



УКРАЇНА

(19) UA (11) 7098 (13) U

(51) 7 G01N27/30

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ

## ОПИС

ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ  
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬвидається під  
відповідальність  
власника  
патенту(54) СПОСІБ КАЛІБРУВАННЯ ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНОГО ГАЗОЧУТЛИВОГО  $p\text{CO}_2$ -ДАВАЧА

1

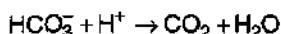
2

(21) 20040806772

(22) 12.08.2004

(24) 15.06.2005

(46) 15.06.2005, Бюл. № 6, 2005 р.

(72) Кочмарський Володимир Зіновійович,  
Гасвський Валерій Ростиславович  
(73) УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
ВОДНОГО ГОСПОДАРСТВА І ПРИРОДОКОРИ-  
СТУВАННЯ(57) Спосіб калібрування потенціометричного га-  
зоочутливого  $p\text{CO}_2$ -давача, який включає одночас-не вимірювання рН калібрувального розчину й  
електрорушійної сили давача, що знаходиться там  
же, та побудову калібрувального графіка, який  
відрізняється тим, що використовують  $p\text{CO}_2$ -  
давач, калібрувальний розчин  $\text{NaHCO}_3$  має змінну  
концентрацію  $\text{CO}_2$  і калібрувальний графік буду-  
ють за показаннями  $p\text{CO}_2$ -давача та значеннями  
концентрації  $\text{CO}_2$ , що розрахована за даними рН-  
електрода.Корисна модель відноситься до елек-  
трохімічних методів аналізу рідких середовищ в  
галузях науки, медицини, промислових  
підприємств та ін.Відомий спосіб за яким калібрування роблять  
так [1]. Через герметичну комірку, у якій знахо-  
диться  $p\text{CO}_2$  давач, за допомогою двох насосів  
прокачують розчини гідрокарбонату натрію  
( $\text{NaHCO}_3$ ) і соляної кислоти (НСГ). У комірці ці роз-  
чини змішуються і відбувається хімічна реакція з  
утворенням розчиненої вільної вуглекислоти ( $\text{CO}_2$ )  
відповідно до рівняння:Недоліком такого калібрування є складність  
обладнання. Для точної подачі розчинів необхідно  
використовувати прецизійні дозуючі насоси і  
спеціальну герметичну комірку. До того ж, при  
змішуванні розчинів, не виключена можливість  
переходу  $\text{CO}_2$  у газову фазу у вигляді бульбашок,  
що приведе до невідповідності  $\text{CO}_2$ , яке розрахо-  
вується за хімічною реакцією і тією концентрацією  
 $\text{CO}_2$ , на яку реагує  $p\text{CO}_2$  - давач.Відомий також спосіб калібрування, який поля-  
гає у тому, що давач поміщають у середовище  
водної пари, насиченої  $\text{CO}_2$  [2].Недоліком цього калібрування є те, що у такий  
спосіб отримують лише одну калібрувальну точку,  
тобто коректують значення вільного члена у  
лінійній залежності між значенням електро-  
рушійної сили (Е) і показником розчиненої вугле-  
кислоти, а значення крутизни (кутового ко-  
ефіцієнта) вважають відомим.

Найбільш близький до способу, що пропо-

нується є спосіб калібрування карбонатного  
( $p\text{CO}_3$ ) електрода [3]. В цьому способі  
калібрувальними є розчини  $\text{NaHCO}_3$  з концен-  
траціями  $10^{-4}$ ,  $10^{-3}$ ,  $10^{-2}$ ,  $10^{-1}\text{M}$ . Активність  $\text{CO}_3^{2-}$   
іонів у калібрувальних розчинах розраховується за  
формулою, яку отримують на підставі рівнянь ба-  
лансу мас, констант дисоціації вугільної кислоти у  
першого і другого ступеня і у рівняння дисоціації  
води:

$$\alpha_{\text{CO}_3^{2-}} = \frac{K_1 K_2 \gamma_{\text{CO}_3^{2-}} C_{\text{NaHCO}_3}}{\alpha_{\text{H}^+} \gamma_{\text{CO}_3^{2-}} + K_1 \alpha_{\text{H}^+} \frac{\gamma_{\text{CO}_3^{2-}}}{\gamma_{\text{HCO}_3^-}} + K_1 K_2}$$

 $K_1$ ,  $K_2$  – константи дисоціації вугільної кислоти;  
 $C_{\text{NaHCO}_3}$  – концентрація  $\text{NaHCO}_3$ , $\alpha_{\text{H}^+}$  – активність іонів водню; $\alpha_{\text{CO}_3^{2-}}$  – активність карбонатних іонів; $\gamma_{\text{CO}_3^{2-}}$ ,  $\gamma_{\text{HCO}_3^-}$  – коефіцієнти активності  $\text{CO}_3^{2-}$  і $\text{HCO}_3^-$  іонів відповідно, що розраховані за  
рівнянням Дебая - Хюкеля у другому наближенні.Таким чином, для визначення активностей  
карбонат-іонів необхідно знати концентрацію  $\text{NaHCO}_3$   
і активність іонів водню, яка додатково  
вимірюється в кожному калібрувальному розчині.  
Калібрувальний графік будують в координатах  
 $E(\text{мВ}) - \text{Log}(\alpha_{\text{CO}_3^{2-}})$ , де Е - електрорушійна сила  
електродної пари: електрод  $\text{CO}_3^{2-}$  - електрод порівняння.Необхідно нагадати, що такий спосіб  
калібрування розроблений лише для карбонатного  
( $\text{CO}_3^{2-}$ ) електрода, його недоліком є використання

(13) U

(11) 7098

(19) UA

рівняння балансу мас, і калібрувальне рівняння справедливе для замкненої системи.

