

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ
«ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИХ И РАДИОТЕХНИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ»
(ФГУП «ВНИИФТРИ»)

На правах рукописи



Прокунин Сергей Викторович

**Совершенствование системы обеспечения единства
измерений показателя активности ионов водорода в водных
растворах**

Специальность: 2.2.10 – Метрология и метрологическое обеспечение

Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук

Научный консультант:
доктор технических наук
А.Н. Щипунов

Менделеево, 2023 г.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	15
1.1 Понятие водородного показателя	15
1.2 Основные методы определения рН	18
1.2.1 Первичный метод определения рН	25
1.2.2 Вторичный метод определения рН	28
1.2.3 Рабочий метод определения рН	30
1.3 Области применения измерений водородного показателя	40
1.4 Метрологическое обеспечение единства измерений водородного показателя	44
1.4.1 Государственная поверочная схема средств измерений рН	45
1.4.2 Государственный первичный эталон показателя рН активности ионов водорода в водных растворах ГЭТ 54-2011	51
1.4.3 Анализ характеристик зарубежных первичных эталонов рН	58
1.4.4 Анализ действующих шкал рН. Международные виды шкал рН	64
1.4.5 Определение рН в сильнокислотной области	70
1.5 Кулонометрический метод анализа для измерения концентрации соляной кислоты	80
1.6 Оценка бюджета неопределенности при измерениях рН	83
1.7 Выводы из литературного обзора	88
ГЛАВА 2 ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТРОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ГОСУДАРСТВЕННОГО ПЕРВИЧНОГО ЭТАЛОНА ПОКАЗАТЕЛЯ рН АКТИВНОСТИ ИОНОВ ВОДОРОДА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ	89
2.1 Уточнение значений шкалы рН в диапазоне от 1 до 12. Подтверждение метрологической стабильности эталонных буферных растворов входящих в состав ГПЭ рН	89
2.2 Пересмотр и разработка Российских стандартов в области рН-метрии	105

2.3 Пересмотр документа МОЗМ R54 «Шкала рН водных растворов»	109
2.4 Исследование влияния изотопного состава воды на водородный показатель буферных растворов	112
2.5 Автоматизация сбора первичных данных на ГПЭ рН. Разработка программы рНюх 1.0	116
2.6 Выводы по главе 2	119
ГЛАВА 3 МОДЕРНИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ИЗМЕРИТЕЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В СОСТАВЕ ГПЭ рН	120
3.1 Хлорсеребряные электроды	120
3.1.1 Совершенствование метода изготовления хлорсеребряных электродов.....	124
3.2 Водородные электроды	132
3.2.1 Модернизация методики изготовления водородных электродов. Изучение влияния количества нанесенной платиновой черни на метрологические характеристики водородных электродов	132
3.2.2 Результаты экспериментов по определению разности потенциалов в фосфатном буферном растворе с использованием водородных электродов с различной массой нанесенной платиновой черни	134
3.3 Изучение влияния потока газообразного водорода на скорость насыщения водородного электрода и времени выхода на стационарное состояние	143
3.4 Выводы по главе 3	150
ГЛАВА 4 ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ЧИСТОТЫ ХИМИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ НА МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭТАЛОННЫХ БУФЕРНЫХ РАСТВОРОВ.....	152
4.1 Разработка эталонов сравнения рН в виде высокочистых веществ.....	152
4.2 Методика проведения синтеза химических веществ для создания	

эталонов сравнения рН	158
4.3 Методика проведения очистки химических веществ для создания эталонов сравнения рН	176
4.4 Оценка чистоты полученных эталонов сравнения на масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой ICP-MS	181
4.5 Результаты экспериментов по определению водородного показателя Государственных эталонов сравнения рН	192
4.6 Разработка рабочего эталона рН со значением рН=7,00	199
4.7 Выводы по главе 4	221
ГЛАВА 5 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДОРОДНОГО ПОКАЗАТЕЛЯ В СИЛЬНОКИСЛОТНОЙ ОБЛАСТИ	222
5.1 Методика приготовления мер кислотности	223
5.2 Методика проведения экспериментов по точному определению водородного показателя в мерах кислотности	224
5.3 Результаты экспериментов по определению рН мер кислотности	231
5.4 Выводы по главе 5	247
ГЛАВА 6 СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ГОСУДАРСТВЕННОГО ПЕРВИЧНОГО ЭТАЛОНА ПОКАЗАТЕЛЯ АКТИВНОСТИ рН ИОНОВ ВОДОРОДА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ГЭТ 54-2011	248
6.1 Результаты международных сличений Государственного первичного эталона показателя рН активности ионов водорода в водных растворах.....	248
6.2 Результаты совершенствования Государственного первичного эталона показателя активности рН ионов водорода в водных растворах ГЭТ 54-2011.....	256
6.3 Выводы по главе 6	264
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	265
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	267
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	270
ПРИЛОЖЕНИЕ А	325
ПРИЛОЖЕНИЕ Б.....	327

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы

Измерения водородного показателя (рН) в жидких средах широко востребованы практически во всех областях промышленности, сельского хозяйства, экологии, медицины, научных исследованиях и др. Их используют для контроля производственных процессов, в химической, фармацевтической, легкой промышленности и многих других отраслях. Очень важным является контроль физико-химических параметров теплоносителя на атомных станциях, где величину водородного показателя контролируют в очень узком диапазоне с высокой точностью. Недостоверность результатов измерений рН может привести к нарушению режима охлаждения атомного реактора, что может стать причиной аварийной ситуации, создающей угрозу возникновения техногенной катастрофы.

Значение величины концентрации водородных ионов играет огромную роль в целом ряде самых различных явлений и процессов – в жизнедеятельности растительных и животных организмов и организма самого человека, оно сильно влияет на свойства природных вод и на возможность их применения для той или другой цели. Так, например, после выявления вредного воздействия на окружающую среду кислотных дождей, характеризующихся низкими значениями водородного показателя, возможность контроля значений этого показателя вызвала большой интерес у экологов.

В научной литературе имеется большое количество публикаций в области рН-метрии про отклонение измеренной величины водородного показателя от истинного значения [1-17], что подтверждает актуальность совершенствования метрологического обеспечения измерений рН в настоящее время.

Для хранения, воспроизведения и передачи значений водородного показателя на территории Российской Федерации служит Государственный первичный эталон показателя активности рН ионов водорода в водных растворах (далее – ГПЭ рН) с регистрационным номером ГЭТ 54 [18, 19]. Эталон

воспроизводит значения водородного показателя рН в диапазоне от 1 до 12 при температуре от 0 до 95 °С.

В последние годы возросли требования российских потребителей к средствам измерений (далее – СИ) и точности измерений рН, особенно они проявились в области биологических исследований и в клинической медицине, поэтому появилась необходимость в доработке и усовершенствовании Государственного первичного эталона рН с учетом развития современных технологий и приборостроения.

Следует также отметить, что определение рН в различных биологических жидкостях человеческого организма является важным видом клинического анализа в медицинских учреждениях, особое место занимают измерения рН желудочно-кишечного тракта человека из-за специфики измерения рН в кислой среде вследствие большой концентрации ионов водорода, приводящей к «кислотной» ошибке. Отклонение значения рН желудочного сока на 7 % ($\Delta pH = \pm 0,07$) от допустимых значений может свидетельствовать о нарушении работы пищеварительной системы. Следует отметить, что на сегодняшний день погрешность приборов, используемых при диагностике желудочно-кишечного тракта человека, составляет не менее 20 % ($\Delta pH = \pm 0,20$), поэтому при анализе желудочного сока можно не обнаружить заболевание или поставить ложный диагноз при нормальном функционировании организма. В связи с этим, крайне актуальным является решение проблемы метрологического обеспечения сильнокислотной области рН.

Современный парк средств измерений водородного показателя (рН-метры, анализаторы жидкостей) характеризуется, с одной стороны, отсутствием обеспечения единства измерений рН в сильнокислотной области, ограниченными возможностями эталонной базы по поверке и испытаниям указанных средств измерений в неполном рабочем диапазоне. С другой стороны, пользователи новейших образцов средств измерений рН предъявляют повышенные требования к точности измерений и к конкретным значениям водородного показателя во всем диапазоне шкалы рН. Также следует отметить, что до выполнения данного

диссертационного исследования метрологические характеристики Государственного первичного эталона ГЭТ 54-2011 значительно уступали уровню зарубежных аналогов. Таким образом, возникает противоречие между современным состоянием эталонной базы рН и повышением требований к обеспечению единства измерений водородного показателя.

Разрешить это противоречие целесообразно путем разработки принципиально новых мер, рабочих эталонов рН и модернизацией существующего оборудования, входящего в состав ГПЭ рН, а также учета развития приборостроения, средств вычислительной техники и использования новых методов передачи водородного показателя.

В связи с этим диссертация посвящена решению научной проблемы - устранению несоответствия системы обеспечения единства измерений водородного показателя современным требованиям научно-технологического развития Российской Федерации, в части расширения рабочего диапазона шкалы рН в сильноокислую область и создания рабочих эталонов рН нового поколения.

Актуальность работы обусловлена:

- необходимостью обновления эталонной базы в области рН-метрии, исходя из развития приборостроения и требованием расширения диапазона водородного показателя в сильноокислотной области;

- совершенствованием методов и средств передачи значений водородного показателя в сильноокислотной области для обеспечения единства измерений во всем диапазоне шкалы рН с целью метрологического обеспечения СИ, в том числе медицинского назначения;

- необходимостью уменьшения суммарной стандартной неопределенности и уменьшением времени измерения водородного показателя первичным методом, для достижения эквивалентного уровня точности первичных эталонов рН ведущих метрологических институтов мира;

- необходимостью изучения проблемы влияния химических примесей на смещение значения водородного показателя при изготовлении буферных растворов рН.

Вопросам воспроизведения, хранения и передачи водородного показателя посвящены научные работы [18, 19] О.В. Карпова, Е.Е. Сейку, В.Д. Кутового и других известных ученых, однако в этих работах методы измерения рН в сильноокислотной области и методы повышения точности измерительных электродов не рассматривались.

Методы измерения рН в сильноокислотной области, а также выбор и исследование метрологических характеристик измерительных электродов изложены в работах зарубежных авторов [20-22] С. Зеренсена, Г. Харнеда, Д. Химмиля и других известных ученых, однако вопросы создания эталонных средств воспроизведения и передачи величины рН в сильноокислотной области, а также повышение точности измерительных электродов в них не рассматривались.

Следует отметить, что первостепенным является совершенствование метрологического обеспечения и развитие методов измерения рН, актуальность которого не вызывает сомнений в силу бурного развития современных измерительных технологий и приборостроения.

Объект и предмет исследований

Объектом исследований является система обеспечения единства измерений водородного показателя в водных растворах.

Предметом исследований являются методы, алгоритмы передачи значений водородного показателя в водных и сильноокислых средах.

Проблемность ситуации определяется недостаточной применимостью известных методик измерений рН растворов с ионной силой $I > 0,1$ моль/кг и, как следствие, отсутствием метрологического обеспечения области шкалы рН в диапазоне значений от 0 до 1.

Цель работы: Обеспечение единства измерений водородного показателя на уровне ведущих зарубежных стран для поддержания и развития научной, производственной, экологической и медицинской деятельности в Российской Федерации.

Задачи исследования:

1. Провести анализ существующей системы обеспечения единства измерений водородного показателя жидких сред, в том числе в сильнокислотной области;

2. Разработать требования к средствам и методам передачи, хранения и воспроизведения значений водородного показателя, обеспечивающим метрологическую прослеживаемость результатов измерений к Государственному первичному эталону рН;

3. Выбрать научно-технические решения для расширения границы диапазона измерений рН до 0,01 и исследовать показатели точности измерений рН в сильнокислотной области;

4. Разработать метод изготовления мер кислотности рН и определить основные факторы, влияющие на сохранение стабильных метрологических характеристик. Ввести меры кислотности рН в состав Государственного первичного эталона рН;

5. Усовершенствовать средства и методы передачи, хранения, и воспроизведения водородного показателя от Государственного первичного эталона рН к рабочим эталонам и средствам измерений;

6. Подтвердить полученные результаты воспроизведения водородного показателя в международных ключевых сличениях и получить новые СМС-строки в базе данных МБМВ, для расширения измерительных возможностей Российской Федерации в области рН-метрии.

Научная новизна:

1. Усовершенствован метод изготовления хлорсеребряных электродов, учитывающий установленные взаимосвязи между длительностью хлорирования и массой активного слоя электрода, что ведет к снижению неопределенности измерений рН;

2. Впервые установлен оптимальный режим нанесения платиновой черни на поверхность водородного электрода, позволяющий сократить разность потенциалов между электродами и снизить неопределенность измерений рН;

3. Впервые установлена зависимость однородности поверхности, и стабильности потенциала водородного электрода при нанесении платиновой черни на поверхность электрода от стабильности источника постоянного тока;

4. Впервые обнаружен эффект влияния пульсации потока водорода на точность измерений рН в электрохимических ячейках Харнеда;

5. Впервые проведена оценка влияния примесей на смещение величины водородного показателя эталонных буферных растворов рН. Установлено, что для изготовления эталонных буферных растворов рН необходимо использовать химические реактивы со степенью чистоты не хуже «особо чистый»;

6. Впервые предложено применение метода кулонометрического титрования для измерений водородного показателя в сильнокислотной области. Разработанные меры кислотности и методы передачи значений рН в сильнокислотной области обеспечивают метрологическую прослеживаемость от рабочих эталонов 3 разряда до ГПЭ рН.

Практическая значимость:

1. Проведено совершенствование Государственного первичного эталона рН с целью обеспечения единства измерений сильнокислотной области для средств измерений водородного показателя, в том числе медицинского назначения;

2. Обеспечено сохранение измерительных возможностей ГПЭ рН, в части восполнения парка хлорсеребряных электродов, изготовленных по усовершенствованной методике;

3. Снижено количество платины затрачиваемой при эксплуатации ГПЭ рН;

4. Для изготовления буферных растворов рН, используемых в составе ГПЭ рН, разработаны 7 новых эталонов сравнения рН (в виде высокочистых химических веществ);

5. Для метрологического обеспечения СИ рН, эксплуатируемых в Российской Федерации, создан рабочий эталон 2 разряда рН=7,00;

6. Внедрена и функционирует на практике Государственная поверочная схема для средств измерений рН (далее – ГПС рН) (Приказ Росстандарта № 324 от 09.02.2022).

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Применение усовершенствованного метода изготовления хлорсеребряных электродов, заключающегося в оптимизации массы активного слоя и длительности хлорирования, позволяет снизить неопределенность измерений рН по типу В на 16 %;

2. Применение усовершенствованного метода изготовления водородных электродов, заключающегося в оптимизации условий платинирования, позволяет сократить разность потенциалов между электродами в 3 раза и снизить неопределенность измерений рН по типу В на 13 %;

3. Применение в составе эталона ГПЭ рН разработанной системы точного дозирования водорода обеспечивает снижение суммарной стандартной неопределенности измерений рН на 15 %;

4. Разработанные методы получения буферных растворов рН на основе особо чистых химических веществ обеспечивают снижение неопределенности измерений рН по типу В на 33 %;

5. Применение разработанных мер кислотности и метода передачи водородного показателя в сильнокислотной области позволяет расширить нижнюю границу диапазона воспроизведения рН до 0,01 с суммарной стандартной неопределённостью измерений рН не более 0,0082 и обеспечить стабильность метрологических характеристик мер кислотности в течение 6 месяцев;

6. Совместное применение усовершенствованных методов и средств воспроизведения, хранения и передачи водородного показателя на ГПЭ рН позволяет уменьшить суммарную стандартную неопределенность измерений рН на 40 %.

Методология и методы исследования:

При выполнении диссертационной работы применялись современные электрохимические методы анализа водных сред (прямое измерение ЭДС сдвоенных химических цепей, кулонометрическое титрование, атомно-эмиссионная спектроскопия) и состава твердых образцов (микроскопия, масс-

спектрометрия, гравиметрия). Проведено совершенствование метода изготовления хлорсеребряных электродов и создания Государственных эталонов в виде высокочистых веществ.

Предложена методика определения водородного показателя в сильнокислотной области, с применением мер кислотности в интервале рН от 0,01 до 1,00.

Достоверность полученных результатов

Достоверность научных результатов, полученных в работе, подтверждается применением широко известных методов физико-химического анализа и современных методов обработки экспериментальных данных.

Для экспериментальных работ при определении метрологических характеристик водородного показателя использовались поверенные и калиброванные высокоточные средства измерений и лицензионное программное обеспечение (далее – ПО).

Полученные результаты подтверждены в международных сличениях, проводимых в рамках Международного Бюро Мер и Весов, а также при серийном производстве стандарт-титров и буферных растворов рН.

Внедрение результатов:

В результате проведенной работы была расширена номенклатура выпускаемых в ФГУП «ВНИИФТРИ» рабочих эталонов рН 2 разряда (см. приложение А).

Проведены работы по уточнению базы опорных значений рН буферных растворов для пересмотра рекомендации Международной Организации Законодательной Метрологии (далее - МОЗМ) Р 54 «Шкала рН водных растворов». Последняя версия документа одобрена всеми членами подкомитета SC 3 pH-metry, TC17 МОЗМ.

Проведено совершенствование ГПЭ рН с присвоением регистрационного номера ГЭТ 54-2019 (Приказ Росстандарта № 3387 от 27.12.2019 г.). Пересмотрена и введена в действие ГПС рН (Приказ Росстандарта № 324 от 09.02.2022 г.).

Результаты диссертационной работы нашли свое применение при проведении аттестации СО инактивированного штамма «ГК2020/1» коронавируса SARS-CoV-2, ГСО 11661-2020, в части метрологического обеспечения в точке шкалы $pH = 7,00$, с абсолютной погрешностью $\pm 0,01$.

Личный вклад автора

Все научные положения, выносимые на защиту, и результаты, приведенные в настоящей диссертационной работе, получены автором лично или при его участии. В публикациях в соавторстве соискателю принадлежит более 80 % результатов. Автором лично были поставлены цели и задачи исследования, разработаны методики проведения экспериментов, а также проведены расчеты и анализ всех полученных результатов экспериментов. Автор предложил новый метод определения водородного показателя в сильноокислотной области с применением метода кулонометрического титрования и мер кислотности. Автор лично принимал участие в разработке и актуализации документов в области pH-метрии, включая методику поверки pH метров и Государственную поверочную схему pH.

Вклад соискателя является первостепенным во всех главах диссертационной работы.

Апробация результатов

Основные научные положения диссертационной работы были доложены и обсуждены на всероссийских и международных конференциях, в том числе на VII, VIII, IX, X Всероссийской научно-технической конференции «Проблемы метрологического обеспечения в здравоохранении и производстве медицинской техники», VII Международной конференции с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества», VI междисциплинарном научном форуме с международным участием "Новые материалы и перспективные технологии", Всероссийском симпозиуме и школе-конференции молодых ученых «Физико-химические методы в междисциплинарных экологических исследованиях», в период с 2014 по 2019 г.

на заседаниях рабочей группы по электрохимическому анализу (EAWG) при Международном Бюро Мер и Весов, г. Париж, Франция и др.

Публикации.

По основным положениям диссертационной работы опубликованы 58 научных работ, из них: 22 в изданиях, включенных в перечень рецензируемых журналов, рекомендованных ВАК, из них 16 – в изданиях, индексируемых в международной библиографической базе Scopus. В изданиях, индексируемых в РИНЦ, опубликовано 35 работ. Получено 1 свидетельство о регистрации программы для ЭВМ.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения, списка литературы и приложений. Общий объем работы составляет 327 страниц, включая 137 рисунков, 73 таблицы, библиографию из 446 наименований и 2 приложений.

ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Понятие водородного показателя

О влиянии изменения состава (активности) ионов на свойства раствора за счет межйонного взаимодействия стало известно в начале XX-го века. Одним из многих свойств раствора является кислотность среды, которая характеризуется количественным содержанием в ней протонов H^+ . Возникла потребность охарактеризовать это свойство определённой физико-химической величиной - количественным параметром описания физико-химических свойств различных сред. Этот параметр известен как показатель кислотности среды – рН, играющий важную роль в теории кислот и оснований Бренстеда. Впервые описание величины рН представил известный ученый Зеренсен [20] и выразил его как:

$$pH = -\lg (m(B) \cdot \gamma_H) \quad (1.1)$$

где $m(B)$ - концентрация ионов водорода в растворе, моль/дм³; γ_H – коэффициент активности ионов водорода.

Затем было дано более точное математическое описание, учитывающее взаимодействие ионов в растворе. Согласно этому описанию, показатель кислотности определяет относительную активность ионов водорода a_{H^+} в логарифмических координатах в определенном диапазоне численных значений шкалы рН по уравнению:

$$pH = -\lg a_{H^+} \quad (1.2)$$

Поскольку это уравнение включает общее количество ионов, то такое определение является чисто формальным понятием, поскольку теоретически для реальных систем термодинамика не позволяет определять активность отдельных видов ионов, а только парциальные свойства отдельно взятых молекулярных компонентов по Гиббсу [21]. По своему физическому смыслу в однородной среде, значения рН пропорциональны разности электрохимических потенциалов и, следовательно, напрямую связаны с термодинамикой [22]. Решением проблемы

отсутствия возможности определения рН, с точки зрения теоретической термодинамики, было принято решение включать рН в систему СИ (стандартизировать) при условии её прослеживаемости по первичной методике измерений, то есть измерения среднеионного коэффициента активности только экспериментальным путём, а из него уже рассчитывать коэффициент активности индивидуального иона. Инструментальные методы измерений с использованием электродов и иономеров обеспечивают хорошую воспроизводимость и точность измерений реального значения рН. Окончательная форма выражения для рН зависит от метода его определения [21]. Поскольку измерить отдельно электрохимический потенциал на границе раздела фаз проблематично, в виду невозможности измерения поверхностного потенциала, чаще всего для определения рН измеряют разность потенциалов относительно эталонного постоянного значения с применением вольтметра. Для этого используют гальванический элемент с электродом сравнения, представляющим собой равновесную систему и имеющим постоянное значение потенциала, в водном растворе электролита в условиях постоянства температуры и давления. В таком случае рН определяют по уравнению Нернста:

$$pH = \frac{E - E_{pH}^0}{2,3RT/F} = \frac{E - E_{pH}^0}{k'} \quad (1.3)$$

где E – ЭДС гальванического элемента; E_{pH}^0 – стандартный потенциал – постоянная величина, зависящая только от температуры, давления и природы электродов, которые определяются с применением буферных систем, значение рН которого более близко к значению измеряемой величины [21]; k' – угловой коэффициент наклона линейной функции; R – универсальная газовая постоянная, $R=8,314462618$ [23], Дж/(моль·К); T – температура, К; F – постоянная Фарадея, $F=96485,33212$ [23], Кл/моль.

Численные значения рН уравнения (1.3) тождественны значениям уравнения (1.1) только в случае отсутствия диффузионного потенциала, поскольку значения коэффициентов активности и диффузионного потенциала не могут быть независимо определены с помощью одной лишь термодинамики [21]. В случае

присутствия диффузионного потенциала стандартный и измеряемый растворы должны быть близкими по составу и иметь, одинаковую ионную силу, тогда в этом случае диффузионным потенциалом можно пренебречь. Следует отметить, что истинное понятие рН не определяется термодинамикой в формульном виде. Чёткого определения физико-химической величины рН не существует, поэтому этот параметр является своего рода уникальным и парадоксальным, который не может быть определён в теоретическом, но точно измерен в практическом плане.

Водородный показатель рН чаще всего описывает свойства водных растворов электролитов, то есть веществ, способных проводить электрический ток. Согласно равновесной термодинамике растворов электролитов, фундаментальными физико-химическими величинами, характеризующими изменение состава раствора, являются функции: химического потенциала, а также активности и летучести, введённых Льюисом. Химический потенциал μ связан с активностью a_{\pm} эмпирическим уравнением, из которого можно определить средне ионную активность:

$$\mu - \mu^0 = \nu RT \ln a_{\pm} \quad (1.4)$$

где μ^0 – химический потенциал вещества в некотором, условно выбранном, стандартном состоянии, который зависит от выбора единиц концентраций, выраженных a_{\pm} ; ν -стехиометрическое количество вещества, моль.

Понятие средне ионной активности вытекает из основного условия электронейтральности растворов электролитов, где диссоциированные ионы данного вида рассматриваются как составные части раствора. Это уравнение доказывает, что число молей ионов данного вида не может меняться независимо [21], в отличие от количества молей компонента. В общем виде математическое выражение коэффициента активности имеет вид:

$$a_i = X_i \gamma_{\pm}^0 \quad (1.5)$$

где X_i – мольная доля, выраженная в относительных единицах для удобства; a_i – активность i -го компонента, выраженная в относительных единицах; γ_{\pm}^0 - коэффициент активности, пересчитанный на стандартные условия.

