

### 2.2.3. ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ pH

Значение pH водного раствора представляет собой отрицательный логарифм активности находящихся в нем ионов водорода, условно выражающее концентрацию ионов водорода в растворе. Для практических целей это значение определяют экспериментально. Значение pH испытуемого раствора связано со значением pH раствора сравнения ( $pH_s$ ) следующим уравнением:

$$pH = pH_s - \frac{E - E_s}{k},$$

где:  $E$  — потенциал ячейки с испытуемым раствором, выраженный в вольтах;  
 $E_s$  — потенциал ячейки с раствором с известным pH ( $pH_s$ ), выраженный в вольтах;  
 $k$  — температурный коэффициент (изменение потенциала при изменении значения pH на единицу и рассчитанное по уравнению Нернста), выраженный в вольтах (см. таблицу 2.2.3.-1).

Таблица 2.2.3.-1

Значения  $k$  при различных температурах

Температура, °C	$k$ , В
15	0,0572
20	0,0582
25	0,0592
30	0,0601
35	0,0611

Потенциометрическое определение pH проводят путем измерения разности потенциалов между двумя подходящими электродами, погруженными в испытуемый раствор; один из электродов чувствителен к ионам водорода (обычно это стеклянный электрод), другой — электрод сравнения (например, хлорсеребряный электрод). Часто вместе с температурным датчиком их объединяют в один компактный электрод.

*Прибор.* Измерительным прибором служит вольтметр с входным сопротивлением, как минимум в 100 раз превышающим сопротивление используемых электродов. Прибор обычно градуирован в единицах pH и имеет такую чувствительность, чтобы можно было провести измерение с точностью, по крайней мере, 0,05 единиц pH или, по крайней мере, 0,003 В.

Современные pH-метры являются микропроцессорными и управляются с помощью прошивки или программного обеспечения производителя прибора в соответствии с прилагаемыми инструкциями.

*Обращение с электродами.* Электроды хранят надлежащим образом и в соответствии с рекомендациями производителя (например, в растворе электролита или подходящем растворе для хранения). Перед измерением электроды проверяют визуально. Для пополняемых электродов проверяют, чтобы в стеклянном шарике отсутствовали пузырьки воздуха, и убеждаются в достаточном уровне внутреннего раствора электролита. Во время измерения отверстие пополнения должно оставаться открытым. Также рекомендуется проверять диафрагму электрода сравнения. Перед первым использованием электрода или если электрод хранился в отсутствии

раствора электролита обычно необходимо проведение кондиционирования электрода в соответствии с рекомендациями производителя. Слишком медленная стабилизация значения рН (то есть большое время отклика), или смещение нулевой точки, уменьшение наклона или любые иные проблемы, наблюдаемые при калибровке, указывает на возможную необходимость очистки или замены электрода. Очистку проводят в зависимости от типа образца и в соответствии с руководством производителя. Очистку рекомендуется проводить регулярно.

*Условия калибровки и измерений.* При отсутствии других указаний в частной фармакопейной статье, все измерения проводят при той же температуре, при которой проводилась калибровка ( $\pm 2,5$  °С), обычно при температуре от 20 °С до 25 °С. В таблице 2.2.3.-2 приведена зависимость значения рН от температуры для различных буферных растворов сравнения, используемых для калибровки. Используют температурные поправки в соответствии с инструкциями производителя.

Калибровка состоит из определения наклона (например, 95—105 %) и смещения измерительной системы. Большинство коммерчески доступных рН-метров позволяют проводить самодиагностику или диагностику при включении, при этом, например, проверяемые наклон и асимметрия потенциала сравниваются со спецификацией производителя. Прибор калибруют с использованием не менее двух выбранных буферных растворов таким образом, чтобы ожидаемое значение рН испытуемого раствора лежало между значениями рН буферных растворов. Диапазон должен быть не менее двух единиц рН. Показание прибора для буферного раствора с промежуточным значением рН не должно отличаться более чем на 0,05 единиц рН от значения рН, соответствующего этому раствору.

Предпочтительно использовать буферные растворы сравнения, являющиеся коммерчески доступными сертифицированными стандартными образцами.

В качестве альтернативы буферные растворы могут быть приготовлены в соответствии с таблицей 2.2.3.-2. Данные растворы должны быть прослеживаемы до первичных стандартов. Калибровка должна проводиться регулярно, желательно ежедневно перед использованием либо перед каждой серией измерений.

Электроды помещают в испытуемый раствор и считывают показания в тех же условиях, что и при использовании буферных растворов сравнения.

Если откалиброванная как указано выше система используется для измерения рН в суспензиях, эмульсиях или неводных или частично водных образцах, показания рН могут считаться лишь аппроксимацией истинного значения. Для измерения рН таких смесей должны использоваться подходящие электроды.