Завданням винаходу є збільшення точності і спрощення процедури калібрування.

Завдання реалізують завдяки тому, що у способі калібрування потенціометричного CO<sub>2</sub> давача, який полягає у одночасному вимірюванні pH калібрувального розчину і електрорушійної сили давача, що знаходиться там же та побудові калібрувального графіка, використовують рCO<sub>2</sub> давач, калібрувальний розчин NaHCO<sub>3</sub> має змінну концентрацію CO<sub>2</sub> і калібрувальний графік будують за показами рCO<sub>2</sub> давача та значеннями концентрації CO<sub>2</sub>, що розрахована за даними pH-електрода.

Збільшення точності калібрування досягають завдяки зміні концентрації CO<sub>2</sub> у калібрувальному розчині і отриманні набору даних від рCO<sub>2</sub> давача, що відповідають цим концентраціям. Використання одного і того ж калібрувального розчину теж зменшує похибку вимірювання завдяки зменшенню кількості маніпуляцій порівняно з приготуванням кількох розчинів.

Спрощення процедури калібрування досягають використанням традиційного потенціометричного обладнання і одного калібрувального розчину.

Концентрацію CO<sub>2</sub> у розчині розраховують на підставі рівноважних співвідношень між концентраціями вільного діоксиду вуглецю та даними pH і рівняння локальної електронейтральності розчину у вигляді

$$\frac{\alpha_{\text{HCO}_3^-}}{\gamma_{\text{HCO}_3^-}} + 2 \frac{\alpha_{\text{CO}_3^{2-}}}{\gamma_{\text{CO}_3^{2-}}} + \frac{\alpha_{\text{OH}^-}}{\gamma_{\text{OH}^-}} = \frac{\alpha_{\text{H}^+}}{\gamma_{\text{H}^+}} + C_{\text{Na}^+}$$

Це рівняння та вирази для констант рівноваги дисоціації вугільної кислоти першого (K<sub>1</sub>) і другого (K<sub>2</sub>) ступенів, разом з умовою рівноважної дисоціації води

$$K_1 = \frac{\alpha_{\text{H}^+} \alpha_{\text{HCO}_3^-}}{\alpha_{\text{CO}_2}}; K_2 = \frac{\alpha_{\text{H}^+} \alpha_{\text{CO}_3^{2-}}}{\alpha_{\text{HCO}_3^-}}; K_w = \alpha_{\text{H}^+} \alpha_{\text{OH}^-};$$

дозволяють отримати вираз для активності CO<sub>2</sub> (a<sub>CO2</sub>) в залежності від активності іонів водню H<sup>+</sup> (a<sub>H<sup>+</sup></sub>) У припущенні, що NaHCO<sub>3</sub> у водному роз-

чині повністю дисоційований і концентрація Na<sup>+</sup> відома

$$\alpha_{\text{CO}_2} = \frac{C_{\text{Na}^+} + \frac{\alpha_{\text{H}^+}}{\gamma_{\text{H}^+}} - \frac{K_w}{\gamma_{\text{OH}^-} \alpha_{\text{H}^+}}}{\frac{K_1}{\gamma_{\text{HCO}_3^-} \alpha_{\text{H}^+}} + \frac{K_1 K_2}{\gamma_{\text{CO}_3^{2-}} \alpha_{\text{H}^+}}}$$

сіх. У<sub>x</sub> – активності і коефіцієнти активностей x - компонент, C<sub>Na<sup>+</sup></sub> - відома концентрація іонів натрію, яка рівна початковій концентрації NaHCO<sub>3</sub> у калібрувальному розчині.

Калібрування роблять так. У термостатовану комірку наливають 0.01 М розчин NaHCO<sub>3</sub>, поміщають туди pH та рCO<sub>2</sub> давачі і електрод порівняння. Насичують розчин вуглекислим газом, а після цього дегазують. При цьому з вибраним інтервалом одночасно реєструють величини електрорушійної сили (E), що виникає у парі „рCO<sub>2</sub> давач - електрод порівняння“, та pH. За даними pH розраховують активність CO<sub>2</sub>, (a<sub>CO2</sub>) (див формулу вище). Розраховані величини a<sub>CO2</sub> використовують для побудови калібрувального графіка в координатах „E(mB) – -Log(a<sub>CO2</sub>)“, див. фіг. Параметри калібрувальної лінії визначають графічно, або регресією. Крутизна графіка на фіг. рівна -56,4 мВ/од.рCO<sub>2</sub> (згідно [1] вона повинна бути близькою до -56 мВ/од.рCO<sub>2</sub>), похибка калібрування для даного приладу не більша від 0.7%.

Перевага даного способу полягає у використанні такої кількості калібрувальних точок, що отримані для одного і того ж розчину, яка необхідна для забезпечення прийнятної точності калібрування. Крім цього застосування стандартного потенціометричного обладнання робить спосіб простим і надійним.

Література:

1. Мидгли Д., Торренс С. Потенциометрический анализ воды. Под ред. С.Г.Матарановского. М., "Мир", 1980, 516 с.
2. Інструкція по експлуатації рCO<sub>2</sub> - давача фірми Radelkis (Угорщина), 23 с.
3. Карбонат (CO<sub>3</sub>2-) - селективный твердоконтактный электрод. Описание и краткое руководство по применению. НИИХ, Санкт-Петербург, 18 с.