

УДК 661.848

Козуб П.А., Мирошниченко В.В, Козуб С.Н., Лобойко В.А, Лавренко А.А.,
Бондаренко Л.Н., Резниченко А.М., Довбий Т.А.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДОВ рН-МЕТРИИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ СИЛЬНЫХ КИСЛОТ

Введение. Гидрохимические методы переработки сырья являются одними из наиболее распространенными в химической технологии. С их участием проводят переработку руд, извлечение ценных компонентов из твердых отходов, растворение металлов, получение минеральных солей и органических продуктов. При этом основным их преимуществом является относительная простота технологического оборудования, стабильность и мягкость технологических режимов.

В большинстве случаев для контроля технологического режима таких процессов проводят периодический отбор проб, что не может быть использовано при проведении технологического процесса с максимальной производительностью при особых требованиях к качеству конечного продукта, а также для экспериментальных исследований по изучению кинетики и влиянию технологических параметров на химический процесс.

Постановка проблемы Для изучения и контроля большинства гидрохимических процессов часто используют значения концентрации кислот или щелочей (кислотность – щелочность), аналитическое определение которых осуществляется кислотно-основным титрованием и рН-метрией.

Основным недостатком первого метода является сложность его использования для процессов, протекающих с большой скоростью. Этот метод неприемлем при изучении кинетики процессов протекающих в малых объемах, которые наиболее часто используются на стадии экспериментальных исследований. Кроме того, этот анализ производится при условиях, отличных от условий проведения химического процесса, что заведомо вносит ошибку измерения еще до проведения самого процесса измерения.

Альтернативой методам титрования можно считать рН-метрию с использованием ионоселективных электродов, которые позволяют проводить замеры непосредственно в растворе, не влияя на ход химического процесса. Существующие ионоселективные электроды позволяют получать при концентрации ионов водорода до 1 моль/л с высокой скоростью отклика (до 1–2 сек) точные значения текущего рН среды, а также рХ большого количества наиболее распространенных в технологической практике ионов [1, 2].

Однако многие процессы протекают в очень кислой среде, с начальной мольной концентрацией кислоты достигающей 10 моль/л. В результате для процессов с участием концентрированных азотной, серной, соляной кислот возникает проблема интерпретации полученных данных для описания химического и управления технологического процессов.

В первую очередь это связано с тем, что для большинства лабораторных стеклянных электродов производитель гарантирует линейность электродной функции только в пределах от 0 до 14 единиц рН [3]. Такие ограничения связаны с тем, что при более высоких концентрациях ионов водорода в растворе начинает проявляться так называемая кислотная ошибка, причины которой до сих пор четко не изучены [6]. При этом, как производители, так и исследователи указывают, что для каждого типа электрода значение ошибки – это величина индивидуальная [5], имеющая закономерность, кото-

рая не превосходит 0.5 единицы рН при значении рН равном -1 [6] и имеет одинаковую зависимость для большинства типов электродов.

Таким образом, использование стеклянного электрода для измерения очень низких значений рН является возможным, однако требует учета такой ошибки [7].

Экспериментальные исследования. Для изучения характера погрешностей были проведены измерения рН растворов соляной, азотной, серной и уксусной кислот различных концентраций. Исследования проводили на сертифицированных приборах государственного предприятия «Харьковский региональный научно-производственный центр стандартизации, метрологии и сертификации» марки SG78 и Дорожного экспертно – технического центра южной железной дороги марки ЭВ-74. Дополнительно были проведены измерения на приборе рН 150, обычно используемом в лабораторных измерениях и приборе РН2603 с тремя различными электродами.