По своему физическому смыслу активность является не просто количеством вещества, а величиной, связывающей количество вещества с его ионной силой и природой растворителя для реальных систем, в условиях постоянства давления и температуры. Научным обоснованием этого факта служит теория Дебая-Гюккеля [24] с тремя основными допущениями, распространяющимися только в диапазоне рН от 1 до 12.

1.2 Основные методы определения рН

В данном разделе речь пойдет о самых распространенных методах определения водородного показателя, используемых как в лабораторной практике, так и при проведении высокоточных измерений. Самым древним методом определения кислотности вещества или раствора является человеческий вкус. При дегустации веществ с разным уровнем рН, нервные окончания языка принимают на себя разные вкусовые импульсы, определяемые как «кислый вкус» или «мыльный вкус». Тем не менее, данный метод определения кислотности очень неточен и приносит огромный вред здоровью: представьте, как Вы будете определять соляную кислоту на вкус. Другие методы определения величины рН намного точнее и безопаснее [25].

Колориметрический (визуальный) метод - основан на визуальном ориентировочном определении изменения окраски индикатора при контакте с различными средами. Этот метод не обладает высокой точностью, но очень удобен при анализе загрязненных сред, непригодных для применения электродов, а также в тех сферах, где нет повышенных требований к точности измерений [26]. В этом методе обычно используют индикаторную бумагу, обычно лакмусовую или раствор индикатора (см. рисунок 1.1 и таблицу 1.1).



Рисунок 1.1 – Лакмусовая бумага для определения водородного показателя

Типичные органические индикаторы кислотно-основного действия: лакмус, метилоранж, фенолфталеин, ализариновый жёлтый, метиловый красный. Для каждого кислотно-основного индикатора существует своя область реагирования (диапазон значений pH), при котором происходит изменение окраски. Ряд авторов [27, 28] утверждают, что для качественного определения pH колориметрический метод является самым быстрым и удобным.

Таблица 1.1 – Основные типы применяемых pH индикаторов [29]

Наименование индикатора	Цвет в кислой среде	Интервал перехода pH	Цвет в щелочной среде
Конго красный	красный	3,0-5,2	синий
Метиловый оранжевый	красный	3,1-4,4	желтый
Бромкрезоловый зеленый	желтый	3,8-5,4	синий
Бромкрезоловый синий	желтый	3,8-5,4	синий
Метиловый красный	красный	4,2-6,2	желтый
Лакмус	красный	5,0-8,0	синий
Фенолфталеин	бесцветный	8,2-10,0	малиново-красный
Эпсилон синий	оранжевый	11,6-13,0	темно-фиолетовый

Потенциометрический метод основан на установлении зависимости между активностью потенциалопределяющего типа ионов и измеренной ЭДС, равной контактной разности потенциалов гальванического элемента (электролитической ячейки) между ионоселективным измерительным электродом (сенсором) и вспомогательным электродом сравнения (эталонном), представляющим собой равновесную систему с заранее известным постоянным значением потенциала (каломельный или хлорид серебряный электрод). Исходя из этого, можно сделать вывод о том, что измерение ЭДС происходит исключительно по принципу сравнения напряжений. Потенциал измерительного электрода, селективного к ионам H^+ , зависит от активности. Основным условием проведения

потенциометрических измерений является отсутствие кристаллической фазы в анализируемой среде. Более подробно данный метод будет рассмотрен в последующих главах диссертации.

Спектральный метод измерения водородного показателя основаны на принципе распознавания приборами изменения цвета. Обычно, в качестве прибора для реализации данного метода используют фотометр, который конвертирует значение текущей интенсивности цвета в рН фактор на основе калибровки относительно серии предыдущих измерений. Растворы с известным уровнем рН служат в качестве эталонных. Как и в случае с лакмусовой бумагой, точность фотометров не высока, а диапазон измерения очень ограничен [25]. Несмотря на это в литературных источниках имеется достаточное количество работ в этом направлении [30-40]. В качестве примера, следует привести работу авторов [41] по изучению мешающих примесей в индикаторах при определении рН. Работа проводилась на экспериментальной установке, основу которой составлял спектрофотометр, представленной на рисунке 1.2.

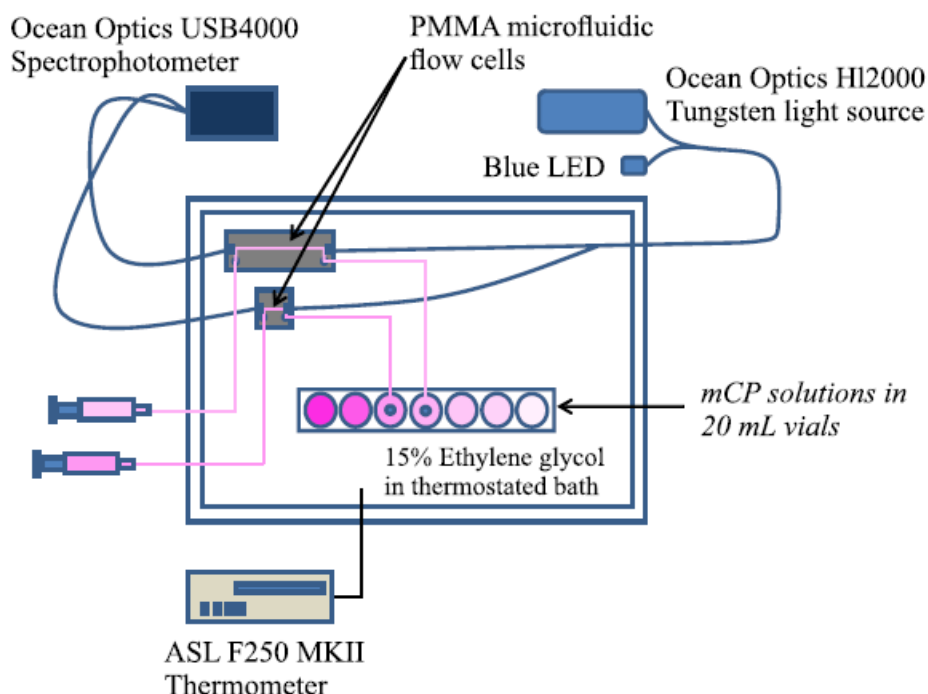


Рисунок 1.2 Схема экспериментальной установки для определения рН спектрофотометрическим методом [41]

Экспериментальная установка использовалась для определения молярных коэффициентов поглощения неочищенных и очищенных индикаторов для определения рН. Очистку индикаторов проводили на установке, созданной на основе жидкостного хроматографа «Shimadzu HPLC System». Результаты экспериментов до и после очистки представлены на рисунке 1.3. Микрожидкостные проточные ячейки и флаконы с растворами погружали в термостатированную ванну с 15% этиленгликолем. Свет передавался от источника света к проточным ячейкам и спектрофотометру через оптическое волокно с диаметром 600 («Thorlabs», США).

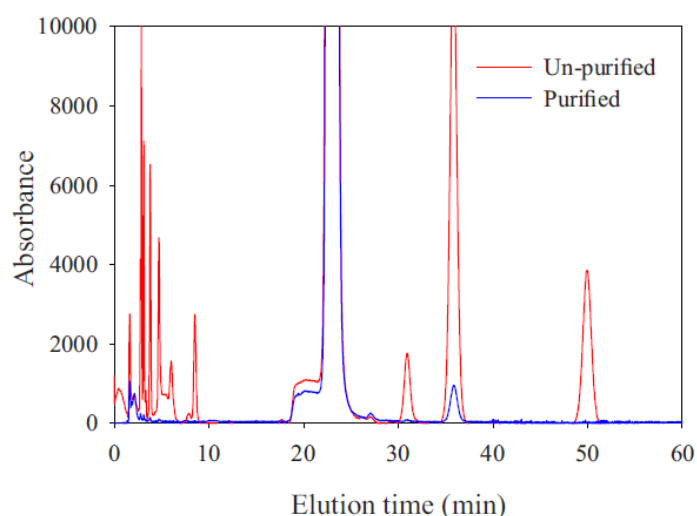


Рисунок 1.3 – Результаты хроматографического анализа индикаторного красителя до и после очистки [41]

Результаты экспериментов показали, что примеси в индикаторных красителях приводят к значительным неопределенностям при определении рН.

Авторы статьи [41] утверждают, что точность определения рН по предложенной методике достигает $\pm 0,001$ рН, что является сильно заниженной величиной.

Исследовательские работы по определению рН спектральными методами, направлены в основном, на анализ морской воды, так как определение рН традиционным потенциометрическим методом, с использованием стеклянного электрода, приводят к дополнительным погрешностям из-за сложного химического состава морской воды и повышенной солености пробы. Следует

отметить, что в последние годы, стремительно выросло число научных работ, связанных с изучением рН морских акваторий и стандартов морской воды [42-56].

Значение рН морской воды зависит от ее солевого состава, содержания растворенных газов и органических соединений. Значение рН регулируется углекислотно-карбонатной системой, которая является наиболее сильным буфером морских вод и изменяется в открытом море в сравнительно узком диапазоне 7,7-8,6. Однако, даже небольшие изменения рН имеют громадное значение для процессов, происходящих в толще морской воды. Величина рН морских вод, подверженных интенсивному загрязнению сточными водами, или в зоне смешения с пресными водами, может изменяться в более широких пределах [57].

В части создания стандартов морской воды, исследователи разделились на две группы, одна из которых предлагает создавать искусственные стандарты, смешивая различные пропорции химических веществ, другая предлагает отбирать пробу морской воды в одном и том же месте, например, в Гибралтарском проливе [58-60].

Другие методы определения рН практикуются в основном в научных целях, когда определение рН классическими методами затруднительно из-за, например, слишком маленького объема пробы [61]. Так авторами [62] предложен метод определения рН пота человека, основанный на применении гибкого, гидрогелиевого встроенного рН-датчика, который может быть интегрирован в недорогие носимые и неинвазивные устройства.

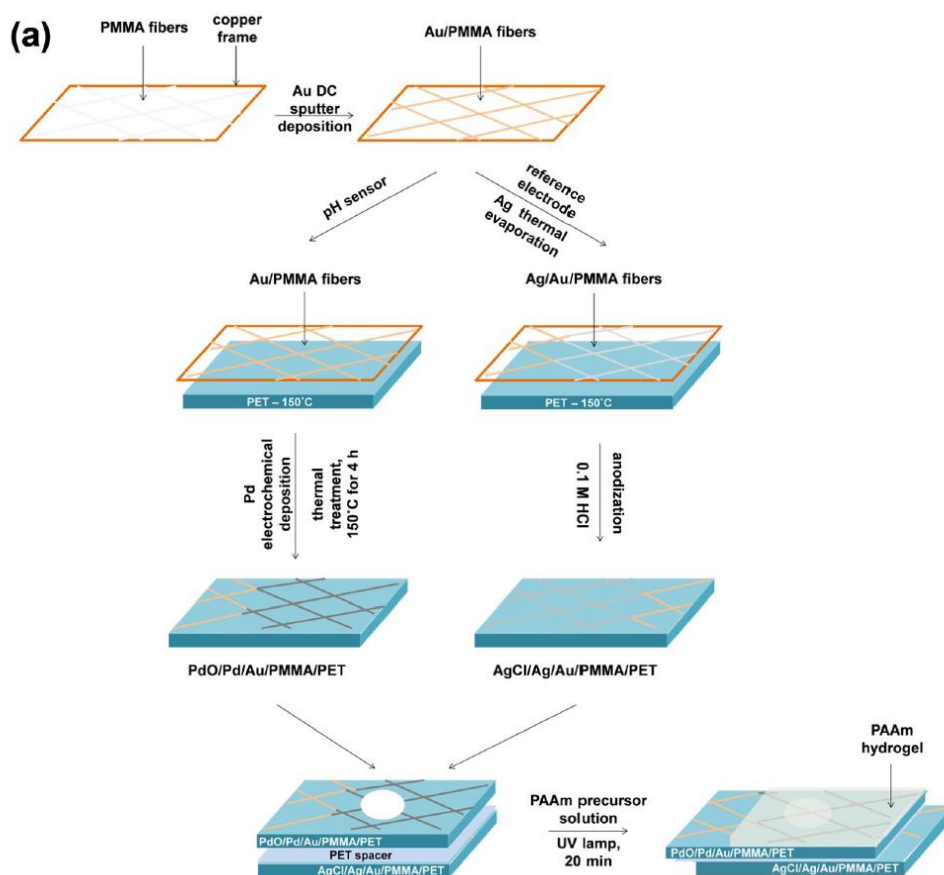
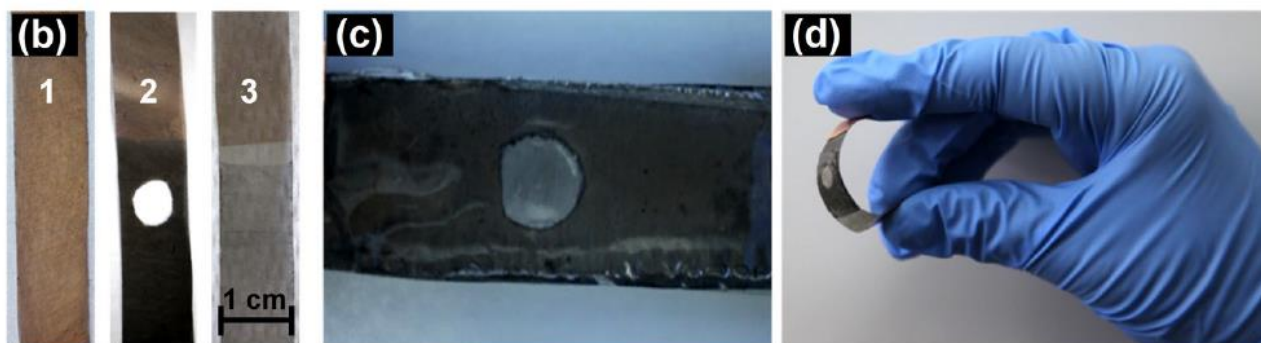


Рисунок 1.4 – Принципиальная схема изготовления рН-датчика, для измерения водородного показателя пота человека [62]



b1- нанесение золотого покрытия; b2 – нанесение хлорида серебра (в качестве электрода сравнения) b3 – нанесение палладия и оксида палладия; c – нанесение гидрогеля; d – демонстрация гибкости датчика.

Рисунок 1.5 – Стадии изготовления рН-датчика для измерения водородного показателя пота человека [62]

Такое устройство может быть полезно для быстрой диагностики в реальном времени или для длительного мониторинга при конкретных условиях. Рабочие электроды датчиков представляют собой гибкие волокна, покрытые тонким слоем

золота и электрохимически наноструктурированным палладием/оксидом палладия. Реакция на ионы H^+ исследована методом циклической вольтамперометрии и электрохимической импедансной спектроскопии, в то время как измерения потенциала открытой цепи показывают чувствительность равную - 59 мВ на рН. Для демонстрации функциональности рН-сенсора на коже человека были проведены измерения в искусственном поте в широком диапазоне рН. Чувствительность составила - 28 мВ/ рН, время отклика менее 30 с, температурная зависимость приблизительно 1 мВ/°С, а также минимальный объем, на который были получены сенсорные отклики 250 нанолитров для этого устройства. Предлагаемая конфигурация представляет собой перспективную альтернативу с учетом использования недорогих материалов и быстрого процесса изготовления.

Ученые из Китайской Народной Республики предлагают использовать для определения рН акустический датчик [63]. В работе исследованы измерения рН с использованием резонатора поверхностных акустических волн на основе оксида цинка (ZnO). Резонансная частота поверхностной акустической волны уменьшалась по мере изменения значения рН от 7 до 2 (кислотная область) или от 7 до 12 (щелочная область). Пределы обнаружения составили $\pm 0,02$ для кислотной области и 0,03 рН для щелочной соответственно, что сопоставимо с коммерческими рН-метрами. Было сделано предположение, что за падение частоты отвечает взаимодействие между гидроксонием (H_3O^+) или гидроксидом (OH^-) и ZnO. Как гидроксоний, так и гидроксид могут увеличить проводимость пленки ZnO, что приводит к уменьшению резонансной частоты из-за акустоэлектрического эффекта.

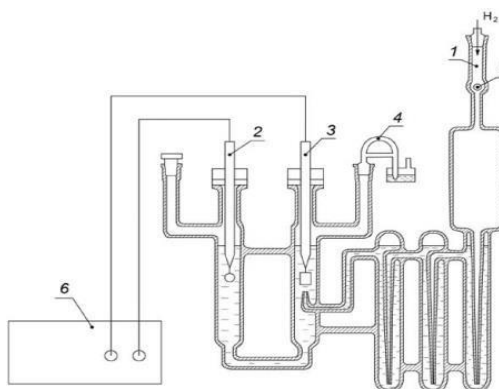
Еще одним экзотическим методом, является определение рН при помощи ЯМР [35]. В работе был выбран ряд индикаторных молекул для разработки метода определения рН на основе ЯМР, свободного от ошибок стеклянного электрода в высокоосновных средах. Точное измерение значений рН и констант протонирования было достигнуто путем последовательного наращивания

перекрывающихся, все более высоких рН растворов с использованием набора из 8 соединений с соответствующим увеличением основных компонентов.

Подводя итог обзора методов, которыми можно измерить величину рН следует отметить методы по определению рН методом измерения электропроводности [64-67], такие измерения необходимы при контроле сверхчистой воды (конденсат и питательная вода на АЭС).

1.2.1 Первичный метод определения рН

Величина рН первичным методом воспроизводится с помощью эталонных буферных растворов, значение рН которых формально согласуется с термодинамическими свойствами растворов и с единым определением индивидуальных ионных коэффициентов активности [24]. Чаще всего используют РБР гидрофлатата калия в электрохимической цепи с переносом, а также хлорида натрия в электрохимической цепи с водородным электродом без переноса - в ячейке Харнеда, на основе рекомендаций IUPAC 2002 [68] в условиях относительно разбавленных растворов, где применима математическая модель, предложенная Бейтсом-Гуггенгеймом [68]. В качестве электрохимической ячейки наиболее часто используют ячейку Харнеда (см. рисунок 1.6) [69-73], которая относительно проста в эксплуатации и имеет наименьшую неопределённость и хорошую воспроизводимость, по сравнению с другими методами определения рН.



1 - штуцер подачи водорода; 2 - хлорсеребряный электрод; 3 - водородный электрод; 4 - гидрозатвор; 5 - кран подачи водорода; 6 – вольтметр.

Рисунок 1.6 - Схема ячейки Харнеда

Для измерения ЭДС измеряемой цепи, в ячейку помещены водородный электрод (ВЭ) и хлорсеребряный электрод сравнения (ХС), которые оба являются обратимыми по катиону и по аниону соответственно, что существенно увеличивает точность измерений. Первичный метод измерений рН заключается в регистрации ЭДС и построении экспериментальной зависимости, в которой все составляющие экспериментально определяются в единицах «СИ» с учётом принятых допущений, которые включаются в оценку неопределённости [68]. С точки зрения прослеживаемости, измерения водородного показателя в электрохимической ячейке (Harned Cell) [69-74], является первичным методом и используется для измерения функции кислотности, $p(a_H\gamma_{Cl})$, и $pH(Z)$ буферных растворов [68].

Для этой цели во избежание экспериментальных трудностей и теоретических проблем, связанных с определением диффузионного потенциала, используют электрохимическую ячейку (1.6) без переноса с ВЭ и ХС электродами:



По ЭДС (E) ячейки (1.6) для 3-х концентраций хлорид-ионов ($m_{Cl} = 0,005; 0,010; 0,015$ моль/кг) определяют функцию кислотности:

$$p(a_H\gamma_{Cl}) = (E^0 - E)/(RT/F) \ln 10 + \log(m_{Cl}/m^0), \quad (1.7)$$

где γ_{Cl} - коэффициент активности хлорид-ионов; E^0 - стандартная ЭДС ячейки (1.8). Так как по определению стандартный потенциал водородного электрода равен нулю при всех температурах, то E^0 соответствует стандартному потенциалу хлорсеребряного электрода, которой определяют, измеряя ЭДС ячейки (1.8):



и вычисляя по уравнению:

$$E^0 = E + (RT/F) \ln [m_H \gamma_H m_{Cl} \gamma_{Cl} / (m^0)^2] \quad (1.9)$$

используя табулированные значения среднего ионного коэффициента активности соляной кислоты данной концентрации $\gamma_{\pm}^2 = \gamma_H \gamma_{Cl}$ (0,817 при $T=25$ °C).

После экстраполяции $p(a_H\gamma_{Cl})$ к $m_{Cl} \rightarrow 0$ получают предельное значение $p(a_H\gamma_{Cl})^0$. Значение $pH(Z)$ затем вычисляют по уравнению:

$$pH(Z) = p(a_H\gamma_{Cl})^0 + \log \gamma_{Cl}^0 \quad (1.10)$$

Поскольку термодинамические методы не позволяют определить индивидуальные ионные активности и коэффициенты активности, то для расчета γ_{Cl}^0 применяют квазитермодинамическое допущение Бейтса - Гуттенгейма:

$$-\log \gamma_{Cl}^0 = -A(I/m^0)^{1/2} [1 + 1,5(I/m^0)^{1/2}] \quad (1.11)$$

где A - константа Дебая-Гюккеля [74]; I - ионная сила ($I \leq 0,1$ моль/кг) [75]:

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i z_i^2 \quad (1.12)$$

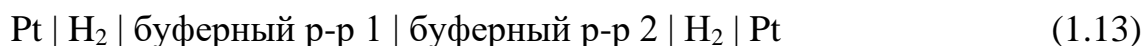
где m_i - моляльность i -го вида ионов, моль/кг; z_i - заряд i -го вида ионов.

Значение рН находят по формуле (1.10).

Следует отметить, что первичный метод определения рН, является самым точным (неопределенность измерений рН $\pm 0,004$ при степени охвата $k=2$), поэтому его используют в Государственных первичных эталонах мировых НМИ [76-80].

1.2.2 Вторичный метод определения рН

Вторичный метод предполагает использование дифференциальной потенциометрической ячейки (1.13) с идентичными водородными электродами, где в одной части ячейки находится буферный раствор с точно известным значением рН, а в другой – исследуемый раствор:



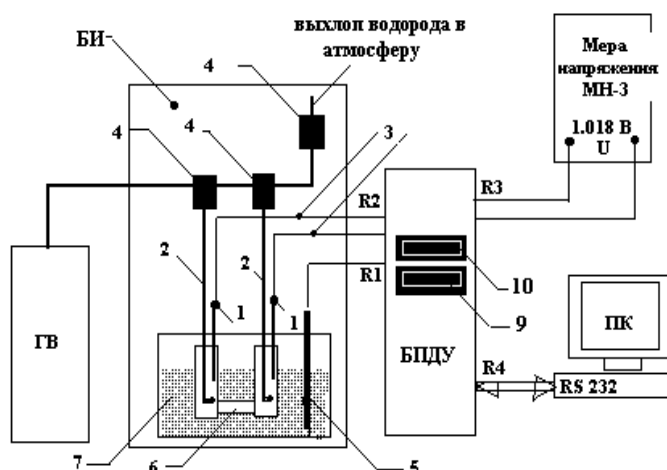
Значение рН исследуемого раствора рассчитывалось по формуле (1.14):

$$pH_2 = pH_1 - \frac{E_{III}F}{RT \ln 10} \quad (1.14)$$

где E_{III} – разница ЭДС между ячейками, В; R – универсальная газовая постоянная, $R=8,314462618$ [23], Дж/(моль·К); T – температура, К; F – постоянная Фарадея, $F=96485,33212$ [23], Кл/моль.

Формула (1.14) не учитывает наличие диффузионного потенциала, возникающего на границе раздела буферных растворов. При выполнении условий $3 \leq \text{pH} \leq 11$ и $|\text{pH}_1 - \text{pH}_2| \leq 0,02$ величина жидкостного потенциала не превышает 10% от измеренной ЭДС.

Для реализации вторичного метода измерения pH обычно используют прибор называемый компаратором. Принципиальная схема компаратора представлена на рисунке 1.7.



1 - водородные электроды, 2- стеклянные трубки барботера водорода, 3- потенциальные выходы водородных электродов, 4 - игольчатые вентили распределительной газовой гребенки, 5 - платиновый термометр сопротивления, 6 - электрохимическая дифференциально - потенциометрическая ячейка, 7 - водяной термостат, 8 - линия цифровой связи, 9 и 10 - светодиодные индикаторы установленного и текущего значений температуры терморегулятора, соответственно. ГВ - генератор водорода, БПДУ - блок преобразования данных и управления, БИ - блок измерительный, ПК - персональный компьютер, R1...R4 - входные соединители кабелей, соответственно, платинового термометра, потенциальных выводов водородных электродов, опорного напряжения и линии цифровой связи с ПК.

