.е. анализатор работает только как pH meter. Оператор должен вводить зонд в желаемую пробу. На экран выводится следующее:

pH measuring
x.xxxV
y.yy pH
Exit

Здесь:

x.xxx - измеренное зондом напряжение

y.yy - измеренное pH пробы

Нажатием на кнопку **Exit**, оператор может выйти из программы и перейти к верхнему меню.

9. pH En/Disable

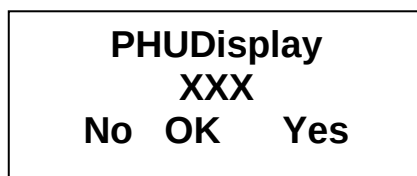
Его задача разрешать или запрещать измерения pH во время нормальной работы анализатора - **On line**. После стартировки на экране появляется следующее:

pH Mesuring
XXX
No OK Yes

Здесь **XXX** является текущим состоянием режима работы. Нажатием на кнопку с соответствующей надписью можно менять: **Yes** – означает, что во время нормальной работы прибора (измерение остальных параметров пробы) будет проводиться и измерение показателя pH; если будет выбрано **No**, то измерения pH не будет.

10. pH U Display

Его предназначение разрешать или запрещать показание напряжения pH зонда во время измерения pH показателя. После стартировки на экране появляется следующее:



Здесь **XXX** является текущим состоянием режима показаний. Нажатием на кнопку с соответствующей надписью можно менять: **Yes** – означает, что во время нормальной работы pH будет показываться напряжение вследствие зонда; если будет выбрано **No**, оно не будет показано. Это относится к двум режимам измерения.

11. pH Test

Этим режимам обычно пользуемся в производственных условиях при тестирование измервательной системе.