## ПРИГОТОВЛЕНИЕ БУФЕРНЫХ РАСТВОРОВ СРАВНЕНИЯ

**0,05 М раствор калия тетраоксалата.** 12,61 г  $C_4H_3KO_8 \cdot 2H_2O$  растворяют в воде, свободной от углерода диоксида, Р и доводят объем раствора тем же растворителем до 1000,0 мл.

**Насыщенный при 25 °С раствор калия гидротартрата.** Избыток  $C_4H_5KO_6$  энергично встряхивают с водой, свободной от углерода диоксида, Р при температуре 25 °С в течение 30 мин. Надосадочную жидкость фильтруют или сливают. Раствор готовят непосредственно перед использованием.

**0,05 М раствор калия дигидроцитрата.** 11,41 г  $C_6H_7KO_7$  растворяют в воде, свободной от углерода диоксида, Р и доводят объем раствора тем же растворителем до 1000,0 мл. Раствор готовят непосредственно перед использованием.

**0,05 М раствор калия гидрофталата.** 10,13 г  $C_8H_5KO_4$ , предварительно высушенного при температуре  $(110\pm 2)^\circ C$  в течение 1 ч, растворяют в воде, свободной от углерода диоксида, *P* и доводят объем раствора тем же растворителем до 1000,0 мл.

**0,025 М раствор калия дигидрофосфата + 0,025 М раствор динатрия гидрофосфата.** 3,39 г  $KH_2PO_4$  и 3,53 г  $Na_2HPO_4$ , предварительно высушенных при температуре  $(120\pm 2)^\circ C$  в течение 2 ч, растворяют в воде *P* и доводят объем раствора тем же растворителем до 1000,0 мл.

**0,0087 М раствор калия дигидрофосфата + 0,0303 М раствор динатрия гидрофосфата.** 1,18 г  $KH_2PO_4$  и 4,30 г  $Na_2HPO_4$ , предварительно высушенных при температуре  $(120\pm 2)^\circ C$  в течение 2 часов, растворяют в воде, свободной от углерода диоксида, *P* и доводят объем раствора тем же растворителем до 1000,0 мл.

**0,01 М раствор натрия тетрабората.** 3,80 г  $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$  растворяют в воде, свободной от углерода диоксида, *P* и доводят объем раствора тем же растворителем до 1000,0 мл. Хранят в месте, защищенном от атмосферного углерода диоксида.

**0,025 М раствор натрия карбоната + 0,025 М раствор натрия гидрокарбоната.** 2,64 г  $Na_2CO_3$  и 2,09 г  $NaHCO_3$  растворяют в воде, свободной от углерода диоксида, *P* и доводят объем раствора тем же растворителем до 1000,0 мл. Хранят в месте, защищенном от атмосферного углерода диоксида.

**Насыщенный при 25 °С раствор кальция гидроксида.** Избыток кальция гидроксида *P* встряхивают с водой, свободной от углерода диоксида, *P* и сливают надосадочную жидкость при температуре 25 °С. Хранят в месте, защищенном от атмосферного углерода диоксида.

#### ХРАНЕНИЕ БУФЕРНЫХ РАСТВОРОВ

Буферные растворы хранят в подходящих химически стойких плотноуккупориваемых контейнерах, таких как контейнеры из стекла класса I или полимерные контейнеры для водных растворов.

Таблица 2.2.3.-2

## Значение рН буферных растворов сравнения при различных температурах

Температура, °С	0,05 М раствор калия тетраоксалата	Насыщенный при 25 °С раствор калия гидротартрата	0,05 М раствор калия дигидроцитрата	0,05 М раствор калия гидрофталата	0,025 М раствор калия дигидрофосфата + 0,025 М раствор динатрия гидрофосфата	0,0087 М раствор калия дигидрофосфата + 0,0303 М раствор динатрия гидрофосфата	0,01 М раствор натрия тетрабората	0,025 М раствор натрия карбоната + 0,025 М раствор натрия гидрокарбоната	Насыщенный при 25 °С раствор кальция гидроксида
	$C_4H_3KO_8 \cdot 2H_2O$	$C_4H_5KO_6$	$C_6H_7KO_7$	$C_8H_5KO_4$	$KH_2PO_4 + Na_2HPO_4$	$KH_2PO_4 + Na_2HPO_4$	$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	$Na_2CO_3 + NaHCO_3$	$Ca(OH)_2$
15	1,67		3,80	4,00	6,90	7,45	9,28	10,12	12,81
20	1,68		3,79	4,00	6,88	7,43	9,23	10,06	12,63
25	1,68	3,56	3,78	4,01	6,87	7,41	9,18	10,01	12,45
30	1,68	3,55	3,77	4,02	6,85	7,40	9,14	9,97	12,29
35	1,69	3,55	3,77	4,02	6,84	7,39	9,10	9,93	12,13
$\frac{\Delta pH^{(1)}}{\Delta t}$	+0,001	-0,0014	-0,0022	+0,0012	-0,0028	-0,0028	-0,0082	-0,0096	-0,034

<sup>(1)</sup> — изменение рН на градус по Цельсию.