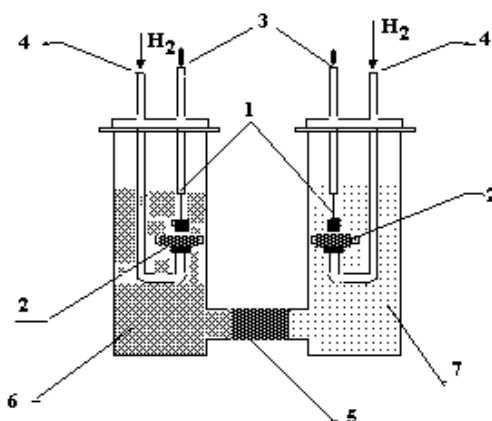
Рисунок 1.7 - Блок - схема компаратора pH

Дифференциально-потенциометрическая электрохимическая ячейка (далее – ячейка) (рисунок 1.8) изготовлена из стекла марки «Пирекс» и состоит из двух сосудов в которые заливают буферные растворы (эталонный раствор $\text{pH}(Z)$ и анализируемый раствор (X)), после чего вставляют измерительные электроды

изготовленные из платины и гальванически покрыты платиновой чернью. Сосуды отделены вставкой выполненной из пористого стекла с размером пор 10-15 мкм.

Газообразный водород с выхода генератора водорода (или баллона с высокочистым водородом), проходит через распределительную гребенку, и попадает в ячейку, предварительно нагреваясь, пройдя стеклянные трубки барботера. Расход водорода контролируют специальными электромагнитными клапанами, расположенными сверху водяного термостата. Барботеры водорода представляют собой стеклянные трубки, заканчивающиеся пористыми стеклянными дисками (из стекла марки «Schott Glaswerke» диаметром 6мм с размерами пор $16\div 40$ мкм).

При измерении ячейку (см. рисунок 1.8) помещают в водяной термостат.



1 - водородный электроды, 2- пористые стеклянные диски барботера водорода, 3- потенциальные выходы водородных электродов, 4 - стеклянный штуцер барботера водорода, 5 - стеклянная вставка для формирования жидкостной границы, 6 - буферный раствор Z, 7 - буферный раствор X.

Рисунок 1.8 - Схема дифференциально-потенциометрической электрохимической ячейки

Значения температуры жидкости в термостате и Э.Д.С. определяют с помощью блока преобразования данных и управления.

В конструкции компаратора необходимо иметь прецизионный термостат, модифицированный для целей автоматического управления режимами работы с помощью команд ПК [81].

1.2.3 Рабочий метод определения рН¹

Рабочий метод измерения рН, является самым распространенным методом определения водородного показателя на сегодняшний день [82-101].

При измерениях рабочим методом используется измерительный преобразователь (рН-метр, анализатор жидкости), представляющий собой вольтметр с высоким входным сопротивлением ($\geq 10^{12}$ Ом) и электродная система, состоящая из стеклянного электрода и электрода сравнения.

Также для измерения рН требуется предварительная градуировка измерительного преобразователя по двум или более буферным растворам с точно известными значениями рН.

Для поверки, градуировки и калибровки рН-метров необходимы рабочие эталоны рН 1-го и 2-го разрядов. Описание рабочих эталонов 2-го разряда подробно изложено в ГОСТ 8.135-2004 «Стандарт-титры для приготовления буферных растворов – рабочих эталонов рН 2-го и 3-го разрядов. Технические и метрологические характеристики. Методы их определения» [102-103].

С 90-х годов прошлого века ФГУП «ВНИИФТРИ» выпускает стандарт-титры 1-го и 2-го разряда (см. рисунок 1.9).



Рисунок 1.9 - Стандарт-титры для приготовления буферного раствора–рабочего эталона 1-го разряда

¹ Материалы данного раздела опубликованы в работах [104-108].

Они прошли испытания с целью утверждения типа и являются средствами измерений, допущенными к применению на территории Российской Федерации. Рабочие эталоны рН воспроизводят шкалу рН водных растворов в соответствии с [74]. Допускаемые доверительные границы абсолютной погрешности значений рН не превышают для рабочих эталонов рН 1-го разряда величину $\pm 0,004$ рН ($T=25$ °С), а для рабочих эталонов 2-го разряда $\pm 0,01$ рН.

Для приготовления рабочих эталонов рН используются очищенные химические вещества квалификации не ниже чем «х.ч.», прошедшие многократные циклы перекристаллизации. Стандарт-титры представляют собой навески сверхчистых химических веществ строго определенной массы (см. таблицу 1.3 и 1.4), при растворении которых в определенном объеме деионизованной воды получают буферные растворы с соответствующими значениями рН (см. рисунок 1.10 и таблицу 1.2).



Рисунок 1.10 - Буферные растворы – рабочие эталоны рН 2-го разряда

Таблица 1.2 - Технические характеристики БР-рабочих эталонов рН 2 разряда [102]

Тип буферного раствора	Название химических веществ, входящих в состав БР	Конц. веществ, моль/кг	рН при $T = 25^{\circ}\text{C}$
БР-рН-1	Калий тетраоксалат 2-водный	0,1	1,48
БР-рН-2	Калий тетраоксалат 2-водный	0,05	1,65
БР-рН-3	Калий гидрофталат	0,05	4,01
БР-рН-4	Калий фосфорнокислый однозамещённый Натрий фосфорнокислый двузамещённый	0,025 0,025	6,86
БР-рН-5	Калий фосфорнокислый однозамещённый Натрий фосфорнокислый двузамещённый	0,0087 0,0304	7,41
БР-рН-6	Калий фосфорнокислый однозамещённый натрий фосфорнокислый двузамещённый	0,01 0,04	7,43
БР-рН-7	Натрий тетраборат 10-водный	0,01	9,18
БР-рН-8	Натрий тетраборат 10-водный	0,05	9,18
БР-рН-9	Натрий углекислый Натрий углекислый кислый	0,025 0,025	10,00

Метрологические характеристики [102]:

Допускаемая абсолютная погрешность воспроизведения рН:

- в диапазоне температур от + 5 до + 20°C ±0,02
- в диапазоне температур от + 20 до + 40°C ±0,01
- в диапазоне температур от + 40 до + 80°C ±0,02

Таблица 1.3 -Технические характеристики стандарт-титров СТ-рН-1 [102]

Тип стандарт-титров	Наименование химических веществ, входящих в состав стандарт-титров	Масса навесок, г	Конц. веществ, моль/кг	рН при $T = 25^{\circ}\text{C}$
СТ-рН-1-1	Калий тетраоксалат 2-водный	12,6100	0,05	1,679
СТ-рН-1-2	Калий гидротартрат	9,50	Насыщ. $T = + 25^{\circ}\text{C}$	3,557
СТ-рН-1-3	Калий гидрофталат	10,1200	0,05	4,005
СТ-рН-1-4	Калий фосфорнокислый однозамещённый Натрий фосфорнокислый двузамещённый	3,3880 3,5330	0,025 0,025	6,865
СТ-рН-1-5	Калий фосфорнокислый однозамещённый Натрий фосфорнокислый двузамещённый	1,1790 4,3030	0,0087 0,0304	7,413
СТ-рН-1-6	Натрий тетраборат 10-водный	3,8064	0,01	9,180
СТ-рН-1-7	Натрий углекислый Натрий углекислый кислый	2,6428 2,0947	0,025 0,025	10,012
СТ-рН-1-8	Кальций гидроксид	1,75	Насыщ. $T = 20^{\circ}\text{C}$	12,454

Таблица 1.4 -Технические характеристики стандарт-титров СТ-рН-2 [102]

Тип стандарт-титров	Наименование химических веществ, входящих в состав стандарт-титров	Масса навесок, г	Конц. веществ моль/кг	рН при $T = 25^{\circ}\text{C}$
СТ-рН-2-1(1)	Калий тетраоксалат 2-водный	25,219	0,1	1,48
СТ-рН-2-2(2)	Калий тетраоксалат 2-водный	12,610	0,05	1,65
СТ-рН-2-3(4)	Калий гидротартрат	9,50	Насыщ. $T = + 25^{\circ}\text{C}$	3,56
СТ-рН-2-4(5)	Калий гидрофталат	10,120	0,05	4,01
СТ-рН-2-5(9)	Калий фосфорнокислый однозамещённый	3,3880	0,025	6,86
	Натрий фосфорнокислый двузамещённый	3,5330	0,025	
СТ-рН-2-6(10)	Калий фосфорнокислый однозамещённый	1,1790	0,025	7,41
	Натрий фосфорнокислый двузамещённый	4,3030	0,025	
СТ-рН-2-7(11)	Калий фосфорнокислый однозамещённый	1,3560	0,1	7,43
	Натрий фосфорнокислый двузамещённый	5,6564	0,05	
СТ-рН-2-8(13)	Натрий тетраборат 10-водный	3,8064	0,01	9,18
СТ-рН-2-9(14)	Натрий тетраборат 10-водный	19,012	0,05	
СТ-рН-2-9(14)	Натрий углекислый	2,6428	0,025	10,00
	Натрий углекислый Кислый	2,0947	0,025	
СТ-рН-2-9(14)	Кальций гидроксид	1,75	Насыщ. $T = + 20^{\circ}\text{C}$	12,43

Метрологические характеристики [102]:

Допускаемая абсолютная погрешность воспроизведения рН рабочих эталонов 1 разряда:

- при температуре раствора $T = 25^{\circ}\text{C} \pm 0,004$;
- в диапазоне температур от $+ 5$ до $+ 60^{\circ}\text{C} \pm 0,006$.

ФГУП «ВНИИФТРИ» разработал и выпускает впервые в России готовые цветные буферные растворы – рабочие эталоны рН 2-го разряда (см. рисунок 1.10). Цвета растворов указывают на значения рН в зависимости от области шкалы. Срок годности буферных растворов составляет 1 год. Также налажено изготовление и производство стандарт-титров и буферных растворов – рабочих эталонов рН с нестандартными значениями, что немаловажно с точки зрения градуировки и калибровки рН-метров импортного производства.

Рабочие эталоны рН могут применяться в территориальных центрах стандартизации и метрологии, в поверочных, исследовательских и

промышленных лабораториях для поверки, калибровки и градуировки рН-метров, титраторов и измерительных электродов.

Не стоит забывать про стандарт-титры (СТ-ОВП-01), воспроизводящие шкалу окислительно-восстановительных потенциалов по [109]. Эти стандарт-титры могут применяться в научно-исследовательских, заводских и других аналитических лабораториях и учреждениях. Приготовленные из стандарт-титров буферные растворы предназначены для поверки и калибровки рабочих средств измерений: потенциометрических анализаторов жидкости, имеющих канал для измерения ОВП водных растворов, и измерительных редоксметрических электродов.

На территории Российской Федерации, существуют и другие производители стандарт-титров и буферных растворов, к сожалению не все из них производят качественную продукцию, так например, на рисунке 1.11 представлен тест раствор ОВП с уже прошедшей электрохимической реакцией, это можно визуально увидеть по выпавшему черному осадку.



Рисунок 1.11 – Образец суррогатного тест-раствора ОВП

Не стоит забывать и об импортных образцах продукции рН, как оказалось, за рубежом, практически отсутствуют стандарт-титры рН и все реализуется в виде буферных растворов, уже готовых к применению. В таблице 1.5 представлены основные поставщики импортной продукции.

Таблица 1.5 - Сопоставление охвата шкалы рН с основными производителями импортных буферных растворов

рН при Т = 25 °С	Фирмы-производители буферных растворов
1,00	Panreac
1,09	Hamilton Duracal,
1,20	ВНИИФТРИ
1,48	ВНИИФТРИ
1,65	ВНИИФТРИ, Экогуру
1,68	Hanna, Hamilton Duracal
2,00	WTW, Hamilton Duracal, Panreac, Reagecon
3,00	Panreac, Hanna
3,50	Reagecon
3,56	ВНИИФТРИ, Экогуру, Экоюнит
4,00	Panreac, LLG, SI Analytics GmbH, Reagecon
4,01	ВНИИФТРИ, Milwaukee, Hanna, WTW, Hamilton Duracal, ISOLAB GmbH, Testo buffer, Экогуру, Экоюнит, BSB Емес, Аквалаб, Reagecon, SI Analytics GmbH
5,00	Panreac
6,00	Panreac, Reagecon
6,80	Reagecon
6,86	ВНИИФТРИ, Hanna, Экогуру, Экоюнит,
6,87	WTW, SI Analytics GmbH
6,98	BSB Емес
7,00	ВНИИФТРИ, WTW, Hamilton Duracal, ISOLAB GmbH, Panreac, Testo buffer, Аквалаб, LLG, SI Analytics GmbH, Reagecon
7,01	Milwaukee, Hanna,
7,02	Panreac, Reagecon
7,41	ВНИИФТРИ
7,43	ВНИИФТРИ
8,00	Panreac
9,00	Panreac, Reagecon
9,18	ВНИИФТРИ, Hanna, Экогуру, Экоюнит, SI Analytics GmbH
9,21	Hamilton Duracal, Panreac, Reagecon
10,00	ВНИИФТРИ, WTW, Panreac, LLG, Reagecon
10,01	Milwaukee, Hanna, WTW, Hamilton Duracal, ISOLAB GmbH, Аквалаб, SI Analytics GmbH
11,00	Panreac
12,00	Hamilton Duracal, Panreac, Reagecon
12,43	ВНИИФТРИ, Экогуру, Экоюнит
12,45	Hanna
13,00	Panreac

Как показал обзор, практически у все представленных в таблице БР имеется практически одинаковая погрешность, которая составляет не более $\pm 0,02$ рН. К основным достоинствам импортных буферных растворов рН, относятся нестандартные растворы, которые в России не выпускаются. Зеленым цветом выделены области шкалы рН, которые выпускает ФГУП «ВНИИФТРИ», как видно из таблицы шкала рН охвачена максимальным образом. К недостаткам импортных буферных растворов следует отнести высокую стоимость и отсутствие сертификата об утверждении типа. На сегодняшний день в России ни одного импортного буферного раствора не внесено в Государственный реестр средств измерений, и все имеющиеся в продаже растворы – имеют статус «тест-растворов», которые могут использоваться только при настройке прибора, но не может использоваться при проведении процедуры поверки рН-метра. Если внимательно посмотреть в таблицу 1.4, то можно обнаружить, что большое количество значений рН лежит в интервале от 7 до 8 рН, это связано с тем, что рН крови человека тоже лежит в этой области, и ученые со всех стран мира проводят высокоточные измерения рН для изучения и выявления патологий кроветворной системы [110-114]. Следует отметить, что в научной литературе встречается довольно много работ по исследованию и созданию буферных растворов [115-128], что говорит об актуальности данного направления.

Вторым звеном рабочего метода определения рН является потенциометрические анализаторы, проще говоря, измерительные рН-метры, которые подразделяются на лабораторные и промышленные. Отличие между ними заключается в их конструкции и габаритах. Лабораторные рН-метры представляют собой вольтметр с измерительной системой - чувствительным элементом (ППИ – первичный измерительный преобразователь), без электронного модуля.²

² Материалы данного раздела были получены совместно при выполнении Выпускной квалификационной работы А.М. Шануриным (научный руководитель к.т.н. С.В. Прокунин)

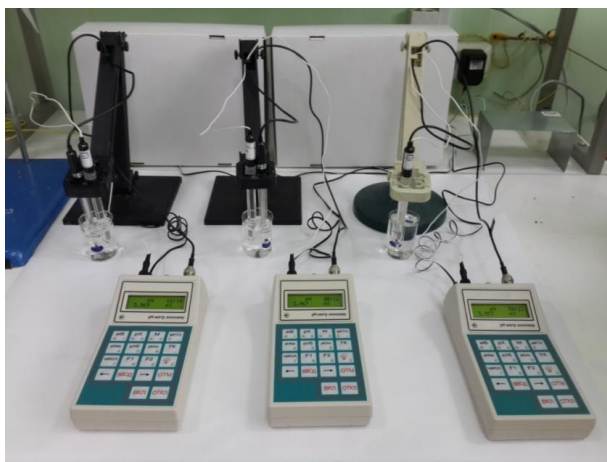


Рисунок 1.12 – Лабораторные рН-метры

Промышленные приборы представляют собой датчик измерения состава, состоящего из сенсора и электронного модуля или одного блока с системой циркуляции, на контуре которой установлены чувствительные элементы. Такая технология передачи данных называется «IoT System» и может передавать данные от электрода по средству интернет соединения. Это очень удобно, при измерениях рН почвы, когда нужно провести большое количество измерений на большой площади [129].



Рисунок 1.13 – Промышленный рН-метр [130]

Среди ПИП существует большое количество различных типов конструкций, как по назначению, так и по классам анализируемых ионов. Принцип работы жидкостных анализаторов базируется на измерении разности потенциалов электрода погруженного в исследуемую жидкость.

В качестве измерительных электродов используют комбинированный стеклянный электрод или стеклянный электрод, в тандеме с образцовым электродом сравнения (см. рисунок 1.14).



Рисунок 1.14 – Измерительные электроды pH [131]

Второй вариант измерения является менее удобным, но более точным, так как образцовый электрод сравнения обычно имеет потенциал, определенный с точностью до $\pm 0,5$ мВ. Аналитические лаборатории часто используют комбинированный электрод, из-за простоты использования, тогда как метрологические организации, делают выбор в пользу стеклянного электрода с образцовым электродом сравнения.

Стеклянный электрод представляет собой стеклянную трубку с припаянной снизу сферической или конусообразной мембраной, толщиной до 0,1 мм, изготовленную из стекла специального сорта. Конец трубки сверху имеет электрический контакт с проводом. Внутри стеклянной трубки, находится жидкость - 0,1 Н. раствор соляной кислоты (HCl) с кристаллической фазой хлорида серебра (AgCl), обеспечивающей равновесие в системе и постоянную концентрацию измеряемого иона. Если речь идет о комбинированном электроде, то в жидкость помещён контактный полуэлемент (вспомогательный электрод), представляющий собой электрод второго рода – серебряную проволоку, покрытой твёрдым слоем хлорида серебра (AgCl) или бромида серебра (AgBr).

К отдельным типам электродов, применяющихся в pH-метрии, относят образцовые электроды сравнения. Электроды сравнения представляют собой электроды второго рода, в которых достижимо термодинамическое равновесие по

аниону. На границе раздела фаз данной системы происходит самопроизвольное перераспределение заряженных частиц, в результате чего возникает потенциал, который используется как опорный в потенциометрических измерениях. При этом постоянное значение равновесного потенциала электрода сравнения является стандартным, поскольку значение потенциала электродов сравнения измеряют в цепи относительно ВЭ с обратным знаком при стандартных условиях. Материал электрода сравнения должен обладать хорошей электрической проводимостью и приближаться к идеально не поляризуемому состоянию.

Конструктивно электрод изготавливается в пластмассовом цилиндрическом корпусе, который имеет неразборную конструкцию. Пломбирование не предусмотрено. При погружении электрода на глубину до отметки на корпусе в насыщенный при температуре $T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$ водный раствор хлорида калия (KCl) корпус заполняется через отверстие раствором KCl, который поступает через фильтр в камеру с потенциалообразующим полуэлементом (серебро в контакте с хлоридом серебра).

Электроды для измерения ОВП также применяются для электрохимических измерений жидких сред (редоксметрия), обычно в растворе хингидрона. Эти электроды относят к вторичным стандартам. Электроды представляют собой стеклянную трубку с припаянной платиновой проволокой на нижнем и верхнем конце. Индикаторный электрод является инертным и не участвует в электрохимической реакции, а лишь обменивается электронами с компонентами ОВР (окислительно-восстановительной реакции). В зависимости от типа ОВР реакции, электроды бывают простыми и сложными. ОВП электроды, в отличие от ВЭ, менее подвержены действию каталитических ядов и различных восстановителей. Они могут также применяться для различных неводных сред при $\text{pH} < 8$. При больших значениях pH возникает солевая ошибка, которая подробно описана в источнике [24]. Измерение разности ОВП в различных узких диапазонах значений в различных органах, тканях и клетках, имеет очень важное значение в их устойчивости и правильном функционировании. Показатель кислотности pH сильно влияет на активность белковых структур

(преимущественно энзимов), нуклеиновых кислот и на проницаемость липидных мембран клеток, где постоянно осуществляются обратимые кислотнo - основные процессы [132]. Разность потенциалов представляет свою биологическую шкалу ОВП, которая напрямую просчитывается из ковариантных значений рН. Поскольку в человеческом организме постоянно циркулируют биотоки, то при сдвиге ОВП в ту или иную сторону в течение длительного времени, возможен процесс денатурации белковых, липидных, структур, приводящий к гибели клеток в неестественном избыточно возбуждённом состоянии (стресс) или при помощи различных патогенов (колхицин, никотин). Эта денатурация в общем плане напоминает длительный процесс коррозии. Это происходит из-за того, что возбужденное состояние характеризуется меньшим значением потенциала по сравнению с невозбужденным статически поляризованным состоянием (от плюс 80 до плюс 130 мВ), что ускоряет процесс окисления за счёт увеличения градиента потенциалов. Например, увеличение разности ОВП на границе раздела фаз мембрана клетки - межклеточное пространство, приводит к электронной эмиссии гликолипидов, фосфолипидов и к разрушению билипидного слоя [133]. Поэтому в клеточном анализе точность измерений ОВП принципиально важная задача.

1.3 Области применения измерений водородного показателя³

Понятие рН является более широким понятием с точки зрения не только химии, но и других сфер деятельности. Значимость рН растворов является наиболее известной химической концепцией [134]. Показатель кислотности рН измеряют и контролируют во многих сферах науки и производства:

1) Электрохимические процессы производства металлических покрытий: очистка сточных вод от металлов, гальваника, гальванопластика, гидрометаллургия, коррозия металлов и сплавов [135-137]. Значение рН сильно

³ Материалы данного раздела были получены совместно при выполнении Выпускной квалификационной работы А.М. Шануриным (научный руководитель к.т.н. С.В. Прокунин)

влияет на значение перенапряжения выделения водорода и на способность осаждения металлов и сплавов. Причём в зависимости от уровня кислотности можно получить ровное металлическое покрытие с минимальным количеством дефектов, а также крупнодисперсные или мелкодисперсные осадки. Также протоны [H^+] обладают аномально высокой электропроводностью.

2) Химическая промышленность, в части производства химических веществ, красок, полимеров, моющих средств, удобрений для сельского хозяйства, и металлов [138-139].

3) Огромную роль определение водородного показателя играет в сельском хозяйстве и пищевой промышленности [140-154]. В сельском хозяйстве с помощью рН можно контролировать численность азотофиксирующих бактерий в оптимальном диапазоне значений, а также раскислять и выбирать тип почвы для отдельных видов растений [132]. При переработке и производстве мясной и молочной продукции уровень кислотности определяют по показателю рН. Очень большое количество нормативных документов, регламентирующих определение рН при производстве продуктов пищевой промышленности: растительного масла, молока, хлеба, мяса, алкогольных напитков и др. [155-160].

4) Измерения водородного показателя вод, включая питьевую. Водородный показатель входит в большое количество документов СанПин и является обязательным параметром при оценке качества любых типов вод (питьевых, природных, сточных) [161-163].

5) Косметические и фармакологические производства.

Немаловажную роль выполняет производственный контроль рН при выпуске лекарственных средств и парфюмерной продукции [164-171]. Точность измерения рН в данном случае играет решающую роль, так как к выпуску фармпрепаратов и косметики, соприкасающееся с кожей человека, предъявляются самые жесткие требования.

6) Медицинские технологии: стоматология, биохимия, генная инженерия, микробиология, иммунология, медицинская практика [172-180]. Особенно важное значение рН- метрия имеет в диагностике гастроэзофагеальной

рефлюксной болезни (см. рисунок 1.15) [181-224] и в установлении тенденции закисления или защелачивания стенок желудка, в течение интероперационного периода, после классической или медикаментозной ваготомии. [207, 224].

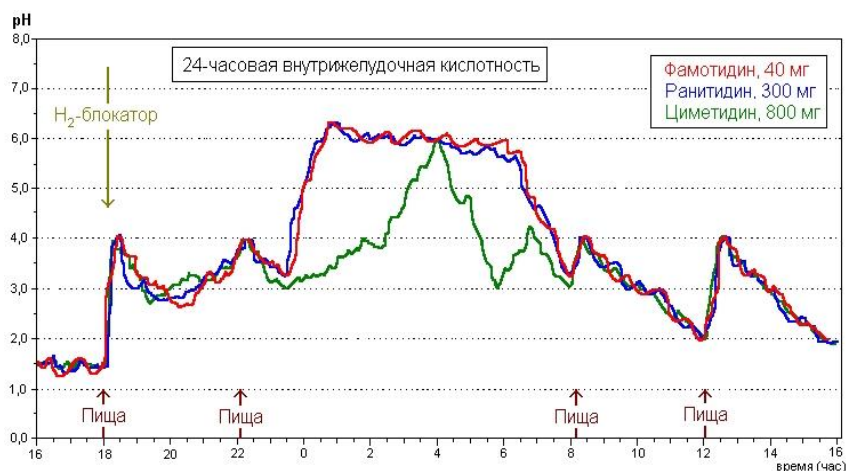


Рисунок 1.15 – Мониторинг кислотности желудочного сока человека

В большом количестве различных направлений науки и техники, а особенно, в медицине, возникающий скачок потенциала по различным причинам, отвечающий за изменение значений pH, требует высокой точности измерений. Так, например, в гастроскопии измерение pH по водной шкале с погрешностью в одну единицу не дает должных результатов, поскольку организм чувствителен к значениям pH меньшего порядка. В клеточном анализе отклонения от нормы могут достигать $\Delta pH = \pm 0,03$. Процесс пищеварения, используемый для оценки риска аллергии пищевых продуктов, контролируется аналитическими методами, которые очень чувствительны к контролю pH. Поэтому точный анализ и мониторинг значений pH чрезвычайно важная задача в самых разных технологиях [134].