Таблица 1 – Результаты замеров значений рН кислот различных концентраций

№ обр.	С, % масс.	С, моль/л	Расчетное значение рН (-log[H ⁺])	Значения рН для приборов (электродов), ед.				
				рН-2603	рН-2603 (ЭСК-10301)	рН-2603 (ЭСК-10601)	SG78	ЭВ-74
Азотная кислота								
1	56,0	12,00	-1,08	-1,15	-1,22	-1,29	-0,98	
2	16,7	2,90	-0,46	-0,18	-0,16	-0,20	-0,1	-0,96
3	6,7	1,16	-0,06	0,21	0,25	0,21	0,22	-0,49
4	2,5	0,39	0,40	0,61	0,61	0,59	0,62	0,01
11	0,25	0,040	1,40	1,55	1,56	1,53		1,06
12	0,03	0,004	2,38	2,31	2,41	2,36		2,05
Серная кислота								
5	39,3	5,23	-0,72	-0,39	-0,44	-0,49	-0,37	
6	19,6	2,14	-0,33	0,10	0,18	0,09	0,147	
13	9,6	1,05	-0,02	1,08	1,07	1,03		
14	1,0	0,11	0,98	1,94	1,97	1,84		
Соляная кислота								
7	37,0	12,39	-1,09	-0,85	-0,77	-0,80	-0,79	
8	18,5	5,69	-0,75	-0,22	-0,15	-0,17	-0,279	-0,99
15	1,9	0,58	0,24	0,84	0,88	0,87		0,18
16	0,193077	0,06	1,23	1,77	1,81	1,82		1,19
17	0,01855	0,01	2,24	2,63	2,71	2,74		
20	0,01887	0,01	2,24	2,75	2,77	2,77		
Уксусная кислота								
9	35,6	6,18	-0,79	1,60	1,56	1,53	1,65	
10	15,5	2,68	-0,43	2,01	1,96	1,93	1,88	
18	1,565146	0,27	0,57	2,63	2,60	2,57		
19	0,151956	0,03	1,58	3,09	3,08	2,94		

Как показал анализ экспериментальных данных, за исключением прибора ЭВ-74

все приборы показали близкие значения замеров (рис. 1), средняя ошибка измерения рН не превышает 0.2 ед. на различных приборах и с различными электродами. Значения ЭВ-74 оказались заниженными на 0.7 ед. по сравнению со средними значениями для других приборов, и при учете этой погрешности его данные совпадают с данными других приборов в пределах указанной выше погрешности измерений.

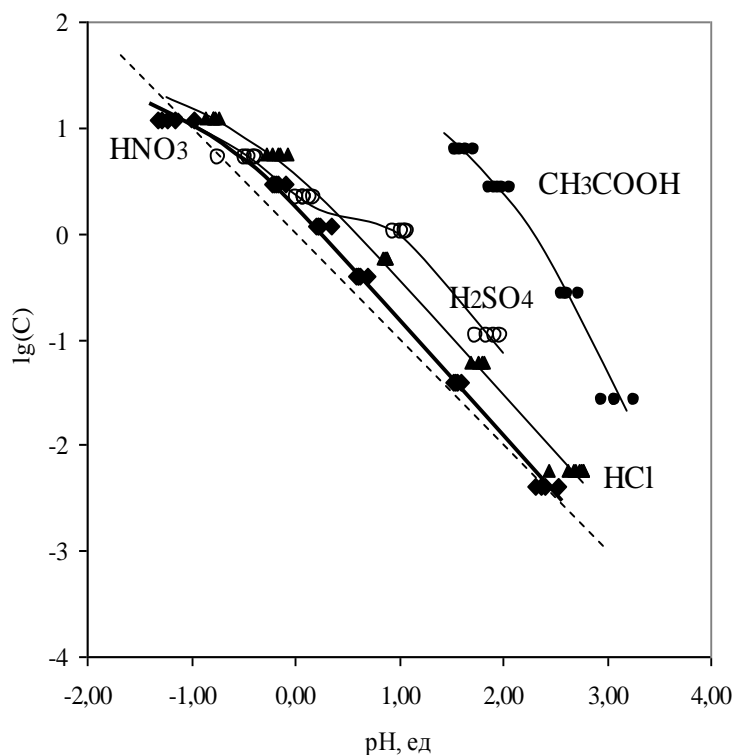


Рисунок 1 – Зависимость измеренных значений рН от концентрации для различных кислот

Кроме того было установлено, что для азотной и соляной кислот зависимость рН от концентрации близка к линейной. Для азотной кислоты, фактические данные с точностью до 0.15 ед. ложатся на теоретическую кривую, для соляной они сдвинуты на 0.5 ед. Для серной кислоты по зависимости имеется четкий излом кривой, который может быть объяснен ее двухосновностью, что особенно сильно проявляется при низких концентрациях. Наибольшее отличие от теоретической зависимости наблюдается у наименее слабой кислоты – уксусной, которое при учете ее степени диссоциации становится минимальным.

Следует также отметить, что все три сильные кислоты при увеличении концентрации ведут себя практически одинаково, давая постоянную систематическую ошибку измерения.

Еще одной проблемой измерения рН является большое время выхода прибора на постоянное значение. Поэтому нами были проведены замеры рН через определенные промежутки времени.