7) Экологическая безопасность различных экосистем, утилизация отходов и переработка материалов.

Отходы жизнедеятельности человека стали огромной экологической проблемой, где измерения pH также очень востребованы и важны. Главной задачей в экологическом мониторинге является контроль pH сбросов загрязняющих и токсичных веществ [225-236].

8) Тепло и атомная энергетика.

В энергетике рН является параметром контроля состава сверхчистой воды для повышения надёжности водно-химического режима энергоблоков, парогенераторов на АЭС и энергетических котлов в ТЭС. В энергетике, в условиях анализа сверхчистой воды, традиционные методы определения рН не подходят по причине разного уровня концентраций буферных растворов и рабочей среды.

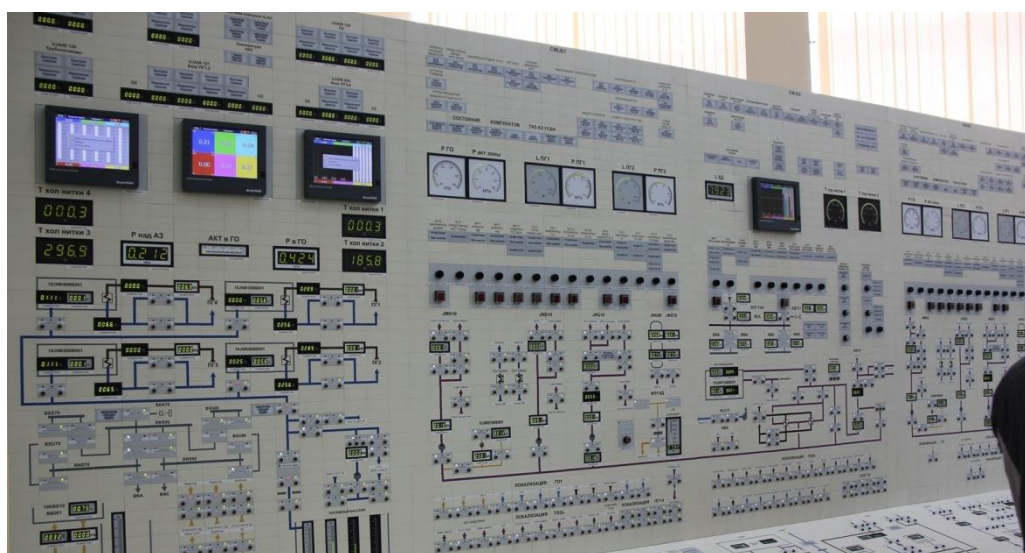


Рисунок 1.16 – Пульт управления и контроля измерения водородного показателя на АЭС

Решение этой проблемы изложено в источнике [64-65, 237-245] характеризуется косвенным измерением рН по значениям электропроводности (кондуктометрия) охлаждённой и Н-катионированной проб воды, и разработкой методик калибровки промышленных рН-метров. В целом контролю водородного показателя на энергетических предприятиях посвящено достаточное количество публикаций [246-251].

9) Производство табачной продукции. Существует тенденция между численным значением рН и поглощением никотина в ротовой полости, в имитирующей слюне. Также рН влияет на селективность фильтрации различных оснований, например, пиридина и никотина паровой фазы. Величина рН обуславливает достижение кислотно-основного равновесия в системе в определённом соотношении кислотной и основной пар. В большинстве случаев

pH табачного дыма лежит в области кислых значений из-за наличия протонированной формы никотина [13-14, 252].

В заключении, хотелось бы отметить, что измерения водородного показателя также важны и в строительстве, особенно при проведении работ с различными видами бетонов [253-256]. Вообще тенденция развития pH-метрии более чем положительная, разрабатываются новые методы измерения pH, модифицируется конструкция существующих измерительных систем, предлагаются методы повышения точности физико-химических измерений в этой области [257-270].

1.4 Метрологическое обеспечение единства измерений водородного показателя⁴

В настоящее время, в период стремительного развития науки, техники, электроники, активной автоматизации технологических процессов точные измерения являются важной составляющей в познании природы человеком. Без них мы бы не могли проводить управление и контроль различных технологических процессов, а также проводить определения количественных характеристик, и свойств веществ и материалов, важных параметров, необходимых для нормального функционирования различных отраслей промышленности.

Метрология занимает важное место в разработках, измерениях и стандартизации, при изучении качества веществ, продуктов питания и природных ресурсов. Эта наука возникла, когда появились знания о том, что у подобных объектов и явлений имеются различные свойства, поэтому появилась потребность в качественной и количественной оценке этих свойств.

⁴ Материалы данного раздела были получены совместно при выполнении Выпускной квалификационной работы Д.А. Веньгиной (научный руководитель к.т.н. С.В. Прокунин)

Под метрологическим обеспечением понимается установление и применение научных и организационных основ, технических средств, правил и норм, необходимых для достижения единства измерений (результаты измерений должны быть выражены в узаконенных единицах величин) и с требуемой точностью измерения [271].

Основной закон, который регламентирует метрологию на территории Российской Федерации, является Федеральный закон № 102 – ФЗ «Об обеспечении единства измерений». В нем прописаны: общие положения настоящего Федерального закона; требования к измерениям, к единицам величин, к эталонам единиц, к средствам измерения; методы калибровки средств измерений и многое другое.

1.4.1 Государственная поверочная схема средств измерений рН

Разработка Государственной поверочной схемы для средств измерения рН [272, 273], при утверждении ГЭТ 54-2011, являлась одним из ключевых звеньев создания системы обеспечения единства измерений в области рН-метрии как в России, так и в странах СНГ. Схема учитывает состояние и ближайшую перспективу развития рН-метрии в России. Она составлена таким образом, что для каждого измерительного прибора установлен порядок и метод соподчинения в единой Государственной системе поверок.

Необходимость в обновлении документа [273] на поверочную схему связана с возникновением потребности метрологического обеспечения нового парка средств измерений рН, отличающихся, прежде всего, высокой точностью, во многих отраслях науки и производства: в клинической лабораторной диагностике, микробиологии, производстве лекарств, пищевых продуктов, косметических средств и т.д. Проект пересмотренной поверочной схемы будет представлен в результатах настоящей диссертационной работы в главе 6. Представленная в

настоящем разделе Государственная поверочная схема для средств измерений рН действовала с 2015 года по 2022 год [273].

Государственная поверочная схема распространяется на средства измерений рН в диапазоне от 0 до 14 в интервале температуры от 0 до + 95 °С (и устанавливает порядок передачи значений рН от Государственного первичного эталона показателя рН активности ионов водорода в водных растворах с помощью рабочих эталонов рабочим средствам измерений с указанием погрешности и методов передачи значений рН [273]. Схематично, поверочная схема представлена на рисунке 1.17.

Возглавляет поверочную схему - Государственный первичный эталон показателя рН активности ионов водорода в водных растворах ГЭТ 54-2011, диапазон значений рН, воспроизводимый на ГЭТ 54-2011 от 1 до 12 рН в интервале температуры от 0 до + 95 °С. ГЭТ 54-2011 рН обеспечивает воспроизведение значения рН со среднеквадратичным отклонением результата измерения S при 10 независимых измерениях [273]:

- 0,001 при температуре $T=25$ °С;
- 0,002 в диапазоне температуры от 0 до + 50 °С (кроме температуры $T= 25$ °С);
- 0,003 в диапазоне температуры от + 50 °С до + 95 °С.

Неисключенная систематическая погрешность не превышает

- $\pm 0,0017$ при температуре $T=25$ °С;
- $\pm 0,003$ в диапазоне температуры от 0 до + 50 °С (кроме температуры $T= 25$ °С);
- $\pm 0,005$ в диапазоне температуры от + 50 °С до + 95 °С.

ГЭТ 54-2011 рН передает значения рН от эталонных буферных растворов рабочим эталонам рН 1 разряда методом непосредственного сличения:

- буферным растворам рабочим эталонам разряда методом непосредственного сравнения с применением компаратора рН (подробное описание компаратора рН описано в разделе 1.2.2);

- электроду сравнения – электрохимической ячейке без переноса с ВЭ методом косвенных измерений.

В состав рабочих эталонов рН 1 разряда входят (подробное описание эталонов рН 1 разряда описано в разделе 1.2.2 и 1.2.3):

- стандарт-титры и буферные растворы–рабочие эталоны 1 разряда, воспроизводящие шкалу рН в диапазоне от 1 до 13 в диапазоне температуры от 0 до + 95 °С;

- электрод сравнения – электрохимическая ячейка без переноса с ВЭ.

Пределы допускаемой абсолютной погрешности буферных растворов рабочих эталонов 1 разряда при доверительной вероятности $p = 0,95$ не должны превышать:

- $\pm 0,004$ при температуре 25 °С;

- $\pm 0,006$ при температуре 0 до + 95 °С.

Пределы допускаемой абсолютной погрешности электродов сравнения не должны превышать $\pm 0,2$ мВ.

Стандарт-титры и буферные растворы - рабочие эталоны рН 1-го разряда применяют для поверки:

- рН-метров 2 разряда методом прямых измерений;

- буферных растворов-рабочих эталонов рН 2 разряда методом сравнения.

Электрод сравнения–электрохимическая ячейка без переноса с водородным электродом – применяют для поверки электродов сравнения методом сравнения.

В качестве рабочих эталонов рН 2 разряда применяют (подробное описание эталонов рН 2 разряда описано в разделе 1.2.3):

- буферные растворы–рабочие эталоны 2 разряда, воспроизводящие шкалу рН в диапазоне от 1 до 13 в интервале температуры от 0 до + 95 °С;

- рН-метры 2-го разряда с диапазоном измерений рН от 0 до 14;

- электроды сравнения.

Пределы допускаемой абсолютной погрешности рН-метров не должны превышать:

- $\pm 0,01$ при температуре $T = 25$ °С;

- $\pm 0,02$ в диапазоне температуры от 0 до + 95 °С (кроме температуры $T=25$ °С).

Пределы допускаемой абсолютной погрешности буферных растворов 2 разряда не должны превышать:

- $\pm 0,01$ при температуре от + 20 до + 40 °С;
- $\pm 0,02$ в диапазоне температуры от 0 до + 20 °С;
- $\pm 0,02$ в диапазоне температуры от + 40 до + 95 °С.

Пределы допускаемой абсолютной погрешности электродов сравнения не должны превышать $\pm 0,5$ мВ⁵.

Буферные растворы - рабочие эталоны рН 2 разряда – применяют для поверки рН-метров – рабочих эталонов рН 3 разряда методом прямых измерений.

рН-метры – рабочие эталоны рН 2 разряда – применяют для поверки буферных растворов - рабочих эталонов рН 3 разряда методом прямых измерений.

Электроды сравнения – рабочие эталоны рН 2 разряда – применяют для поверки рабочих средств измерений методом сравнения с помощью вольтметра.

В качестве рабочих эталонов рН 3 разряда применяют:

- буферные растворы - рабочие эталоны рН 3 разряда, воспроизводящие рН в диапазоне от 1 до 13 в интервале температуры от 0 до + 95 °С;
- рН-метры 3-го разряда с диапазоном измерений рН от 0 до 14 в интервале температур от 0 до + 95 °С.

Предел допускаемой абсолютной погрешности буферных растворов - рабочих эталонов рН 3 разряда составляет $\pm 0,03$, рН-метров 3 разряда составляет от 0,03 до 0,1 в интервале температур от 0 до + 95 °С.

Буферные растворы - рабочие эталоны рН 3 разряда – применяют для поверки рабочих средств измерений:

- рН-метров методом прямых измерений;

⁵ Примечание – Для электродов сравнения (образцовых) 2-го разряда за доверительные границы абсолютной погрешности принимают нестабильность потенциала (ГОСТ 17792-72).

- мер рН в диапазоне рН от 1 до 13 (в том числе буферных растворов и стандарт-титров) методом сравнения.

- измерительных электродов, методом косвенных измерений.

рН-метры – рабочие эталоны 3 разряда – применяют для поверки измерительных электродов (в том числе комбинированных) методом прямых измерений.

В качестве рабочих эталонов, заимствованных из других Государственных поверочных схем, применяют калибраторы ЭДС.

Калибраторы ЭДС применяют для поверки рабочих средств измерений – измерительных преобразователей методом прямых измерений.

В качестве рабочих средств измерений применяют:

- рН-метры с диапазоном измерений рН от 0 до 14;
- меры рН в диапазоне измерений рН от 1 до 13 (в том числе буферные растворы и стандарт-титры);
- измерительные электроды с диапазоном измерений рН от 0 до 14 (в том числе комбинированные электроды);
- электроды сравнения;
- измерительные преобразователи рН-метров.

Пределы допускаемой абсолютной погрешности рабочих средств измерений составляют:

- рН-метров от 0,06 до 0,5;
- мер рН $\pm 0,06$;
- электродов сравнения ± 3 мВ;
- измерительных преобразователей рН-метров от 0,06 до 9 мВ.

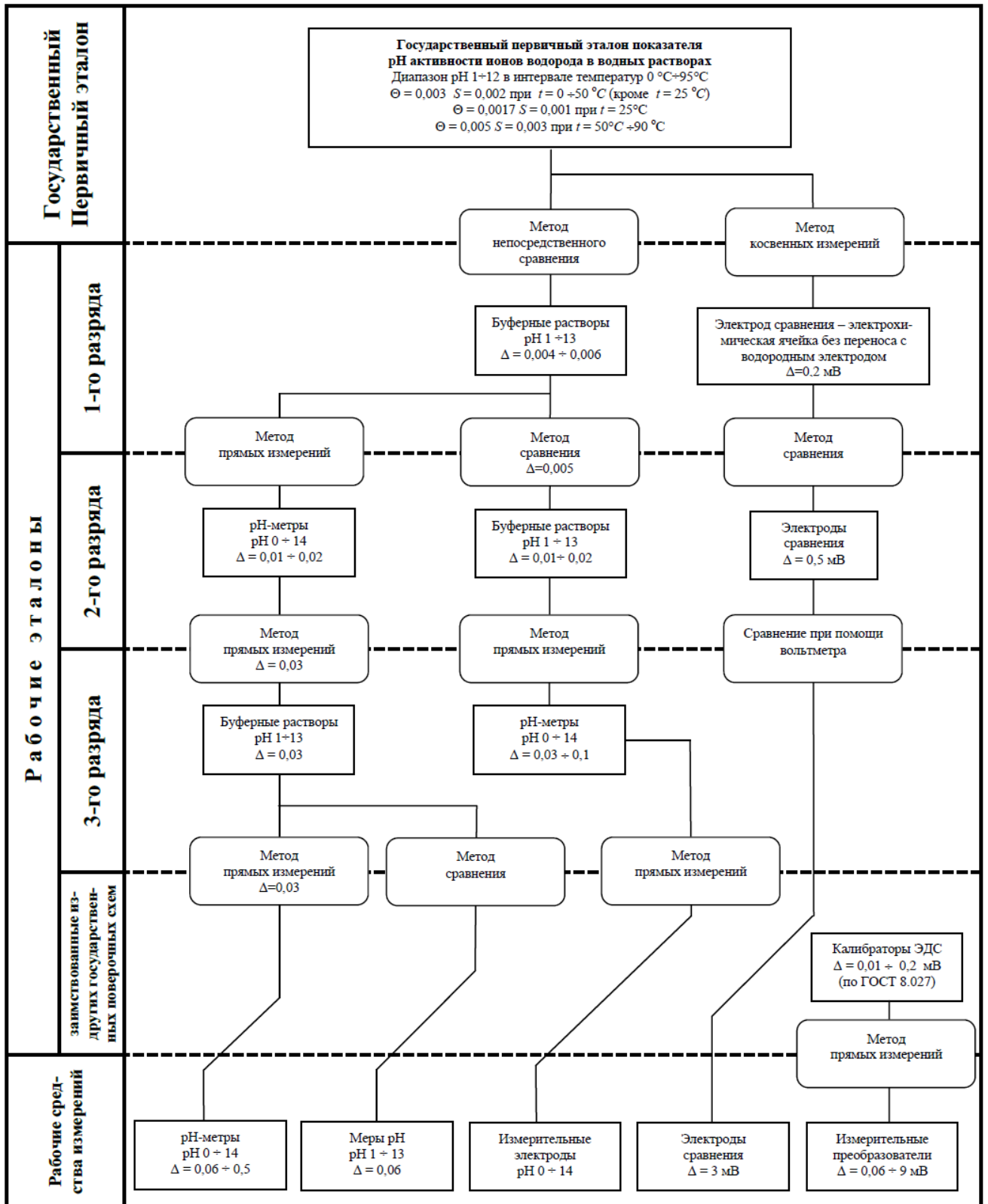


Рисунок 1.17 - Государственная поверочная схема для средств измерений рН [273]

(срок действия с 2015 по 2022 года)

Следует отметить, что представленная в данном разделе ГПС рН действовала в период с июля 2015 года по февраль 2022 года. После совершенствования ГЭТ 54-2011 были подготовлены изменения в новую ГПС, учитывающие расширение шкалы рН и уточнение точности измерительного оборудования для измерения рН.

1.4.2 Государственный первичный эталон показателя рН активности ионов водорода в водных растворах ГЭТ 54-2011⁶

После распада Советского Союза, действующий на то время первичный эталон рН ГЭТ 54-79 остался на территории Грузии в НПО «Исари», в следствии чего, Россия безвозвратно утратила свою метрологическую основу в области рН метрических измерений. Для восполнения этой утраты, уже в 1993 году, начаты исследования по возможности создания нового эталона рН. За сложную и кропотливую работу взялись ученые из ФГУП «ВНИИФТРИ», в их числе: д.х.н. Август Львович Сейфер, к.т.н. Владимир Валерьянович Соболев, Елена Евгеньевна Сейку, к. ф.-м. н. Олег Викторович Карпов, к.х.н. Людмила Ивановна Копанева, к.б.н. Юрий Михайлович Абраменко, к.т.н. Игорь Иванович Максимов, Николай Николаевич Здориков [274-278].



Рисунок 1.18 - Государственный первичный эталон рН ГЭТ 54-98

⁶ Материалы данного раздела опубликованы в работах [274-278].

Вышеперечисленным научным коллективом в рекордно короткие сроки был создан новый эталон рН, утверждённый в 1998 году, в качестве Государственного первичного, под регистрационным номером ГЭТ 54-98. Данный первичный эталон был предназначен для воспроизведения, хранения и передачи шкалы рН в диапазоне от 3,547 до 10,317. Приказом Госстандарта, первым хранителем эталона, назначена Елена Евгеньевна Сейку, которая выполняла свои обязанности вплоть до 2007 года.

В 2011 году, под руководством второго ученого-хранителя эталона Вячеслава Дмитриевича Кутового и помощника ученого хранителя Валентины Алексеевны Звездиной, проведено совершенствование Государственного первичного эталона показателя рН активности ионов водорода в водных растворах ГЭТ 54-2011 путем введения в его состав новых буферных растворов, что позволило расширить границы воспроизведения водородного показателя от 1 до 12. Метод измерения рН в усовершенствованном эталоне основывается на измерении ЭДС в ячейке Харнеда в соответствии с рекомендациями в публикации ИЮПАК, что позволило снизить суммарную неопределенность (при $p=0,99$) до 0,004 при коэффициенте охвата $k=2$.



Рисунок 1.19 - Государственный первичный эталон рН ГЭТ 54-2011

Для достижения такой точности передачи величины рН потребовалось более пяти лет кропотливой работы по анализу экспериментальных данных, полученных на эталоне, в том числе при проведении международных сличений (см. таблицу 1.6). Необходимо было обновить и модернизировать сложное технологическое оборудование, обеспечивающее наивысшую точность при определении величины водородного показателя.

Сводные данные по числу проведенных международных сличений, в период с 2000 по 2012 год, на первичном эталоне представлены в таблице 1.6. Сличения были проведены в рамках совместных работ в Международном Бюро мер и весов, КООМЕТ, Евромет и Азиатской-Тихоокеанской метрологической программы [279-287].

Таблица 1.6 – Международные сличения, проводимые на Государственном первичном эталоне ГЭТ 54-2011 в период с 2000 по 2012 год.⁷

Название сличений	Год проведения	Страна - организатор сличений	Страны -участники
ССQM-K9	2000	Германия	Китай, Германия, Дания, Япония, Корея, Мексика, Польша, Россия, Словакия, США
ССQM-K17	2001	Германия	Германия, Россия, Мексика, Польша, Корея, США, Япония, Китай, Дания, Чехия
EURAMET.QM-K172001	2003	Германия	Германия, Россия, Франция
ССQM-K19	2006	Германия	Германия, Россия, Мексика, Польша, Корея, США, Япония, Венгрия, Дания, Чехия, Болгария.
КООМЕТ 322/RU/04	2006	Россия	Россия, Белоруссия, Словакия.
ССQM-K9.2	2007	Германия	Германия, Россия, Бразилия, Япония, Дания, Чехия
ССQM-K20	2008	США	Мексика, Чехия, Дания, Польша, Израиль, Бразилия, Болгария, США, Япония, Словакия, Украина, Россия
КООМЕТ 421/RU/08	2009	Россия	Белоруссия, Казахстан, Киргизия, Россия, Украина
ССQM-K91	2012	Германия	Болгария, Бразилия, Мексика, , Дания, Польша, Венгрия, Тайланд, США, Япония, Германия, Словакия, Украина, Турция, Россия, Франция

⁷ Примечание: В Международных сличениях, представленных в таблице 1.6, автор диссертации личного участия не принимал.

В 2012 году, сразу после переутверждения эталона, ФГУП «ВНИИФТРИ» принял участие в ключевых сличениях по определению рН фталатного буферного раствора рН~4,01 ССQM-K91 (см. таблицу 1.7 и 1.8) [287]. Фталатный буферный раствор широко используется для калибровки рН-электродов в кислотной области рН. В качестве национального метрологического института – координатора сличений выступал ПТБ (Физико-технический институт, Германия). В сличении принимали участие более 15 стран со всего мира.

Таблица 1.7 – Результаты международных ключевых сличений ССQM-K91 при температурах Т=15, 25, 37 °С [287]

NMI	Country	15 °С		25 °С		37 °С	
		ра ⁰	u(ра ⁰) (k=1)	ра ⁰	u(ра ⁰) (k=1)	ра ⁰	u(ра ⁰) (k=1)
BIM-NCM rev	BG	4,0817	0,0040	4,0907	0,0040	4,1133	0,0040
BIM-NCM org	BG	4,0751	0,0040	4,0831	0,0040	4,1058	0,0040
INMETRO	BR	4,0831	0,0015	4,0918	0,0013	4,1131	0,0012
DFM	DK	4,0857	0,0006	4,0940	0,0005	4,1157	0,0005
PTB	DE	4,0863	0,0012	4,0941	0,0012	4,1143	0,0012
LNE	FR	4,0835	0,0022	4,0921	0,0018	4,1112	0,0019
NMIJ	JP	4,0854	0,0012	4,0932	0,0012	4,1151	0,0015
MKEH	HU	4,0847	0,0014	4,0947	0,0014	4,1102	0,0030
CENAM	MX	4,0808	0,0010	4,0904	0,0011	4,1133	0,0012
Indecopi	PE	4,0877	0,0020	4,0923	0,0020	4,1136	0,0020
GUM	PL	4,0852	0,0014	4,0926	0,0016	4,1116	0,0014
VNIIFTRI	RU	4,0856	0,0030	4,0942	0,0038	4,1137	0,0039
SMU	SK	4,0862	0,0010	4,0946	0,0010	4,1162	0,0010
NIMT	TH	4,0815	0,0025	4,0883	0,0025	4,1114	0,0040
Tubitak UME	TR	-	-	4,8085	0,0028	4,0626	0,0190
UMTS	UA	3,9573	0,0021	3,9832	0,0019	3,9970	0,0019
NIST	US	4,0867	0,0006	4,0946	0,0008	4,1153	0,0019

Полученные на ГЭТ 54-2011 результаты измерения водородного показателя в диапазоне температур от + 15 °С до + 37 °С хорошо согласуются с результатами большинства участников сличений, что подтвердило измерительные возможности усовершенствованного эталона (см. рисунки 1.20-1.22).

Ниже, приведен состав и метрологические характеристики, указанные в паспорте на Государственный первичный эталон показателя активности рН ионов водорода в водных растворах ГЭТ 54-2011.

Таблица 1.8 – Результаты международных ключевых сличений CCQM-K91 при температурах $T = 5, 50 \text{ }^\circ\text{C}$ [287]

NMI	Country	T= 5 °C		T= 50 °C	
		p_a^0	$u(p_a^0)$ (k=1)	p_a^0	$u(p_a^0)$ (k=1)
BIM-NCM rev	BG	4,0827	0,0040	4,1447	0,0030
BIM-NCM org	BG	4,0750	0,0020	4,1382	0,0020
PTB	DE	4,0884	0,0012	4,1477	0,0014
NMIJ	JP	4,0868	0,0012	4,1446	0,0021
MKEH	HU	4,0818	0,0027	4,1458	0,0031
GUM	PL	4,0831	0,0017	4,1419	0,0014
VNIIFTRI	RU	4,0851	0,0037	4,1559	0,0039
SMU	SK	-	-	4,1513	0,0010
NIMT	TH	4,0792	0,0015	4,1358	0,0055
Tubitak UME	TR	-	-	3,9537	0,0488
UMTS	UA	3,9624	0,0019	4,0311	0,0019
NIST	US	4,0896	0,0006	1,1496	0,0017

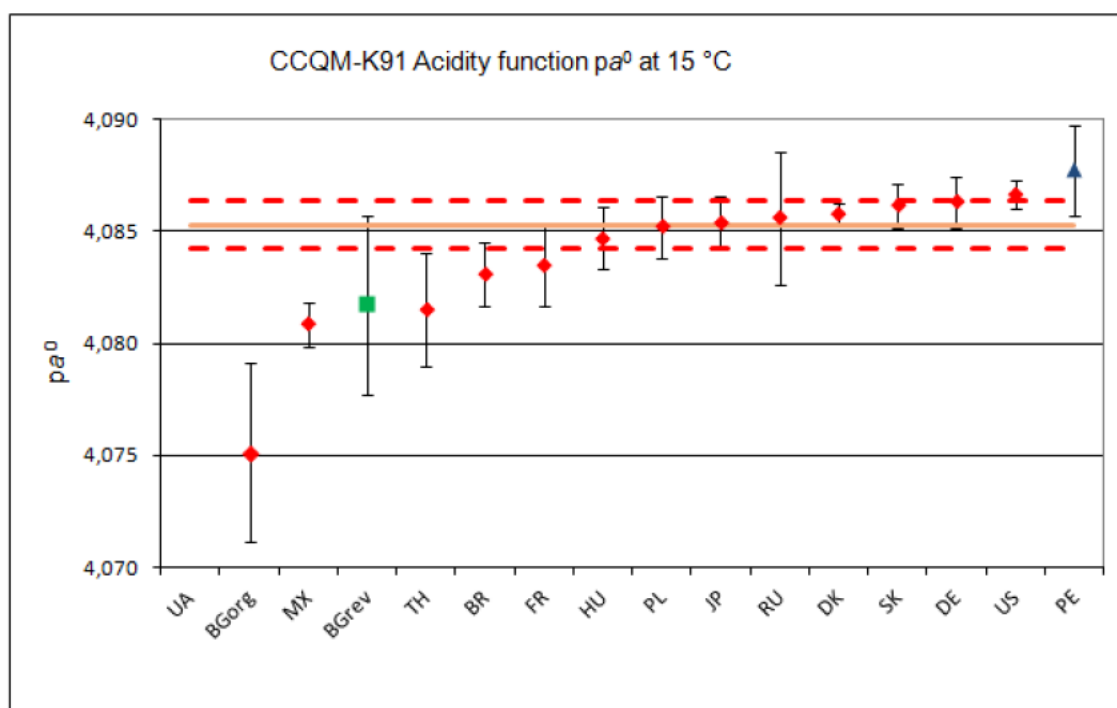


Рисунок 1.20 – Результаты определения функции кислотности фталатного буферного раствора при температуре $T=15 \text{ }^\circ\text{C}$. Коэффициент охвата $k=1$ [287]

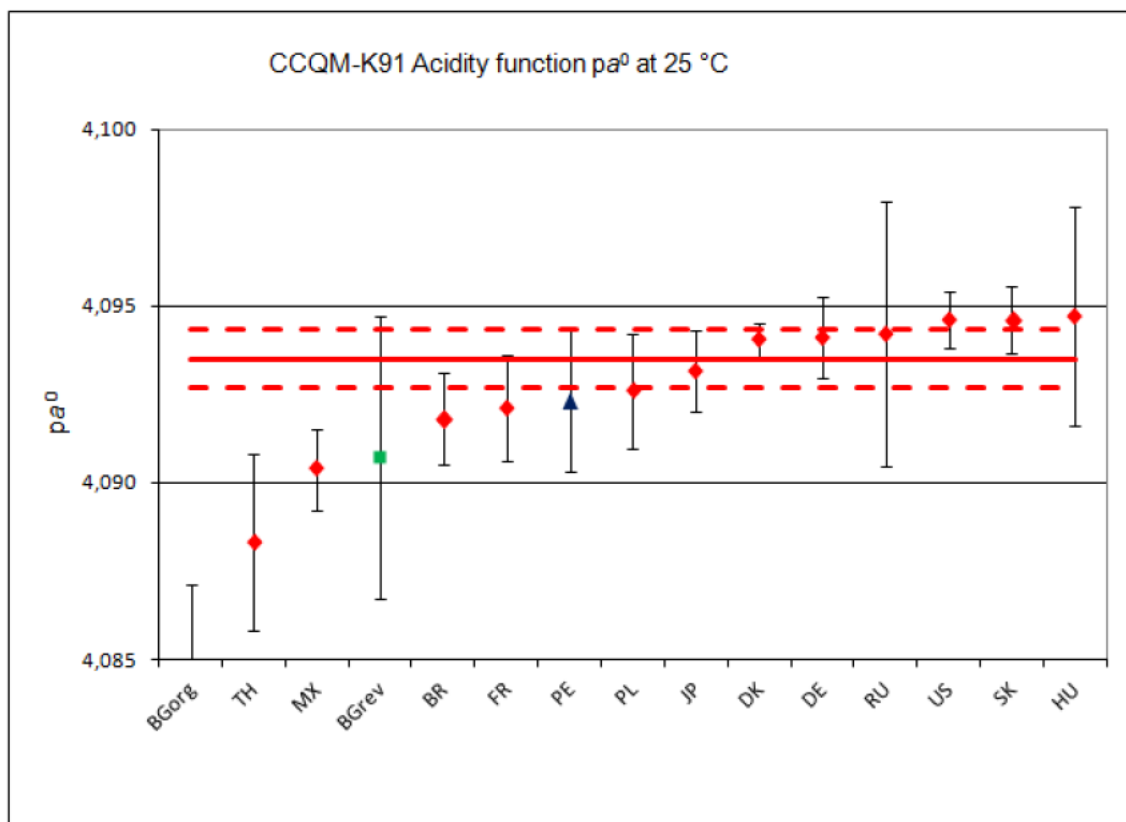


Рисунок 1.21 – Результаты определения функции кислотности фталатного буферного раствора при температуре $T=25$ °C. Коэффициент охвата $k=1$ [287]

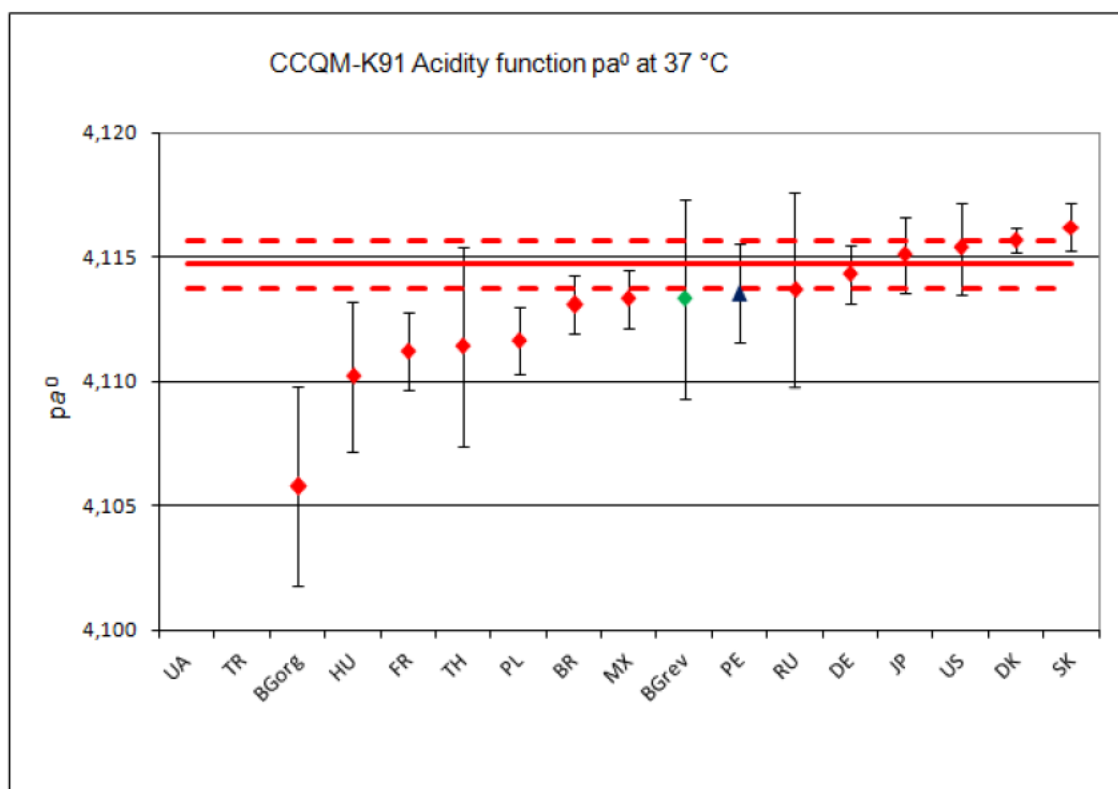


Рисунок 1.22 – Результаты определения функции кислотности фталатного буферного раствора при температуре $T=37$ °C. Коэффициент охвата $k=1$ [287]

Первичный эталон рН ГЭТ 54-2011 состоит из комплекса следующих технических средств:

- набора расходуемых и возобновляемых эталонных буферных растворов, воспроизводящих рН в диапазоне от 1,69 до 12,45;
- набора электрохимических ячеек без переноса, с водородными и хлорсеребряными электродами;
- вольтметра универсального прецизионного;
- измерителя температуры прецизионного, в комплекте с датчиком температуры;
- барометра прецизионного;
- персонального компьютера;
- весового прецизионного комплекса, для высокоточного взвешивания твердых и жидких веществ;
- термостата жидкостного прецизионного;
- высокоточной системы подачи газов (водорода и инертного газа) в электрохимические ячейки;
- измерителя температуры и влажности.

Первичный эталон обеспечивает воспроизведения показателя рН активности ионов водорода в водных растворах в диапазоне от 1 до 12 в интервале температур от 0 до + 95 °С.

Первичный эталон обеспечивает воспроизведение показателя рН активности ионов водорода в водных растворах со средним квадратическим отклонением результата измерения, не превышающим 0,001 при температуре $T=25$ °С при 10 независимых измерениях.

Неисключенная систематическая погрешность не превышает 0,0017 при температуре $T=25$ °С. Стандартная неопределенность измерения показателя рН активности ионов водорода в водных растворах:

оцененная по типу А составляет 0,001;

оцененная по типу В составляет 0,0017;

суммарная стандартная неопределенность составляет 0,002;

расширенная неопределенность составляет 0,004 при $k=2$.

Межаттестационный интервал составляет пять лет. Первичный эталон должен содержаться при следующих условиях:

- температура окружающего воздуха 20 ± 15 °С,
- относительная влажность окружающего воздуха до 80 %,
- атмосферное давление от 96 до 104 кПа.

Первичный эталон должен применяться при следующих условиях:

- температура окружающего воздуха 20 ± 5 °С,
- относительная влажность окружающего воздуха до 80 %,
- атмосферное давление от 96 до 104 кПа,
- напряжение питающей сети $(220 \pm 4,4)$ В,
- частота питающей сети $(50 \pm 0,5)$ Гц.

Суммарная масса комплекса средств измерений и устройств, входящих в состав первичного эталона, не превышает 3000 кг.

Для воспроизведения значений рН используется набор эталонных растворов S, которым присваиваются значения рН(S), измеренные на эталоне. Процедура определения значений рН на эталонной установке основывается на методе, рекомендованном ИЮПАК в 2002 году [68].

1.4.3 Анализ характеристик зарубежных первичных эталонов рН⁸

Метрология рН получила широкое признание в качестве важной части аналитической химии, поскольку она помогает аналитикам получать лучшие результаты измерений и точные результаты с возможностью отслеживания. Измерение рН является одним из наиболее широко используемых в лабораториях, в том числе в промышленности и медицине. Поэтому в других странах мира есть Государственные первичные эталоны измерения рН. Большинство этих эталонов

⁸ Материалы данного раздела были получены совместно при выполнении Выпускной квалификационной работы Д.А. Веньгиной (научный руководитель к.т.н. С.В. Прокунин)

идентичны эталону, который находится в России, отличия заключаются в конструкциях ячеек.

Эталон в Германии – в национальном метрологическом институте Physikalisch – Technische Bundesanstalt (PTB) – национальный метрологический институт Федеративной Республики Германия, имеющий задачи научно-технического обслуживания. Установка состоит из 12 ячеек Харнеда, установленных в водяной термостат. Буферный раствор и соляная кислота, при определении стандартного потенциала хлорсеребряного электрода (НС1) измеряются одновременно. Принципиальная схема показана на рисунке 1.23. Принципиальная конструкция электрохимической ячейки показана на рисунке 1.24. Показаны только те части ячейки, которые установлены во время измерения.

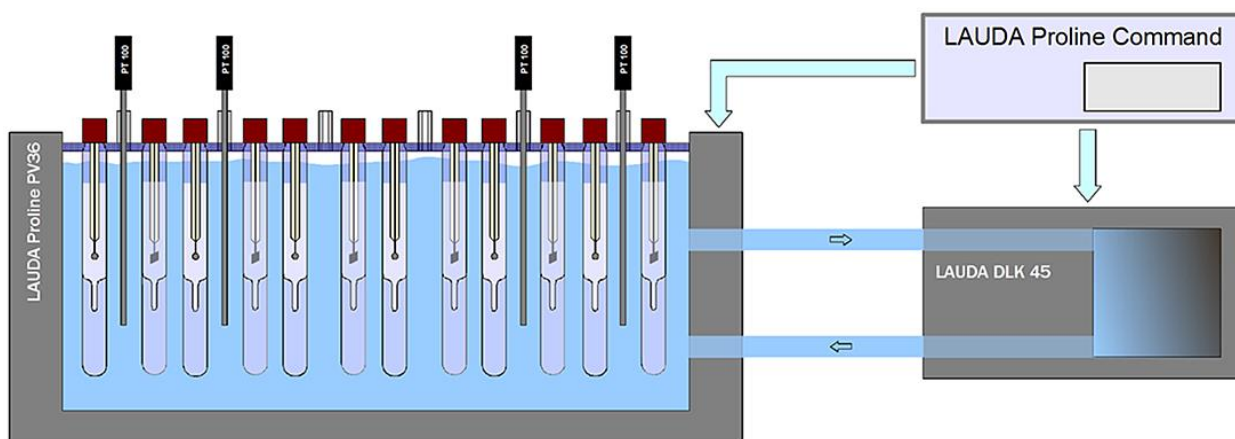


Рисунок 1.23 - Принципиальная схема установки для измерения ЭДС (РТВ)

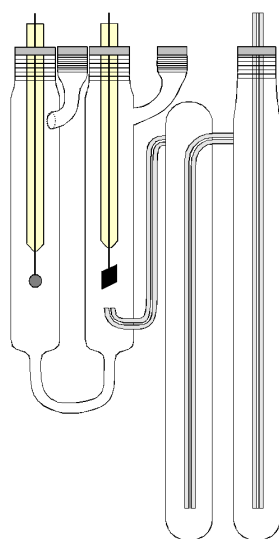


Рисунок 1.24 - Принципиальная схема конструкции ячейки (РТВ)

Ячейка состоит из 4 камер: через две камеры проходит водород, в одной камере находится водородный электрод, а в другой электрод сравнения - хлорид серебряный.

Измерение буферного раствора происходит в 3 ячейках, в каждую из которых заливается буферный раствор с фиксированным количеством добавленного хлорида натрия. Номинальная молярность NaCl в диапазоне от 0,005 до 0,02 моль/кг. Буферный раствор заполняется в ячейках вакуумом.

Расход водорода составляет ~ 8 мл/мин, измерения проводятся мультиметром HP 3458 A.

Перед измерением ячейки продуваются потоком аргона в течение 30 мин.

Эталон в Бразилии

Национальный институт метрологии, стандартизации и промышленного качества является бразильской федеральной автаркией, связанной с Министерством развития, промышленности и внешней торговли (МДИК).

Измерительная система состоит из 6 ячеек Харнеда (см. рисунок 1.25), погруженных в термостатическую ванну; измерения ЭДС. проводятся с помощью коммутационной системы, цифрового мультиметра и микрокомпьютера с цифровым интерфейсом «GPIB». Каждая ячейка Харнеда имеет 3 отсека: 1 отсек для увлажнения газообразного водорода, 2 отсек, содержащий водородный электрод, и последний отсек, содержащий хлорсеребряный электрод.

Процедура измерения: 6 ячеек Харнеда заполняются раствором соляной кислоты (около 0,01 моль/кг), молярность которого была точно и предварительно определена путем кулонометрического титрования. Затем проводят измерения разности потенциалов для всех ячеек каждую минуту до тех пор, пока они не стали стабильными (разница между значениями не более 30 мкВ). Эти измерения используются для определения стандартного потенциала каждого из хлорсеребряного электрода.



Рисунок 1.25 - Конструкция ячейки Харнеда, Бразильского метрологического института метрологии (INMETRO)

После этого одни и те же ячейки (с одинаковыми электродами) заполняются буферным раствором pH, содержащим различные концентрации хлоридов (диапазон концентраций от 0,005 до 0,02 моль/кг). Опять же, измерения разности потенциалов проводились непрерывно, пока они не стали стабильными. Эти измерения затем используются для определения функции кислотности буферного раствора с помощью линейной регрессии функции кислотности в зависимости от графика молярности хлорида с соответствующей оценкой неопределенностей.

Эталон в Болгарии

Болгарский институт метрологии (ВИМ) является юридическим лицом при бюджетной поддержке министра экономики. ВИМ выполняет функции национального института метрологии и национального органа законодательной метрологии.

Измерение ЭДС происходит в ячейках Харнеда (рисунок 1.26), которые помещают в водяную баню при температуре (15, 25, 37 и 50 °C). Расход водорода составляет 1 пузырек в 2 секунды. Процесс измерения выполняет автоматическая

система, включающая алгоритм расчета функции кислотности и кислотной функции при нулевой моляльности хлорида.



Рисунок 1.26 - Конструкция ячейки Харнеда (ВМ)

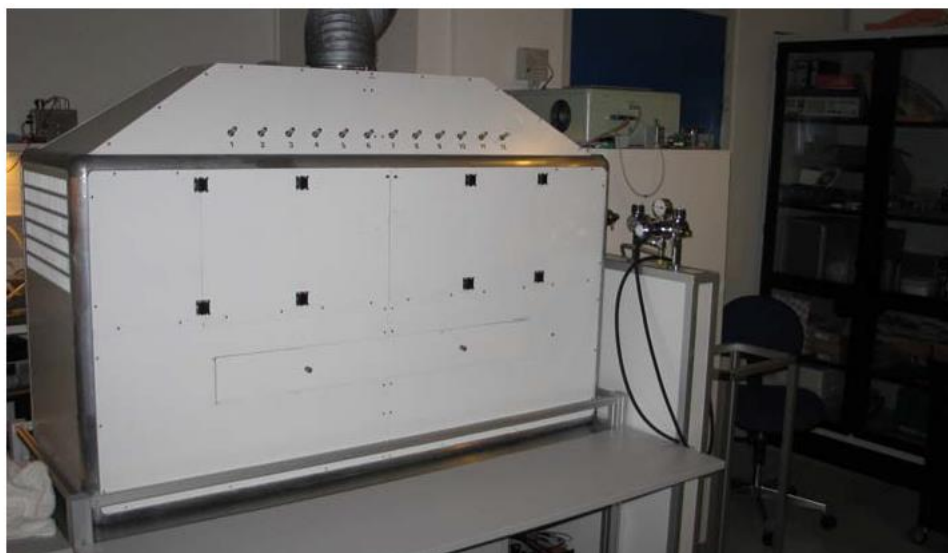
Следует отметить, что принцип определения рН первичным методом в большинстве национальных метрологических институтов аналогичен, и приводить подробные характеристики, каждого эталона рН мировых метрологических институтов не имеет смысла, но в то же время следует подчеркнуть, что в ТОП самых точных эталонов рН следует отнести эталоны следующих стран: Россия (VNIIFTRI), Словакия (SMU), Германия (PTB), Япония (NMIJ), Китай (NMI), США (NIST), Франция (LNE), Корея (KRISS) и др. (см. таблицу 1.9).

Таблица 1.9 - Сравнение эталонов рН зарубежных НМИ⁹

	ГЭТ 54-2011	NIST (США)	NMIJ (Япония)	PTB (Германия)
Диапазон рН	1 - 12	1,2 - 12	1,18 - 12	1,2 – 12
Расширенная неопределенность ($k=2$, 0,95%)	0,0024	0,0010	0,0030	0,0020

⁹ Данные таблицы взяты с официальных сайтов НМИ

а)



б)



в)

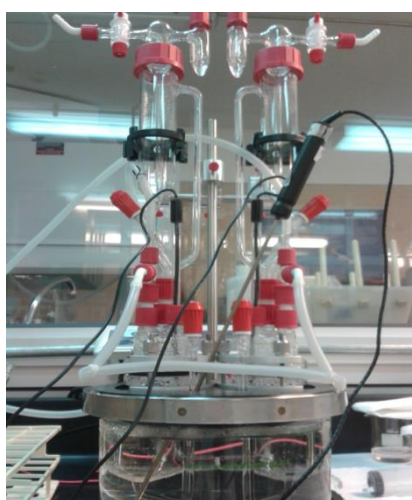


Рисунок 1.27 – Аппаратурное обеспечение Государственных первичных эталонов различных стран мира (а – Дания, DFM; б – Словакия, SMU; в – Уругвай, LATU)

Подводя итог, хотелось бы отметить, что измерения рН водных растворов во всем мире носят ключевой характер, что ежегодно подтверждается на встрече мировых специалистов, в области рН-метрии, ежегодно проходящей в Международном Бюро Мер и Весов. По итогам прошедших встреч, становится очевидным что, все более актуальными и перспективными задачами является исследование вод мирового океана и морей, а также измерений в области рН биотоплив, на основе органических матриц извлекаемых из недр Земли, а также создания биоаккумулятивных методов возобновления топливно-энергетических природных источников за счет природных ресурсов окружающей среды.

1.4.4. Анализ действующих шкал рН. Международные виды шкал рН¹⁰

Поскольку понятие водородного показателя является чисто условным, то и шкала рН также условна. Водная шкала рН представляет собой определенный интервал численных значений, обособленный верхним и нижним концентрационным пределом относительно нейтрального значения $pH=7$. Концентрация нейтрального значения равна количеству ионов водорода $[H^+]$, образуемому при диссоциации воды. Нижнее и верхнее значение концентрационного предела обусловлено ограничением пространственного фактора, связанного с размерами ионов растворенного вещества, приходящихся на молекулы растворителя в единице объёма при постоянных значениях температуры и давления. Научным обоснованием этого факта служит решение дифференциального уравнения Пуассона-Больцмана в отношении предельного закона Дебая-Гюккеля на примере водных растворов электролитов.

По этой теории всё ионы должны иметь конечный размер, совместимый с расстоянием наибольшего сближения для симметричного электролита с равными по абсолютной величине зарядами катионов и анионов [288]:

¹⁰ Материалы данного раздела были получены совместно при выполнении Выпускной квалификационной работы А.М. Шануриным (научный руководитель к.т.н. С.В. Прокунин)

$$a \gg \frac{(e_z)^2}{4\pi\epsilon k''T} \quad (1.15)$$

где a - наименьшее среднее расстояние, на котором могут оказаться заряды катионов и анионов ионной атмосферы от заряда центрального иона. Эта величина представляет собой сумму радиусов в случае не гидратированных сферических ионов с одинаковыми размерами; e_z - заряд центрального иона; ϵ - диэлектрическая проницаемость среды; k'' - постоянная Больцмана; T - температура.