Анализ экспериментальных данных показал (см. табл. 2), что замеренные значения практически полностью устанавливаются через 3–5 минут. Причем значения, полученные в течение первых 30 секунд отличаются от установившихся не более чем на 0.2 ед.

Таблица 2 – Результаты замеров значений рН кислот различных концентраций

№ образца	Кислота	Концентрация, моль/л	Результаты замеров, ед.			
			1	2	3	4
4	азотная	0.39	0.653	0.644	0.631	-
10	уксусная	2.68	1.863	1.859	1.864	1.876
9	уксусная	6.18	1.667	1.665	1.661	1.658
6	серная	2.14	0.198	0.167	0.156	0.147
3	азотная	1.16	0.242	0.227	0.225	0.221
2	азотная	2.90	-0.022	-0.035	-0.086	-0.100
5	Серная	5.23	-0.345	-0.351	-0.357	-0.369
8	соляная	5.69	-0.248	-0.257	-0.273	-0.279
1	азотная	12.00	-0.734	-0.761	-0.968	-0.977
7	соляная	12.01	-0.492	-0.764	-0.774	-0.792

Кроме того было установлено, что наибольшее отклонение от линейной зависимости при измерении рН [8] наблюдается в области концентраций кислот более 0.1 моль/л, причем оно не превышает 0.4 ед. и снижается при увеличении концентрации кислоты.

Выводы. Таким образом, полученные экспериментальные данные показали, что измерения рН могут быть использованы как достоверный параметр контроля концентрации ионов водорода в концентрированных растворах сильных кислот даже при их очень высоких концентрациях, однако требуют внесения систематической поправки для различных типов приборов и вида кислоты. В этом случае гарантируется точность измерения до 0.05 ед. рН вплоть до значений концентрации кислоты 10 моль/л, а при учете нелинейности зависимости, точность замеров концентрации с помощью рН метра может достигать 0.02 ед.

Литература

1. Макаров А.К. Приборы для измерения рН / А.К. Макаров, В.М. Свердлин. – Л.: Энергия, 1970. – 92 с.
2. Руководство по потенциометрическому анализу (определение рН в водных растворах и взвесах с помощью стеклянных электродов) / научно-производственное объединение «Измерительная техника ИТ». – 45 с.
3. Шульц М.М. Стеклянный электрод. Теория и применения / М.М. Шульц // Соросовский образовательный журнал. – 1998. – № 1, С. 33–39.
4. Gregory K. Editor-in-Chief. Process / K. Gregory, McMillan // Industrial Instruments and Controls Handbook. – 5th Edition. – New York: McGraw-Hill, 1999. – 670 p.
5. Крестов Г.А. Термодинамика процессов в растворах / Г.А. Крестов – Л.: Химия, 1984. – 272 с.
6. Электроаналитические методы. Теория и практика / под ред. Ф. Шольца. – М.: Бином, 2006. – 140 с.

7. Dreyfus R. Standard Test Methods for On-Line Measurement of pH / R. Dreyfus. // Annual Book of ASTM Standards. – 2002. – Vol. 11. – P. 906–911.

8. Лидин Р.А. Химические свойства неорганических веществ: учебн. [для студ. виш. учебн. завед.] / Р.А. Лидин, В.А. Молочко, Л.Л. Андреева – М.: Химия, 2000. – 480 с.

УДК 661.848

Козуб П.А., Мірошніченко В.В., Козуб С.М., Лобойко В.О., Резніченко Г.М.,
Лавренко А.О., Бондаренко Л.М., Довбій Т.А.

ВИКОРИСТАННЯ МЕТОДІВ рН-МЕТРІЇ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ КОНЦЕНТРАЦІЇ СИЛЬНИХ КИСЛОТ

У роботі вирішується проблема вимірювання рН висококонцентрованих розчинів кислот. Встановлено характер похибок різноманітних приладів для рН менше 1. Запропоновано внесення поправок, які дозволяють досягти точності замірів до 0,05 од. рН при концентраціях кислот до 10 моль /л.

Kozub P.A., Miroshnichenko V.V., Kozub S.N., Loboyko V.O., Peznichenko A.M.,
Lavrenko A.A., Bondarenko L.N., Dovbiy T.A.

USING OF METHODS OF pH-MEASUREMENT FOR DETERMINATION OF CONCENTRATION OF HIGH ACIDS

Article is devoted the solving of the problem of pH measuring for acids of high concentration. The feature of errors of various devices under pH < less that 1/ The correction of measurement data is proposed that allows to reach the accuracy of pH measurement up to ± 0.05 .