Используя специальные полярные органические растворители, можно достичь концентрации, превышающей 100 моль/л. Также следует отметить, что для сильнокислых областей при $pH < 1,00$ закон Дебая-Гюккеля является недостаточным для математического описания изменения коэффициента активности от ионной силы раствора. Для сильнокислой области ионное взаимодействие описывается наиболее сложной формулой Питцера [22], в этом литературном источнике имеются рассчитанные значения коэффициента активности в зависимости от концентрации.

В современной аналитике, наиболее распространённой шкалой pH в сильнокислотной области, является шкала H_0 , рассчитанная по функции кислотности Хаммета для сильно-концентрированных кислот и суперкислот.

Функция кислотности Хаммета H_0 , определяется с помощью уравнения аналогично уравнению Гендерсона-Гассельбаха:

$$H_0 = -\log \left(a_{H^+} \frac{\gamma_B}{\gamma_{BH^+}} \right) \quad (1.16)$$

где a_{H^+} - активность ионов водорода; γ_B , γ_{BH^+} - термодинамические коэффициенты активности.

Однако численные значения шкалы H_0 не представляют «термодинамическую» шкалу кислотности, которую нужно проверять с помощью электрохимических измерений [22]. Также существуют термодинамические шкалы кислотности, основанные на количественной разнице стандартных энергий Гиббса и химических потенциалов, применимых для равновесных газовых систем [22]. Из обзора литературных данных, оказалось, что существуют шкалы

кислотности для неводных растворителей [289-293]. Шкалу рН, рассчитанную из равновесных стандартов, можно использовать и для неравновесных систем, поскольку численное значение рН можно охарактеризовать разницей неравновесного и стандартного потенциалов.

Основным недостатком термодинамической шкалы рН является отсутствие возможности достоверной сопоставимости значений рН в различных средах, даже на теоретическом уровне. В результате несколько шкал рН существуют параллельно, слабо коррелированные друг с другом, без возможности преобразования одной шкалы в другую с необходимым уровнем точности.

В 2010 году была введена концепция шкалы унифицированной кислотности (pH_{abs}), выраженной по отношению к водной шкале [22, 294-297]. Предполагалось, что унифицированная шкала позволит сопоставить значения pH_{abs} относительно водной шкалы рН между газообразными, жидкими и твердыми, подвижными и неподвижными фазами в различных средах, приготовленных на разных растворителях, смесях растворителей, дисперсиях. Планировалось проводить измерения с помощью дифференциальных потенциометрических методов, с использованием твердотельного датчика рН, измеряющим ОВП системы E_{H^+/H_2} в совокупности с «идеальной» ионно-жидкостным солевым мостиком: вода-метанол, вода-этанол и вода-ацетонитрил, позволяющим измерять диффузионный потенциал. Применение этой концепции на практике оказалось чрезвычайно трудным, и еще не было полностью реализовано, поскольку возникли сложности в разработке сенсоров, методик измерений, стандартизации измерений и калибровки [22]. В большинстве случаев в промышленности и аналитике используется водная шкала рН, которая среди новых инноваций не перестает терять свою актуальность.

В настоящее время в мире существует несколько международных шкал рН, используемых в таких научных организациях, как NIST (Национальный институт эталонов и технологий США) [225, 298], BSI (Британское ведомство эталонов) [299, 300], ИЮПАК [68], МОЗМ [75] и МФКХ (Международная Федерация Клинической Химии) [301]. Отличие между представленными шкалами рН

заключается в методе передачи величины рН буферным растворам. По данным [68, 278, 302], существует две модификации шкалы рН, одна из которых для первичного метода измерения рН, другая для измерения стеклянным электродом [225]. Различие номиналов рН в одних и тех же буферных растворов, в двух представленных шкалах, не превышает значение 0,002 в интервале рН от 1 до 12. Для повседневных измерений рН в лаборатории данное различие можно не учитывать, поэтому до 90-х годов шкалу рН считали единой [303-305]. В 1990-х годах, после стремительного развития работ в области рН-метрии [306-312], в большинстве метрологических институтов, было принято решение о раздвоении шкалы рН и пересмотра рекомендации МОЗМ Р 54 «Шкала рН водных растворов». Следует отметить, что работы по пересмотру рекомендации Р 54 (руководитель работы проф. Сейфер А.Л.) были возложены на ученых из ФГУП «ВНИИФТРИ» и закончены за рекордно короткие сроки уже в 1997 году. В новом документе предлагались две шкалы рН, что устраивало как национальные метрологические институты, так и повседневных пользователей – рутинных аналитиков измерений водородного показателя. Техническим подкомитетом МОЗМ ТС 17/SC3 «рН-метрия», единогласно проголосовала за утверждение нового пересмотренного документа в статус законодательного. Однако, по невыясненным причинам, на стадии утверждения этого документа, из международной организации ИЮПАК, пришло письмо, с просьбой о приостановлении утверждения переработанной рекомендации Р 54 «Шкала водных растворов». Сразу после этого, группа ученых, под предводительством английского ученого А. Ковингтона, издают статью в журнале «Прикладная химия» (Journal of Applied Chemistry) [68], где излагают аналогичную версию рН шкалы, предложенную учеными из ФГУП «ВНИИФТРИ». Руководство МОЗМ приостанавливает пересмотр рекомендации Р 54 без объяснения причин. Однако труды ученых из ФГУП «ВНИИФТРИ», нашли свое применение, и в 1998 году, был утвержден Российский стандарт ГОСТ 8.134-98 «Государственная система обеспечения единства измерений (ГСИ). Шкала рН водных растворов» [278, 313].

Таблица 1.10 — Значения рН для эталонных буферных растворов определенным первичным методом определения рН [313]

Температура, °С	Калий гидротартрат (нас. раствор при 25 °С)	Калий Дигидроцитрат	Калий гидрофталат	Натрий Моногидрофосфат + калий дигидрофосфат	Натрий Моногидрофосфат + калий дигидрофосфат	Натрий тетраборат	Натрий гидрокарбонат + натрий карбонат
0	-	3,863	4,000	6,984	7,534	9,464	10,317
5	-	3,840	3,998	6,951	7,500	9,395	10,245
10	-	3,820	3,997	6,923	7,472	9,332	10,179
15	-	3,802	3,998	6,900	7,448	9,276	10,118
20	-	3,788	4,001	6,881	7,429	9,225	10,062
25	3,557	3,776	4,005	6,865	7,413	9,180	10,012
30	3,552	3,766	4,011	6,853	7,400	9,139	9,966
35	3,549	3,759	4,018	6,844	7,389	9,102	9,926
37	3,548	3,756	4,022	6,841	7,386	9,088	9,910
40	3,547	3,754	4,027	6,838	7,380	9,068	9,889
50	3,549	3,749	4,050	6,833	7,367	9,011	9,828
60	3,560	-	4,080	6,836	-	8,962	-
70	3,58	-	4,12	6,85	-	8,92	-
80	3,61	-	4,16	6,86	-	8,88	-
90	3,65	-	4,21	6,88	-	8,85	-
95	3,67	-	4,24	6,89	-	8,83	-

Таблица 1.11 - Значения рН для рабочих эталонов в диапазоне от 1,4 до 6,0 [313]

Температура, °С	Калий тетраоксалат	Калий тетраоксалат	Натрий гидроди гликолят	Калий гидротартрат насыщ. при 25 °С	Калий гидрофталат	Уксусная кислота +натрий ацетат	Уксусная кислота +натрий ацетат	Пиперазин фосфат
0	-	-	-	-	4,000	4,664	4,729	-
5	-	-	3,466	-	3,998	4,657	4,722	6,477
10	-	1,638	3,470	-	3,997	4,652	4,717	6,419
15	-	1,642	3,476	-	3,998	4,647	4,714	6,364
20	1,475	1,644	3,484	-	4,001	4,645	4,712	6,310
25	1,479	1,646	3,492	3,556	4,005	4,644	4,713	6,259
30	1,483	1,648	3,502	3,549	4,011	4,643	4,715	6,209
37	1,490	1,649	3,519	3,544	4,022	4,647	4,722	6,143
40	1,493	1,650	3,527	3,542	4,027	4,650	4,726	6,116
50	1,503	1,653	3,558	3,544	4,050	4,663	4,743	6,030
60	1,513	1,660	3,595	3,553	4,080	4,684	4,768	5,952
70	1,52	1,67	-	3,57	4,12	4,71	4,80	-
80	1,53	1,69	-	3,60	4,16	4,75	4,84	-
90	1,53	1,72	-	3,63	4,21	4,80	4,88	-
95	1,53	1,73	-	3,65	4,24	4,83	4,91	-

Таблица 1.12 - Значения рН для рабочих эталонов в диапазоне от 6,9 до 13,6 [313]

Температура, °С	Натрий моногидрофосфат + калий дигидро фосфат	Натрий моногидрофосфат + калий дигидро фосфат	Натрий моногидрофосфат + калий дигидрофосфат	Трис	Натрий Тетраборат (насыщенный раствор)	Натрий тетраборат (0,01 моль/кг)	Натрий углекислый + натрий углекислый кислый	Кальций гидроксид (насыщенный раствор)
0	6,961	7,506		8,399	9,475	9,451	10,273	13,360
5	6,935	7,482	7,512	8,238	9,409	9,388	10,212	13,159
10	6,912	7,460	7,488	8,083	9,347	9,329	10,154	12,965
15	6,891	7,441	7,466	7,933	9,288	9,275	10,098	12,780
20	6,873	7,423	7,445	7,788	9,233	9,225	10,045	12,602
25	6,857	7,406	7,428	7,648	9,182	9,179	9,995	12,431
30	6,843	7,390	7,414	7,513	9,134	9,138	9,948	12,267
37	6,828	7,369	7,404	7,332	9,074	9,086	9,889	12,049
40	6,823	-	-	7,257	9,051	9,066	9,866	11,959
50	6,814	-	-	7,018	8,983	9,009	9,800	11,678
60	6,817	-	-	6,794	8,932	8,965	9,753	11,423
70	6,83	-	-	-	8,90	8,93	9,73	11,19
80	6,85	-	-	-	8,88	8,91	9,73	10,98
90	6,90	-	-	-	8,84	8,90	9,75	10,80
95	6,92	-	-	-	8,89	8,89	9,77	10,71

Таким образом, в России появился, нормативный документ, который позволил охватить максимальное количество точек рН с применением сверхточных буферных растворов, однако после некоторого времени, оказалось, что из-за наличия в стандарте сразу двух шкал рН, у пользователей возникало недопонимание, а в некоторых случаях путаница при интерпретации опорных значений рН. Ввиду этого, данный стандарт был переработан в 2013 году [74], где остались значения шкалы рН, лишь, для первичного метода определения рН. Вторичная шкала рН на сегодняшний день экспериментально уточняется, и ее опубликование планируется в 2021 году. Для метрологического обеспечения шкалы рН при помощи стеклянного электрода, рекомендуется использовать старую версию шкалы рН описанную в документе [313].

1.4.5 Определение рН в сильнокислотной области

Обеспечение единства измерений показателя рН активности ионов водорода в водных растворах в сильнокислотном диапазоне воспроизведения шкалы рН (от 0,01 до 1,00), является на сегодняшний день актуальной задачей [314-324].

В настоящее время нет метрологического обеспечения сильнокислотной области в диапазоне от 0,01 до 1,00, а также отсутствуют меры кислотности, для точной настройки медицинского оборудования для клинической диагностики желудочно-кишечного тракта человека.

Данная задача может быть решена путем совершенствования ГПЭ рН ГЭТ 54-2011 – высшего звена Государственной поверочной схемы для средств измерений рН, широко применяемых при оценке качества неорганических и органических материалов, пищевых продуктов, лекарственных препаратов, нефти и нефтепродуктов, для изучения и контроля состояния объектов окружающей среды.

По результатам совершенствования эталона планируется создание буферных растворов – мер кислотности для метрологического обеспечения сильнокислотного диапазона от 0,01 до 1,00 шкалы рН, что является востребованным в медицинской отрасли и организациях, занимающихся измерениями рН в сильнокислотной области, включая мониторинг окружающей среды, с целью предотвращения и ликвидации ее загрязнения.

В концентрированных водных растворах солей и сильных кислот при значениях рН меньше единицы водородная функция стеклянного электрода имеет кислотную ошибку, вследствие чего величина измеренного рН оказывается несколько выше истинной [316].

Задача определения рН, в том числе в сильнокислотной области, состоит из двух частей: нахождения функции, устанавливающей взаимосвязь между потенциалом электрода и содержанием ионов H^+ в исследуемом растворе (калибровки) и расчёта рН по измеренному значению потенциала.

Согласно определению [24], водородный показатель определяется по уравнению (1.2).

Активность – это величина, характеризующая эффективную концентрацию реагента или продукта химической реакции. Связь между активностью и концентрацией вещества в растворе выражается формулой (1.5).

Коэффициент активности чаще всего находят экспериментальным или расчётным путём. Изначально данные по активности получали из экспериментов по измерению давления паров растворителя, осмотического давления раствора, растворимости вещества и т.д. [325].

В диапазоне рН от 1 до 12 активность ионов H^+ достаточно хорошо совпадает с их концентрацией ($\gamma \approx 1$), величина ошибки определения рН не превышает 1%.

Для измерения рН широкое применение получил стеклянный электрод. В сочетании с каломельным электродом в качестве электрода сравнения он может использоваться для измерения рН в растворах, содержащих сильные окислители или восстановители, белки, газы [326]. Современная промышленность выпускает электроды с заявленным рабочим диапазоном рН 0...14, однако на практике при работе со стеклянным электродом, следует иметь в виду, что его рабочий диапазон (т.е. область, в которой зависимость потенциала от рН линейна) обычно лежит в пределах рН от 1 до 12. В значительной мере на положение границ рабочего диапазона влияет материал, из которого изготовлена стеклянная мембрана.

Современные мембранные стёкла обладают в отличие от применявшихся ранее стёкол малой величиной щелочной (или натриевой) ошибкой. Щелочная ошибка – это искажение результатов измерения, наблюдающееся в щелочной области при повышении рН, в связи с присутствием ионов натрия. Величина ошибки функционально зависит от рН и концентрации ионов Na^+ .

Аналогично, в кислой области при значениях $pH \leq 1$ на различных мембранных стёклах наблюдается кислотная ошибка. Она вызвана проникновением кислоты через стеклянную перегородку во внутреннее пространство электрода. Таким образом, при требованиях к измерению рН с

точностью $\pm 0,01$ невозможно охватить весь диапазон рН 0...14 одним стеклянным электродом [327].

Для проверки линейности электродной функции для электродов с указанным рабочим диапазоном рН 0...14 автором [225] были проведены измерения рН в растворах соляной кислоты с рН $\approx 0,01$. Для точного определения рН выбранных растворов были предложены следующие методы [225]:

- 1) теоретический расчёт активности ионов водорода;
- 2) измерение рН разбавленных растворов с экстраполяцией значений на неразбавленный раствор.

Так как измерения рН проводилось в сильнокислотной области, то для возможного теоретического описания процесса были использованы приближения Дебая-Гюккеля, а также формулы Робинсона-Стокса и Питцера.

Чтобы рассчитать активность ионов H^+ в растворе необходимо значение коэффициента активности γ_{H^+} . Для расчёта коэффициента активности ионов водорода использовали второе приближение Дебая-Гюккеля (1.17):

$$-lg\gamma_H = \frac{Az_i^2\sqrt{I}}{1+BP_i\sqrt{I}} \quad (1.17)$$

где A и B – константы, z_i – заряд иона, P_i – параметр Килланда, I – ионная сила раствора, вычисляемая по формуле (1.12). Суммирование ведётся по всем ионам в растворе.

Переход от молярной концентрации к моляльности осуществляется по формуле (1.18):

$$m = \frac{1000C}{1000\rho - CM_w} \quad (1.18)$$

C – молярная концентрация вещества, М; ρ – плотность раствора, г/см³; M_w – молекулярная масса растворителя, г/моль.

Параметр Килланда в формуле (1.17) – эмпирическая величина, характеризующая «эффективный диаметр» данного иона в растворе – определяется путём подбора значения, при котором рассчитанная активность наилучшим образом совпадает с активностью, измеренной экспериментально.

Второе приближение Дебая-Гюккеля применимо только для растворов с ионной силой менее 0,1 М. При более высоких ионных силах необходимо использовать другие методы расчёта коэффициента активности, а именно третье приближение Дебая-Гюккеля имеющего формулу (1.19):

$$-lg\gamma_H = \frac{Az_i^2\sqrt{I}}{1+BP_i\sqrt{I}} + CI \quad (1.19)$$

где, C – константа.

Третье приближение применимо вплоть до $I=0,7-0,8$ М. Для сильно кислотной области, это также недостаточно. Поэтому следующим этапом было использование формулы Робинсона-Стокса (1.20):

$$-lg\gamma_{H+} = \frac{A|z_+z_-|\sqrt{I}}{1+Bj\sqrt{I}} - \frac{h}{v} lga_w - lg \left(1 + \frac{(h-v)M_w}{1000} m_k \right) \quad (1.20)$$

где, v –число ионов, образующихся при диссоциации одной молекулы электролита, z_+ и z_- -заряды этих ионов, j –средний размер ионов, h –число гидратации, a_w –активность растворителя, M_w –молекулярная масса растворителя, m_k –моляльность. Эта формула описывает поведение электролита вплоть до ионной силы $I= 1\div 2$ М. Однако расчёт затруднён тем, что необходимо знать активность растворителя (воды) в растворе.

Наиболее подходящим вариантом для коэффициента активности в сильнокислотной области была Формула Питцера (1.21):

$$\ln\gamma_H = |z_+z_-|f^\gamma + m \frac{2v_+v_-}{v} B_\pm^\gamma + m^2 \left(\frac{2(v_+v_-)^{3/2}}{v} \right) C_\pm^\gamma \quad (1.21)$$

$$f^\gamma = -A_\varphi \left(\frac{\sqrt{I}}{1+b\sqrt{I}} + \frac{2}{b} \ln(1+b\sqrt{I}) \right) \quad (1.22)$$

$$B_\pm^\gamma = 2\beta_\pm^{(0)} + \frac{\beta_\pm^{(1)}}{\alpha_x I} \left(1 - \left(1 + \alpha_x \sqrt{I} - \frac{\alpha_x^2}{2} I \right) e^{-\alpha_x \sqrt{I}} \right) \quad (1.23)$$

$$C_\pm^\gamma = \frac{3}{2} C_\pm^\varphi \quad (1.24)$$

A_φ , α_x , b , $\beta_\pm^{(0)}$, $\beta_\pm^{(1)}$, C_\pm^φ –константы, v_+ , v_- – число соответственно заряженных ионов, образующихся при диссоциации одной молекулы электролита. Формула Питцера применима в большом диапазоне моляльностей (до 6 моль/кг для

отдельных электролитов). Она наиболее удобна для расчётов в сильнокислотной области.

Следует отметить, что на основании проведенного литературного анализа наиболее стабильной и пригодной для создания мер кислотности в диапазоне рН от 0,01 до 1,00 является смесь растворов (в различных соотношениях) соляной кислоты и хлорида калия. Также, были рассмотрены работы по определению водородного показателя в сильнокислотной области, которые основаны на измерении значений потенциалов в серной, фосфорной, уксусной и соляных кислотах и растворах их солей, однако, в силу имеющихся недостатков (диапазон рН, буферная емкость) и агрессивных химических свойств эти буферные системы не подходят для решения поставленной задачи.

Любой подход, описывающий поведение электролитов в растворах с ионными силами более 0,1 М использует эмпирически подобранные величины. Поэтому особенно важно располагать надёжными данными по исследуемому электролиту.

Коэффициент активности непосредственно для каждого иона измерить затруднительно, однако существует возможность точного эмпирического определения коэффициентов средней ионной активности. Эту проблему можно обойти, сделав допущение, что для стандартного 1:1-электролита $\gamma^+ = \gamma^-$ в условиях интересующих нас значений ионной силы. Основой расчета коэффициентов активности индивидуального иона служит поведение КСl в растворе. Допущение о равенстве γ_{K^+} и γ_{Cl^-} в чистом растворе КСl было предложено Макиннесом, поэтому оно часто называется допущением Макиннеса [328].

Тогда, если известен среднеионный коэффициент электролита, можно рассчитать и индивидуальные коэффициенты активности:

$$\gamma_{\pm, HCl} = \sqrt{\gamma_{H^+} \gamma_{Cl^-}} \quad (1.25)$$

$$\gamma_{Cl^-} = \gamma_{\pm, KCl} \quad (1.26)$$

$$\gamma_{H^+} = \frac{\gamma_{\pm, HCl}^2}{\gamma_{\pm, KCl}} \quad (1.27)$$

Результаты расчётов для растворов с $C_{(\text{HCl})} =$ от 0,001 до 1,5 М приведены в таблице 1.13 Плотности растворов были рассчитаны по данным [329], константы в уравнении Питцера были взяты из [330].

Таблица 1.13 - Расчёт коэффициента активности иона H^+ по формуле Питцера

$C_{(\text{HCl})}$, М	$\rho(\text{KCl})$, г/см ³	$\rho(\text{HCl})$, г/см ³	$m(\text{KCl})$, МОЛЬ/КГ	$m(\text{HCl})$, МОЛЬ/КГ	$\gamma_{\pm, \text{KCl}}$	$\gamma_{\pm, \text{HCl}}$	γ_{H}	рН
0,001	1,000	1,000	0,001	0,001	0,9648	0,9653	0,9657	3,02
0,002	1,000	1,000	0,002	0,002	0,9514	0,9522	0,9530	2,72
0,005	1,000	1,000	0,005	0,005	0,9264	0,9283	0,9302	2,33
0,010	1,000	1,000	0,010	0,010	0,9008	0,9044	0,9079	2,04
0,020	1,000	1,000	0,020	0,020	0,8683	0,8751	0,8819	1,75
0,050	1,001	1,000	0,050	0,050	0,8147	0,8299	0,8455	1,37
0,100	1,003	1,000	0,100	0,100	0,7672	0,7948	0,8235	1,08
0,200	1,008	1,002	0,201	0,201	0,7155	0,7659	0,8198	0,79
0,500	1,022	1,007	0,506	0,506	0,6472	0,7583	0,8886	0,35
0,600	1,026	1,009	0,611	0,608	0,6341	0,7652	0,9235	0,26
0,700	1,031	1,011	0,715	0,711	0,6236	0,7746	0,9623	0,17
0,800	1,035	1,012	0,820	0,814	0,6147	0,7860	1,0050	0,09
0,900	1,040	1,014	0,925	0,917	0,6074	0,7991	1,0514	0,02
1,000	1,044	1,016	1,031	1,021	0,6010	0,8137	1,1017	-0,04
1,100	1,049	1,018	1,137	1,125	0,5956	0,8297	1,1559	-0,10
1,200	1,053	1,020	1,245	1,230	0,5909	0,8470	1,2143	-0,16
1,300	1,057	1,021	1,354	1,335	0,5868	0,8656	1,2770	-0,22
1,400	1,062	1,023	1,462	1,440	0,5833	0,8854	1,3441	-0,27
1,500	1,066	1,025	1,572	1,546	0,5802	0,9065	1,4162	-0,33

Результаты расчётов графически показаны на рисунке 1.28 Для сравнения нанесены данные, полученные расчётом по второму приближению Дебая-Гюккеля.

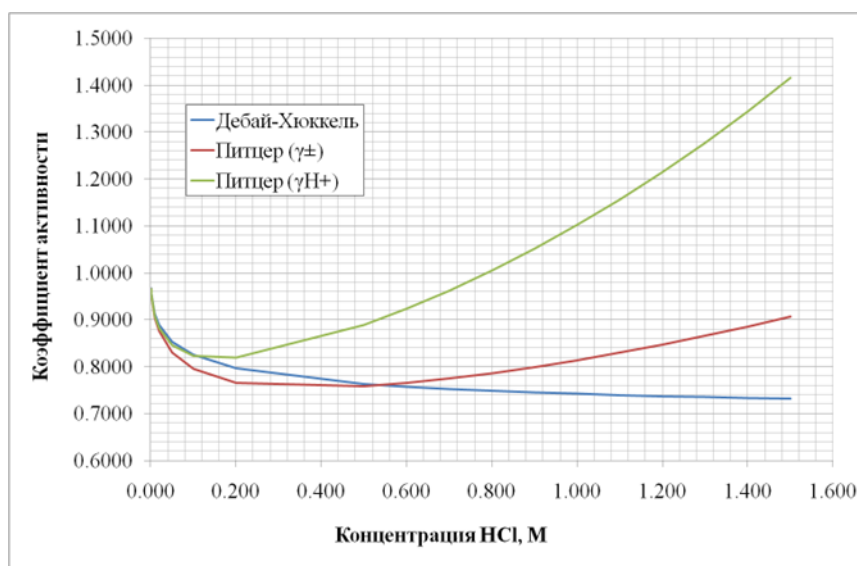


Рисунок 1.28 - Зависимость коэффициента активности от концентрации соляной кислоты.

Измерения в сильнокислотной области рН являются на сегодняшний день очень востребованной задачей, обусловленной необходимостью применения химических соединений с сильно выраженными кислотными свойствами в различных отраслях промышленности, науки и техники, включая клинические исследования желудочно-кишечного тракта в медицине. Очевидно, что обеспечение здравоохранения надежными результатами лабораторных исследований, является первостепенной задачей в обеспечении качества жизни населения нашей страны.¹¹

Так, например, по данным авторов [181] важным фактором в усвоении препаратов кальция является кислотность желудка. Значения кислотности желудка у людей, характеризуются широким разбросом – от рН = 7 до повышенной кислотности рН < 1,00. На усвоение различных фармацевтических форм кальция кислотность желудка влияет по-разному. Например, распад и растворение таблеток карбоната кальция существенно зависят от рН. При увеличении рН (т.е. снижении кислотности) растворимость таблеток существенно замедляется, снижаясь от 96% (при рН = 1) до 23% (при рН = 6) [182].

Авторы [183] утверждают, что метод рН-метрии в медицине имеет широкие диагностические перспективы и ограничивать его лишь гастроэнтерологией будет

¹¹ Материалы данного раздела опубликованы в работе [331]

неверно. С каждым годом расширяется познание физиологии процессов секреции, пищеварения, моторики в желудочно-кишечном тракте, что заставляет в некоторых случаях переосмыслить методики, назначение и трактовку результатов традиционных, рутинно используемых методов исследования в гастроэнтерологии.

В литературных источниках имеется большое количество публикаций в области медицины [186-188], которые подтверждают актуальность метрологического обеспечения сильноокислотной области шкалы рН.

Следует отметить, что в 2014 году вышел приказ Министерства здравоохранения России № 81н «Об утверждении Перечня измерений, относящихся к сфере Государственного регулирования обеспечения единства измерений, выполняемых при осуществлении деятельности в области здравоохранения, и обязательных метрологических требований к ним, в том числе показателей точности измерений» в котором измерения водородного показателя отсутствуют. Это означает, что первичная и периодическая поверка медицинских приборов измеряющих величину рН необязательна.

Отмена обязательной поверки медицинских рН-метров не отменяет операции градуировки и калибровки рН-зондов перед каждым измерением для проверки работоспособности приборов, а также, если по медицинским показаниям необходима высокая точность измерений.

Для повышения точности градуировки и калибровки средств измерений, применяемых в гастроэнтерологии, необходим более низкий диапазон шкалы рН, лежащий в пределах от 0,3 до 2,0. При неправильной калибровке измерительного зонда пациенту могут поставить неправильный диагноз и назначить лечение, в котором он не нуждается, что может поставить под угрозу состояние его здоровья.

Метрологическое обеспечение сильноокислотной области, является очень сложной задачей, так как образцы для измерения рН представляют собой химически-агрессивные среды, влияющие на измерительные характеристики стеклянных электродов.

Во ФГУП «ВНИИФТРИ» было проведено исследование возможности создания меры рН, воспроизводящей значение рН=1,2 при температуре $T=36,5$ °С пределом допускаемой абсолютной погрешности $\pm 0,05$. Мера представляет собой водный раствор соляной кислоты (0,1 М) и раствор хлорида калия (0,1 М), смешанных в определенных пропорциях. Полученный раствор хранят в пластмассовом флаконе, с герметичной крышкой с защитным кольцом, для устранения влияния примесей, попадающих из атмосферы воздуха.

Основным метрологическим критерием меры кислотности является воспроизводимость и стабильность значения рН во времени. Для подтверждения воспроизводимости была проведена серия экспериментов, результаты которых представлены на рисунке 1.29. Эксперименты проводили при температуре $T=36,5$ °С. В качестве измерительного прибора применяли рН-метр, аттестованный в качестве рабочего эталона рН 2 разряда с погрешностью измерения равной $\pm 0,01$ рН. Для градуировки рабочего эталона применяли стандарт-титр для приготовления буферного раствора–рабочего эталона рН 1 разряда, воспроизводимое значение рН при температуре $T=36,5\pm 0,5$ °С составляет 1,649; погрешность воспроизведения рН $\pm 0,006$.

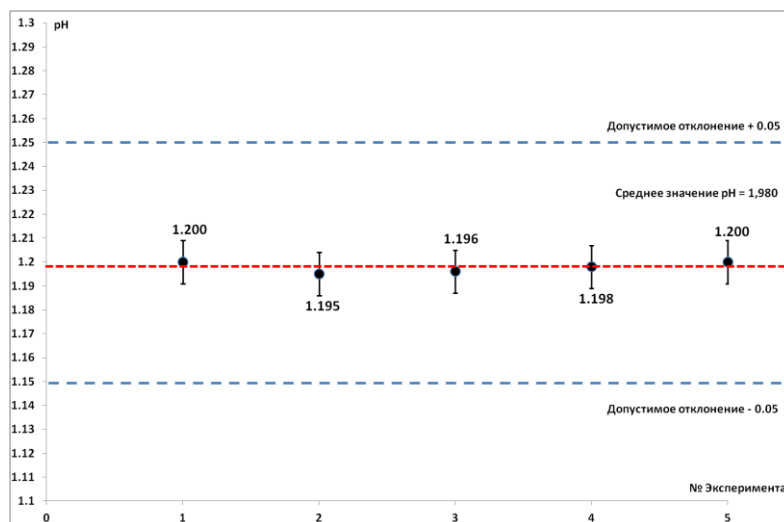


Рисунок - 1.29 - Проверка воспроизводимости значения рН меры кислотности

Как видно из представленных данных, среднее значение, полученное в экспериментах, составляет 1,1980, что отлично согласуется с заявленными характеристиками.

Следующий этап работ был направлен на определение срока годности, то есть определение стабильности разработанной меры кислотности. Результаты проведенных экспериментов представлены на рисунке 1.30.

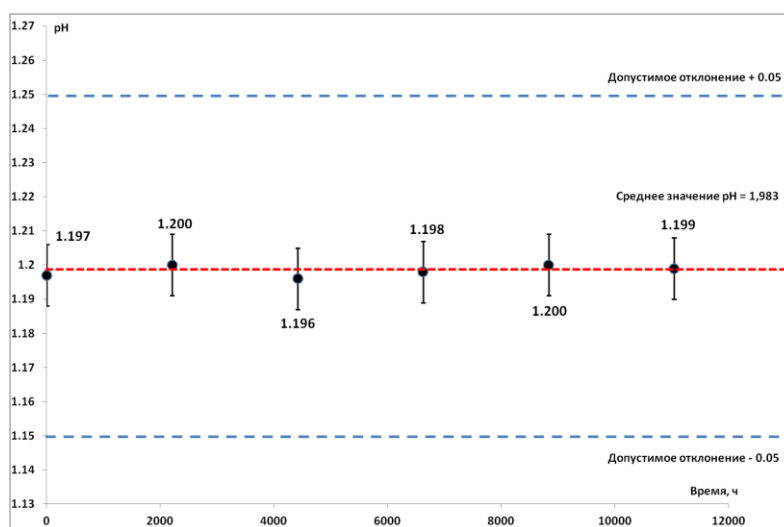


Рисунок 1.30 - Проверка стабильности значения pH меры кислотности»

Из полученных результатов видно, что за более чем 11000 часов с момента изготовления, значение водородного показателя меры кислотности не выходит за пределы допустимых отклонений по погрешности. На этом основании можно сделать вывод, что рекомендуемый срок хранения меры составляет один год с момента приготовления при условии отсутствия воздействий из окружающей среды.

Практическим результатом этой работы стало проведение испытаний с целью утверждения типа меры кислотности MrH-1,2 под регистрационным номером в реестре средств измерений № 47547-11.

В заключение раздела, следует сказать, что работы по созданию мер передающих значение водородного показателя в сильнокислотной области необходимы, прежде всего, для метрологического обеспечения шкалы pH в диапазоне от 0,01 до 1. Следует отметить, что при значениях $pH \leq 1$ на различных мембранных стёклах измерительных электродов может наблюдаться кислотная ошибка, которая вызвана проникновением кислоты через стеклянную перегородку во внутреннее пространство электрода. Таким образом, достичь высокой точности определения pH в сильнокислотном диапазоне становится

затруднительно, поэтому для устранения этого влияния нужно провести теоретический расчёт активности ионов водорода и провести измерение рН разбавленных растворов с экстраполяцией значений на неразбавленный раствор.

1.5 Кулонометрический метод анализа для измерения концентрации соляной кислоты

Как было отмечено выше, основной задачей ГЭТ 54-2011 является воспроизведение и хранение величины рН. Для точного определения величины водородного показателя необходимо точное определение стандартного потенциала хлорсеребряных электродов, входящих в состав Государственного эталона. При определении величины стандартного потенциала ХЭ необходимо использовать раствор соляной кислоты с максимально точной измеренной концентрацией. Чем точнее определена концентрация соляной кислоты, тем точнее будет определено значение стандартного потенциала.

Кулонометрический метод анализа является наиболее удобным и точным методом анализа соляной кислоты, не требующий стандартов для калибровки.

Кулонометрия – это первичный инструментальный метод анализа, основанный на измерении количества электричества, затраченного на электрохимическое превращение определяемого вещества под действием электрического тока. Кулонометрию применяют для определения массы вещества, участвующего в электрохимической и химической реакциях, исследования стехиометрии, кинетики реакций, протекающих в жидкой, твердой, газовой фазах, идентификации образующихся при этом продуктов, а также для изучения состава малорастворимых, комплексных соединений, разделения металлов, в фазовом анализе [332]. Этот метод применяется в различных отраслях промышленности, например, для изучения коррозии металлов или изделий из них.

Главными достоинствами метода кулонометрии являются:

1) Хорошие метрологические характеристики метода (малая погрешность анализа, воспроизводимость, селективность), зависящие от точности определения момента завершения реакции.

2) Высокая прецизионность, позволяющая проводить анализ с достаточно высокой точностью (погрешность измерений в прямой кулонометрии составляет 0,05-0,1%, а в кулонометрическом титровании - 0,1-0,3 %).

3) Экспрессность, дающая возможность автоматизировать и дистанционно управлять процессом при аналитическом контроле.

4) Возможность выполнения анализа без предварительной градуировки прибора по стандартным образцам и проведения разнообразных и многократных определений [332, 333].

Недостатками этого метода являются:

1) Длительное время получения аналитического сигнала (точки эквивалентности), зависящее от концентрации анализируемого вещества;

2) Затраты электроэнергии, из-за наличия в кулонометрической ячейке гальванического элемента.

Существует два вида кулонометрического анализа: прямая кулонометрия и кулонометрическое титрование. Прямая кулонометрия представляет собой измерение концентрации анализируемого вещества, которое непосредственно подвергается электрохимическому превращению. Метод прямой кулонометрии используется только для определения электроактивных веществ, которые претерпевают электрохимическое превращение (окисление или восстановление) на рабочем индикаторном электроде или в растворе при этом могут протекать несколько электрохимических реакций таких как: катодное электровосстановление, анодное электроокисление и электрохимическое превращение в растворе [332].

Прямую кулонометрию удобнее проводить при постоянном значении потенциала. Но постоянное значение потенциала необходимо правильно выбрать в определенном интервале значений, обычно с максимальной разницей до 50мВ, поскольку при большей разности потенциалов, а, особенно, при больших

значениях плотности тока, контроль и удержание постоянного значения сильно усложняются. Помимо этого, в реальных условиях, необходимо численное значение ЭДС задавать больше теоретического на величину, равной отклонению потенциала от равновесного. Сдвиг потенциала рабочего электрода от равновесного обусловлен электрохимической поляризацией электрода и перенапряжением на электроде [333]. Поляризация на электроде обусловлена образованием продуктов электролиза в анодных и катодных процессах и явлениями массопереноса: миграцией, конвекцией, диффузией.

Перенапряжение η на электроде в простом случае (предельный случай уравнения Фольмера) описывается уравнением Тафеля, которое состоит из двух компонент, включающих природу электрода (ток обмена e_0), состояние его поверхности (от этого зависит электроактивность веществ) - коэффициент f_y , и условия проведения электролиза (плотность тока e_1 , температура), механизм (Гейровского 40мВ, Тафеля 30мВ, Фрумкина 120мВ) - коэффициент f_x

$$\eta = f_y + f_x \lg e_1 = \frac{RT}{f_y F} \lg e_0 - \frac{RT}{f_y F} \quad (1.28)$$

Из уравнения видно, что перенапряжение на рабочем (индикаторном) электроде обусловлено самим материалом электрода и механизмом процесса. Ток обмена в зависимости от природы металла может варьироваться в широких пределах. Равновесную систему, в которой достигаются одинаковые скорости прямой и обратной реакции, можно получить при достижении больших токов обмена. Это достигается только на небольшом количестве металлов (Cu, Zn, Pb, Pd, Sn, Fe, Ni, Pt, Ag, Au). Следует также учитывать серьезное влияние pH среды и ПАВ на перенапряжение выделения водорода $\eta_{(H_3O^+/H_2)}$ в катодных процессах на различных металлах по уравнению:

$$\eta_{(H_3O^+/H_2)} = \text{const} - pH - \psi_0 - 0,118 \lg i_k \quad (pH < 7) \quad (1.29)$$

где присутствует влияние pH среды в кислом растворе; ψ_0 - влияние скачка потенциала в плоскости Гельмгольца; i_k - катодная плотность тока.

Влияние этих факторов имеет значение при устранении побочных реакций, побочно расходующих ток, например, выделение H_2 и O_2 при электролизе воды.

Введение различных ингибиторов может повлиять на коэффициент f_x , меняя механизм процесса. Прямую кулонометрию стоит проводить при потенциалах, соответствующих предельной плотности тока, при которой достигается 100% выход по току [333].

1.6 Оценка бюджета неопределенности при измерениях pH

Расчет неопределенности измерений – одна из важных задач, стоящих перед каждой аналитической лабораторией, проводящей измерения водородного показателя. Требования к оценке неопределенности измерений заложено в межгосударственном стандарте ГОСТ ISO/IEC 17025-2019, а также международных и Российских нормативных документах [334-340].

Международное метрологическое сообщество давно уже разработало и приняло основные принципы концепции неопределенности, закрепив их в серии международных документов JCGM (Joint Committee for Guides in Metrology), а также документах ISO/IEC Guide 98. Разработано много дополнительных руководств по различным подходам оценивания неопределенности измерений в конкретных областях испытаний/измерений (ILAC, EA, EURACHEM, Nordtest, EUROLAB и т.д.) [341].

Сначала рассмотрим, алгоритм расчета неопределенности измерений при измерении pH стеклянным электродом.

Рассчитывают средние значения температуры T_i и ЭДС E_i по формуле:

$$T_i = \frac{\sum_{j=1}^n T_{i,j}}{n}; E_i = \frac{\sum_{j=1}^n E_{i,j}}{n} \quad (1.30)$$

где $T_{i,j}$ – значения температуры раствора, ($^{\circ}\text{C}$) для соответствующего буферного раствора, $E_{i,j}$ – значение ЭДС (В), n – число измерений.

Затем проводят оценку стандартной неопределенности по типу А для ЭДС ($u_A(E)$) и температуры раствора ($u_A(T)$) по формулам (1.31–1.35):

$$u_A(E) = \max \left(\sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n (E_{i,j} - E_i)^2}{n(n-1)}} \right) \quad (1.31)$$

$$u_A(T) = \max \left(\sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n (T_{i,j} - T_i)^2}{n(n-1)}} \right) \quad (1.32)$$

Оценка неопределённости при двухточечной калибровке выглядит следующим образом, сначала рассчитывается суммарная стандартная неопределённость $u(k)$ по формулам (1.36-1.38):

$$u_A(k) = \sqrt{c_E^2 u_A(E)^2 + c_T^2 u_A(T)^2} \quad (1.33)$$

$$u_B(k) = \sqrt{c_E^2 \frac{\Delta E^2}{3} + c_{pH}^2 \frac{\Delta pH^2}{3} + c_T^2 \frac{\Delta T^2}{3}} \quad (1.34)$$

$$u(k) = \sqrt{u_A(k)^2 + u_B(k)^2} \quad (1.35)$$

где ΔE – погрешность измерений ЭДС, ΔpH – погрешность воспроизведения рН буферными растворами, ΔT – погрешность измерений температуры (для эталонного термометра), c_i – коэффициенты чувствительности, рассчитываемые по формулам (1.36-1.38):

$$c_E = \frac{2}{pH(S_1) - pH(S_2)} \quad (1.36)$$

$$c_{pH} = \frac{2(E_1 - E_2)}{(pH_1 - pH_2)^2} \quad (1.37)$$

$$c_T = \frac{R \ln 10}{F} = 1,98 \cdot 10^{-4} \quad (1.38)$$

где F – постоянная Фарадея [23], R – универсальная газовая постоянная [23], T – температура раствора (К).

Суммарная стандартная неопределённость $u(b)$ вычисляется по формулам (1.39–1.41):

$$u_A(b) = \sqrt{c_E^2 u_A(E)^2} \quad (1.39)$$

$$u_B(b) = \sqrt{\frac{\Delta E_1^2}{3} + pH_1^2 \cdot u(k)^2 + k^2 \cdot \frac{\Delta pH_1^2}{3}} \quad (1.40)$$

$$u(b) = \sqrt{u_A(b)^2 + u_B(b)^2} \quad (1.41)$$

Оценка неопределённости при трехточечной калибровке. Суммарная стандартная неопределённость $u(k)$ вычисляется по формулам (1.42–1.44):

$$u_A(k) = \sqrt{c_E^2 u_A(E)^2 + c_T^2 u_A(T)^2} \quad (1.42)$$

$$u_B(k) = \sqrt{c_E^2 \frac{\Delta E^2}{3} + c_{pH}^2 \frac{\Delta pH^2}{3} + c_T^2 \frac{\Delta T^2}{3}} \quad (1.43)$$

$$u(k) = \sqrt{u_A(k)^2 + u_B(k)^2} \quad (1.44)$$

здесь: c_i – коэффициенты чувствительности, рассчитываемые по формулам (1.36, 1.45–1.46):

$$c_E = \frac{2 \sum pH_i}{3 \sum pH_i^2 - (\sum pH_i)^2} \quad (1.45)$$

$$c_{pH} = \frac{2 \sum E_i \cdot [3 \sum pH_i^2 - (\sum pH_i)^2]}{[3 \sum pH_i^2 - (\sum pH_i)^2]^2} \quad (1.46)$$

Суммарная стандартная неопределённость $u(b)$ вычисляется по формулам (1.40, 1.43, 1.47):

$$u_B(b) = \sqrt{\Delta E^2 + \left(\frac{1}{3} \sum pH_i\right)^2 \cdot u(k)^2 + k^2 \cdot \frac{\Delta pH_1^2}{3}} \quad (1.47)$$

Суммарная стандартная неопределённость $u(pH_x)$ вычисляется по формулам (1.58-1.50):

$$u_A(pH_x) = \sqrt{\frac{u_A(E_x)^2}{k^2}} \quad (1.48)$$

$$u_B(pH_x) = \frac{1}{k} \sqrt{\frac{\Delta E^2}{3} + u(b)^2 + \left(\frac{E_x - b}{k}\right)^2 \cdot u(k)^2} \quad (1.49)$$

$$u(pH_x) = \sqrt{u_A(pH_x)^2 + u_B(pH_x)^2} \quad (1.50)$$

Расчет неопределенности воспроизведения рН первичным методом начинают с расчета стандартной неопределенности типа А u_A по формуле (1.51):

$$u_A = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n [pH(S)_i - pH(S)]^2}{n \cdot (n-1)}} \quad (1.51)$$

где $pH(S)_i$ – результат i -ого измерения; $pH(S)$ – среднее значение результатов измерения pH; n – число измерений.

Расчет стандартной неопределенности типа В воспроизведения величины pH определяют по формуле (1.52):

$$u_B = (u_{BU,T}^2 + u_{BZ}^2 + u_{BS}^2 + u_{BCl}^2 + u_{Bp}^2 + u_{BT}^2)^{1/2} \quad (1.52)$$

где $u_{BU,T}$ – составляющая неопределенности, обусловленная неопределенностью определения разности потенциалов электрохимической ячейки без переноса и неоднородностью температурного поля в рабочей зоне термостата;

$$u_{BU,T} = 5,00 \cdot 10^{-5} \text{ при температуре измерения } T=25 \text{ }^\circ\text{C [225];}$$

$$u_{BU,T} = 6,00 \cdot 10^{-5} \text{ при } t = 0 \div 60 \text{ }^\circ\text{C, кроме температуры } T=25 \text{ }^\circ\text{C [225].}$$

u_{BZ} – составляющая неопределенности, обусловленная разностью Δ ЭДС ячейки;

$$u_{BZ} = 1,23 \cdot 10^{-3} \text{ при температуре измерения } T=25 \text{ }^\circ\text{C;}$$

$$u_{BZ} = 1,28 \cdot 10^{-3} \text{ при } t = 0 \div 60 \text{ }^\circ\text{C, кроме температуры } T=25 \text{ }^\circ\text{C.}$$

u_{BS} – составляющая неопределенности, обусловленная неопределенностью определения стандартного потенциала хлорсеребряных электродов.

$$u_{BS} = 1,25 \cdot 10^{-3} \text{ при } T=25 \text{ }^\circ\text{C;}$$

$$u_{BS} = 1,30 \cdot 10^{-3} \text{ при } T=0 \div 60 \text{ }^\circ\text{C, кроме температуры } T=25 \text{ }^\circ\text{C.}$$

u_{BCl} – составляющая неопределенности, обусловленная неопределенностью определения моляльности хлорид-ионов в буферном растворе.

$$u_{BCl} = 1,30 \cdot 10^{-4},$$

u_{Bp} – составляющая неопределенности, обусловленная неопределенностью определения барометром давления водорода, поступающего на водородные электроды.

$$u_{Bp} = 5,00 \cdot 10^{-5} \text{ [225].}$$

u_{BT} – составляющая неопределенности, обусловленная неопределенностью определения температуры.

$$u_{BT} = 2,5 \cdot 10^{-4}.$$

Вычисления по формуле (1.52) дают следующие значения неопределенности типа В:

$$u_B = 1,75 \cdot 10^{-3} \text{ при } T=25 \text{ }^\circ\text{C [225];}$$

$$u_B = 1,80 \cdot 10^{-3} \text{ при } T=0 \div 60 \text{ }^\circ\text{C, кроме температуры } T=25 \text{ }^\circ\text{C [225].}$$

За случайную неопределенность эталона принимают среднее квадратическое отклонение $S=u_A$ результатов измерений значений рН буферных растворов [225].

Суммарное среднеквадратическое отклонение результатов измерений (1.53):

$$S_\Sigma = \sqrt{S^2 + \sum_{i=1}^4 \frac{u_i}{3}} \quad (1.53)$$

Стандартную неопределенность, обусловленную экстраполяцией прямой зависимости функции кислотности $p(a_{H^+}\gamma_{Cl})^0$ от концентрации ионов хлора m_{Cl} определяют по формуле:

$$u = \sqrt{\sum_i \frac{[pH(S)_i - (p(a_{H^+}\gamma_{Cl})^0 + k \cdot m_{Cl_i})]^2}{n(n+1)}} \quad (1.54)$$

где n – число измерений.

1.7 Выводы из литературного обзора

На основании проведенного анализа научных публикаций были сделаны следующие выводы:

1. Измерения водородного показателя рН и кислотности сред, являются востребованными измеряемыми величинами, поскольку определяют физико-химические свойства современных инновационных направлений науки и техники;

2. Наиболее точным методом определения рН, является первичный метод, основанный на прямом измерении ЭДС, в электрохимической системе «Ag/AgCl–Pt». Данный метод реализуется в электрохимической ячейке Харнеда.

3. Метрологическое обеспечение сильнокислотной области, является перспективной областью исследования, так как измерение показателя рН среды желудочно-кишечного тракта, являются первостепенными при диагностике наиболее частых заболеваний человека.

4. Проблема метрологического обеспечения сильнокислотной области является нерешенной и требует поиска новых подходов к созданию надежной измерительной базы и аппаратного обеспечения измерений рН агрессивных сред.

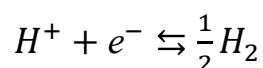
ГЛАВА 2 ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТРОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ГОСУДАРСТВЕННОГО ПЕРВИЧНОГО ЭТАЛОНА ПОКАЗАТЕЛЯ pH АКТИВНОСТИ ИОНОВ ВОДОРОДА ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

2.1 Уточнение значений шкалы pH в диапазоне от 1 до 12. Подтверждение метрологической стабильности эталонных буферных растворов входящих в состав ГПЭ pH¹²

В Государственном эталоне pH применяются два типа электродов, водородный и хлорсеребряный электроды. Изучению метрологических характеристик хлорсеребряных электродов и водородных электродов посвящен ряд работ [342-390], где подробно описаны методы исследования и изготовления. Водородный электрод состоит из платиновой пластины, которая электролитически покрыта платиновой чернью. Электрод погружают в буферный раствор с определённой концентрацией ионов водорода H⁺ и барботируют потоком газообразного водорода. Потенциал водородного электрода возникает за счёт реакции:



Водородный электрод образуется с помощью продувания газообразного водорода через раствор с погруженной в него проволоки или же маленькой пластинки, поверхность которой смогла бы катализировать реакцию и установить равновесие в ней, между молекулами или атомами и ионами водорода в растворе.

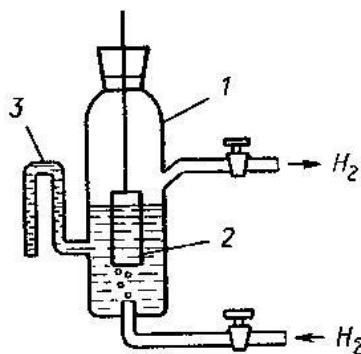


Впервые водородный электрод применили в 1897 году для определения кислотности. В 1905 году Льюис применил иридиевый электрод на платиновой или золотой подложке, после этого водородный электрод использовался для

¹² Материалы данного раздела были получены совместно при выполнении Выпускной квалификационной работы бакалавра Д.А. Веньгиной (научный руководитель к.т.н. С.В. Прокунин)

определения концентрации ионов водорода боратных буферных растворов (7,8 - 9,2 рН) [389]. В 1913 году ученый Гильдебранд смог расширить область применения водородного электрода для разных типов реакций. И по сей день водородный электрод используется для проверки точности и стабильности вторичных рН – электродов и буферных растворов, так как его потенциал при нормальных условиях принимают равным нулю.

Типичная конструкция водородного электрода представлена на рисунке 2.1.



1- сосуд с раствором, 2- платиновый электрод, 3- гидрозатвор.

Рисунок 2.1 - Водородный электрод

В настоящее время в большинстве ведущих метрологических институтов мира водородный электрод является первичным стандартом для определения значения водородного показателя, он обладает стабильными точными характеристиками электродного потенциала. Водородный электрод обладает рядом достоинств:

- простотой в изготовлении;
- высокой воспроизводимостью потенциала;
- широкой областью применения, в том числе в неводных или частично водных растворах;
- большим диапазоном температур;
- большим диапазоном давлений.

У электрода есть и недостатки – состояние равновесия водородного электрода зависит от каталитической активности, возраста и состояния платиновой черни, нанесенной на платиновую пластинку. Водородный электрод нельзя применять, при наличии «каталитических ядов» - веществ таких как: сероводород, катионов серебра и ртути, мышьяка или наличия некоторых ионов,

например, нитратов. Также отрицательно влияют на потенциал электрода органические соединения [389].

Электродный потенциал водородного электрода (E_H), выражается уравнением:

$$E_H = E_H^\circ + \frac{R \cdot T}{F} \ln \frac{a_{H^+}}{\sqrt{p_{H_2}}} \quad (2.1)$$

где E_H° - стандартный электродный потенциал; p_{H_2} - давление водорода Па; a_{H^+} - активность ионов водорода;

Так как стандартный потенциал водородного электрода (E_H°) принимают за ноль при всех температурах, и если внести поправку на увеличение давления газа и увеличиваем ЭДС, то уравнение примет следующий вид:

$$\Delta E_h = \frac{R \cdot T}{2F} \ln \frac{760}{p_{H_2}} \quad (2.2)$$

где ΔE_h - разность потенциалов между двумя электродами, которую необходимо прибавлять, к измеряемой ЭДС.

Существуют несколько типов водородных электродов:

1) Сосуд Хичкока и Тейлора. Представляет собой микроэлектрод из платиновой спирали, покрытой платиновой чернью. Сосуд имеет водяную рубашку, которая обеспечивает необходимый температурный режим. Стекланный шарик в верхней части колбочки, где осуществляется жидкостное соединение, препятствует перемешиванию жидкостной границы при подаче водорода. Данная конструкция водородного электрода служит для точного определения водородного показателя в небольшом объеме раствора (5-60 мл). Это достигается за счет капиллярного крана и солевого мостика в виде хлопчатобумажной нитки, смоченной раствором хлорида калия (рисунок 2.2).

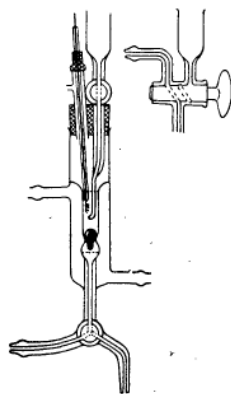


Рисунок 2.2 - Сосуд Хичкока и Тейлора

2) Электрод Гильдебранда. Электрод имеет конструкцию погружного типа, может использоваться в открытом химическом стакане. Электрод обеспечивает получение точных значений потенциала. Его устройство представляет собой платиновую пластинку или проволоку, которая частично покрыта раствором. Этот электрод потребляет небольшое количество водорода (рисунок 2.3). Если система герметизирована, можно применить пластинчатый электрод, погруженный в раствор над отверстием трубки, по которой подается слабая струя водорода.

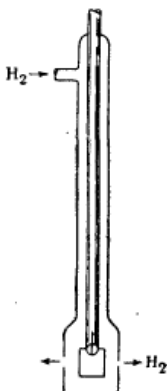
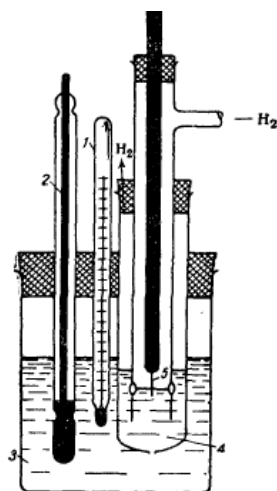


Рисунок 2.3 - Водородный электрод Гильдебранда

3) Водородно-каломельный электрод Перли. Упрощенная конструкция электрода представлена на рисунке 2.4 с применением каломельного электрода. Данная конструкция состоит из сосуда, в котором быстро устанавливается равновесие, исследуемый раствор помещают в стеклянную трубку, которая погружается в насыщенный раствор хлорида калия. Уровень последнего

несколько выше уровня исследуемого раствора. Раствор хлорида калия (KCl) медленно протекает через маленькое отверстие в дне трубки, при этом образуется жидкостная граница.



1 - Термометр, 2 - каломельный электрод, 3 - раствор KCl (насыщ.), 4 - исследуемый раствор, 5 - платинированный платиновый электрод.

Рисунок 2.4 - Водородно-каломельный электрод Перли

Следует отметить, что водородные электроды на ГЭТ 54-2011 изготавливаются вручную. Толщина платиновой жести составляет примерно $\sim 0,5$ мм, с площадью $\sim 1 \text{ см}^2$ (см. рисунок 2.5). Кусок платиновой проволоки длиной 2 см припаивается к середине одного края пластинки. Пластинка впаивается в стеклянную трубку, стекло наваривается на проволоку и край пластинки так чтобы получился шарик диаметром 4 мм. Шарик впаивается внутрь стеклянной трубки, у которой диаметр $\sim 5 \div 7$ мм и длиной $\sim 8 \div 10$ мм.

Для улучшения электродных свойств, платиновую пластинку полируют наждачной бумагой или пастой с абразивом. Новые электроды, погружают на непродолжительное время в раствор 50% царской водки, состоящий из соляной кислоты 12 М, азотной кислоты 16 М и четырех объемов воды. Затем электрод промывают в концентрированной азотной кислоте и в воде, после этого электрод готов к использованию и его активность сохраняется в течение нескольких часов.



Рисунок 2.5 - Заготовка для водородного электрода.

Для очистки новых платиновых электродов приготавливали раствор царской водки, состоящий из азотной кислоты [391], соляной кислоты [392] и дистиллированной воды [393] в объёмном соотношении 1:3:4. Раствор приготавливали в колбе объемом 500 мл, согласно объёмной пропорции азотной кислоты было взято 40 мл, соляной 120 мл, дистиллированной воды 160 мл. Кислоты порциями, поочередно добавляли в воду, не вынося колбы из-под вытяжного шкафа.

Для очистки электродов, с ранее нанесенной платиновой чернью, перед помещением в раствор царской водки, удаляли старую чернь при помощи наждачной бумаги, до появления металлического блеска. После этого, электроды опускали в горячий раствор кислот, в котором выдерживали до полного растворения остатков черни, пока платиновая поверхность не становилась блестящей.

Новые электроды очищали только с помощью царской водки, путем помещения в неё на 5 минут при температуре $T = 20 \pm 5$ °С.

Затем электроды промывали дистиллированной водой из «промывалки» и помещали в стакан с дистиллированной водой для хранения. Стакан для хранения изготовлен из термостойкого стекла емкостью 250 см³ с крышкой, имеющей диаметр отверстия, превышающий диаметр электрода. На свободную часть электрода надевали силиконовое кольцо для того, что бы обеспечить регулирование глубины погружения электрода в стакан.

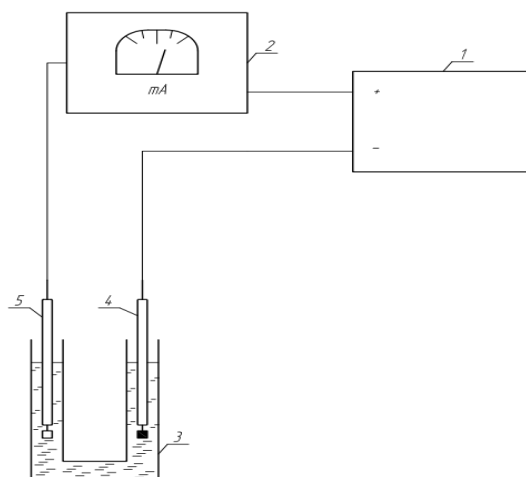
Перед платинированием электродов в термостойкий стакан наливали 6 М раствор азотной кислоты в количестве необходимом для погружения 2/3 части

электрода. Раствор кислоты нагревали на электрической плитке до кипения. Затем в стакан помещали электроды, и выдерживали в горячем (не кипящем) растворе в течение 5÷7 минут. После чего, электроды извлекали из стакана и промывали дистиллированной водой. Далее очищенные электроды помещали в стакан с дистиллированной водой на 15÷20 минут.

Для приготовления платинового электролита растворяли 5 г платинохлористоводородной кислоты в 110 г дистиллированной воды в стеклянном стакане, перемешивая стеклянной палочкой. Для лучшего сцепления платиновой черни с электродом, к раствору электролита добавляли 5,5 мг ацетата свинца (0,005% масс.).

Для нанесения платиновой черни на электроды, собирали установку, представленную на рисунке 2.6, которая включает в себя блок питания (1), миллиамперметр (2) и U - образную стеклянную ячейку (3).

В приготовленный электролит помещали два электрода (первый - вспомогательный электрод, второй - электрод, покрываемый платиновой чернью) и присоединяли к одному из них минусовую клемму «-», а к другому электроду плюсовую клемму «+» от блока питания. Для начала платинирования включали установку, с помощью кнопки «вкл.» на блоке питания и подавали напряжение с силой тока в 45 мА. Время платинирования засекали по таймеру с длительностью в 7 минут. По истечении времени, выключали блок питания с помощью кнопки «выкл.» и вынимали покрытый платиновой чернью электрод из раствора электролита. Затем осторожно промывали его дистиллированной водой для предотвращения повреждения нанесенной платиновой черни. Для хранения, изготовленные электроды помещали в стакан с дистиллированной водой.



1-блок питания; 2-микроамперметр; 3 – U-образная ячейка; 4-вспомогательный платиновый электрод; 5-электрод, покрываемый платиновой чернью.

Рисунок 2.6 - Схема установки для нанесения платиновой черни

В практике измерения рН также применяют палладирированные водородные электроды. Палладирированные электроды применяются только тогда, когда невозможно применять водородные электроды, например, в случае использования фталатного буфера рН=4,001. В случае использования водородного электрода в фталатном буферном растворе начинают происходить реакции восстановления, которые смещают потенциал электрода и искажают действительные значения.

Палладий - наилучший катализатор диссоциации водорода, но он не годится для водородного электрода, так как в его металлическую фазу проникает большое количество атомов водорода. После чего атомы водорода теряют контакт с жидкой фазой, с которой они должны находиться в равновесии. Поэтому удовлетворительные результаты дает тонкий слой палладия, осажденный на платине или золоте.

Палладиевые водородные электроды проявляют интересные свойства, так, например, если поместить платиновый электрод, покрытый палладием в водный раствор, в котором растворен водород, то они принимают потенциал платинированных электродов.

Палладиевая чернь не является полноценным заменителем платиновой черни. Платиновые электроды, благодаря их превосходной воспроизводимости и быстро установлению равновесия, предпочитают использовать в растворах, которые не содержат веществ, способных к восстановлению. Если и те и другие

электроды находятся в растворе, в котором растворен воздух, то их активность постепенно уменьшается, и когда электрод достигнет равновесия, чернь следует возобновить.

При измерениях pH на водородных и палладиевых электродах, в раствор желательно погружать всю активную поверхность электрода. Чистый водород, следует пропускать со скоростью 15 мл/мин., применяя трубку с диаметром выходного отверстия 1 мм. Чтобы концентрация раствора не менялась, водород нужно предварительно пропускать через сатуратор с водой или раствором того же состава, что и исследуемый.

В качестве электродов сравнения использовали хлорсеребряные электроды из состава ГЭТ 54-2011, возрастом более 10 лет. Внешний вид электрода представлен на рисунке 2.7.



Рисунок 2.7 –Хлорсеребряный электрод из состава ГЭТ 54-2011

В данной серии экспериментов было необходимо уточнить 8 значений буферных растворов ($\text{pH}=1,679; 3,557; 4,005; 6,864; 7,000; 9,180; 10,012; 12,454$). Для приготовления буферных растворов были взяты массы навесок химических веществ, представленных в главе 1, таблице 1.3.

После приготовления буферного раствора проводилось определение метрологических характеристик, а именно однородность приготовленного раствора, стабильность функции кислотности во времени и неопределенность полученных результатов. Суммарная стандартная и расширенная неопределенность измерений pH рассчитывалась с помощью программы «GUM Workbench Pro» версии 2.4.1.406.

Эксперименты проводились на установке, схема которой представлена на рисунке 2.8. Установка состоит из прецизионного термостата, высокоточной подачи водорода, набора ячеек Харнеда, прецизионного мультиметра, персонального компьютера, высокоточного термометра ТЦМ 1520 в комплекте с датчиком Pt 100.

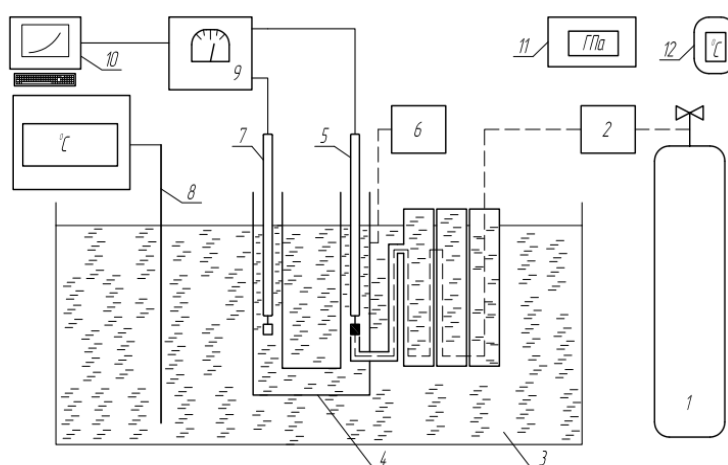
Все эксперименты проводились только при температуре $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Для проведения экспериментов использовали первичный метод определения водородного показателя на основе электрохимических ячеек Харнеда с использованием водородного и хлорсеребряного электрода изготовленных по классической методике, изложенной в [74].

Метод измерения основан на измерении электродвижущей силы (далее – ЭДС) в ячейках Харнеда (1) между водородным и хлорсеребряным электродами:



В измеряемый буферный раствор вводится добавка хлорид-иона в виде высокоточной навески (точность взвешивания $\pm 0,000001\text{ г}$) высокочистого хлорида натрия для обеспечения работы хлорсеребряного электрода. В экспериментах используется три значения с концентрациями $m_{\text{Cl}} = 0,005, 0,010,$ и $0,015\text{ моль/кг}$ соответственно.



1- баллон с водородом, 2 – высокоточная система подачи водорода, 3 – прецизионный термостат, 4 – ячейка Харнеда, 5 – исследуемый электрод, 6 – сатуратор, 7 – электрод сравнения, 8 – высокоточного термометра ТЦМ 1520 в комплекте с датчиком Pt 100, 9 – прецизионный мультиметр, 10 – персональный компьютер, 11 – барометр, 12 – термометр.

Рисунок 2.8 - Принципиальная схема Государственного первичного эталона рН

Для проведения эксперимента в ячейку Харнеда сначала устанавливается хлорсеребряный электрод, а затем водородный электрод, покрытый платиновой чернью. Затем проводится герметизация, промывка и заполнение ячейки буферным раствором рН. После заполнения ячейка помещается в термостат и надежно фиксируется.

Термостат заполняется, дистиллированной водой, и устанавливается температура равная $T=25$ °С.

Для проведения измерений ЭДС прецизионный мультиметр подключается к хлорсеребряному и водородному электродам, помещенным в ячейку. К ячейке подключается система подачи водорода и устанавливается поток водорода равный 15 мл/мин. На ячейку устанавливается гидрозатвор, заполненный небольшим количеством буферного раствора. Гидрозатвор препятствует попаданию примесей и других газов из окружающей атмосферы.

Ячейка Харнеда барботируется водородом до установления стационарного состояния. Установившееся значение ЭДС принимается в качестве стационарного значения. В ходе эксперимента измеряется разность потенциалов между 3 парами электродов. Перед каждым новым опытом буферный раствор сливается, ячейка промывается и заполняется новым буферным раствором.

Также по этой же методике были проведены опыты с палладиевым электродом, в котором определяли значение функции кислотности и водородного показателя фталатного буферного раствора $pH \sim 4,001$.

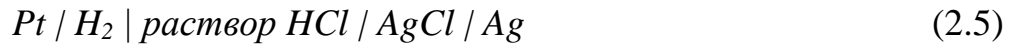
Из полученных результатов измерений ЭДС по уравнению (2) рассчитывается значение функции кислотности pa_i для трех значений концентрации хлорид-ионов m_{Cl} .

$$pa_i = \frac{[E_i - E^0 + 0,5 \log (101325/p_{H_2})]F}{RT \ln(10)} + \log \left(\frac{m_{Cl}}{m^0} \right) \quad (2.4)$$

где E_i – измеренная ЭДС в i -ячейки, В; E^0 – стандартный потенциал хлорсеребряного электрода, В; p_{H_2} – давление водорода, Па; F – постоянная Фарадея; R – универсальная газовая постоянная; T – температура раствора, К; m_{Cl} – моляльность добавки хлорид-ионов, моль/кг; m^0 – стандартная моляльность (1 моль/кг).

Значение pa^0 определяется линейной аппроксимацией рассчитанных значений pa_i к значению $m_{Cl} = 0$.

Предварительно определяется стандартный потенциал хлорсеребряного электрода в ячейке Харнеда с использованием раствора соляной кислоты с точно известной моляльностью равной 0,1020985 моль/кг:



Значение стандартного потенциала рассчитывается по формуле:

$$E^0 = E_i + \frac{RT \ln(10)}{F} \left(2 \log(m_{HCl} \gamma_{HCl}) + 0.5 \log \left(\frac{101325}{p_{H_2}} \right) \right) \quad (2.6)$$

где E_i – измеренная ЭДС ячейки i ; m_{HCl} – моляльность HCl, моль/кг; γ_{HCl} – коэффициент активности HCl;

Затем вычисляется значение pH буферного раствора ($pH(S)_i$) по формуле:

$$pH(S) = pa^0 + \log(\gamma_{Cl}^0) \quad (2.7)$$

Поскольку термодинамические методы не позволяют определить индивидуальные ионные активности и коэффициенты активности, то для расчета γ_{Cl}^0 применяется квазитермодинамическое допущение Бейтса-Гуггенгейма:

$$-\log \gamma_{Cl}^0 = - \frac{A \left(\frac{I}{m^0} \right)^{1/2}}{1 + 1,5 \left(\frac{I}{m^0} \right)^{1/2}} \quad (2.8)$$

где A – константа Дебая-Гюккеля (таблица 2.1), I – ионная сила раствора ($I \leq 0,1$ моль/кг):

$$I = 1/2 \sum_{i=1}^N m_i z_i^2 \quad (2.9)$$

где m_i – моляльность i -го вида ионов, моль/кг; z_i – заряд i -го вида ионов.

Таблица 2.1 - Зависимость стандартной ЭДС E^0 , коэффициента наклона k и константы Дебая-Гюккеля A от температуры [74]

Температура, °С	E^0 , мВ	Коэф. наклона k , мВ	A
0	236,55	54,199	0,4918
5	234,13	55,191	0,4952
10	231,42	56,183	0,4988
15	228,57	57,175	0,5026
20	225,57	58,168	0,5066
25	222,34	59,160	0,5108
30	219,04	60,152	0,5150
35	215,65	61,144	0,5196
40	212,08	62,136	0,5242
45	208,35	63,128	0,5291
50	204,49	64,120	0,5341
55	200,56	65,112	0,5393
60	196,49	66,104	0,5448

Перед началом серии экспериментов по изучению стабильности и однородности буферного раствора был предварительный эксперимент. по определению времени выхода установки на стационарный режим. Эксперимент был проведен при температуре $T=25$ °С, в течение 1 часа. Результаты эксперимента представлены на рисунке 2.9.

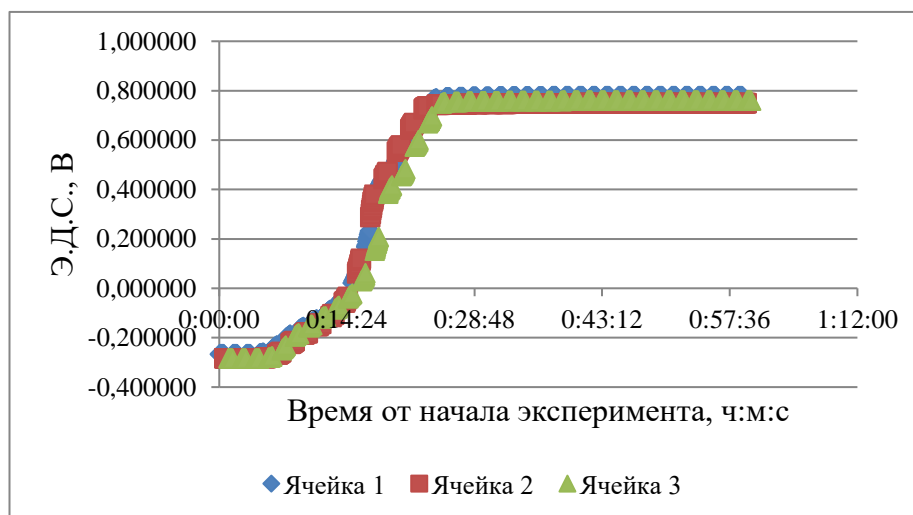


Рисунок 2.9 - Результаты эксперимента по определению выхода установки на стационарное состояние

Следует отметить, что основным вкладом в установление стационарного состояния является время насыщения водородного электрода. Это время складывается из трех основных стадий:

- подвод водорода к поверхности платиновой черни;

- насыщение водородом приграничного слоя платиновой черни;
- диффузия водорода внутрь платиновой черни (самая длительная стадия).

Как видно из графика, значения разности потенциалов электродов в трех ячейках Харнеда становятся постоянными спустя 40 минут. Однако, для обеспечения максимального насыщения водородного электрода было принято решение считать временем выхода установки на стационар равным 1 час.

После приготовления буферных растворов, проверяется качество приготовленного буферного раствора, а именно однородность и стабильность во времени. От этого будут зависеть результаты дальнейших экспериментов, так как среда, в которую помещаются электроды для определения разности потенциалов, должна быть максимально неизменна во времени и метрологически стабильна. В качестве примера представлены результаты экспериментов по исследованию стабильности фосфатного буферного раствора со значением $pH \sim 7,000$.

Было приготовлено 10 литров фосфатного буферного раствора, который затем был расфасован в пластиковую тару объемом 0,5 л. Суммарное количество бутылей составило 20 экземпляров. Каждой бутылки был присвоен порядковый номер и проведена маркировка. Из полученной партии случайным образом было отобрано 3 образца с номерами № 1, 10, 19, которые были проанализированы и математически обработаны по методике представленной выше.

Результаты определения стандартного потенциала хлорсеребряных электродов № 3, 4, 5 представлены в таблице 2.2. Для каждого электрода измерения проводилось 3 раза.

Таблица 2.2 - Эксперименты по определению потенциалов хлорсеребряных электродов ($T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Номер электрода	E_1^0 , мВ	E_2^0 , мВ	E_3^0 , мВ	Максимальное отклонение, мВ
3	222,278	222,288	222,281	0,010
4	222,202	222,214	222,215	0,013
5	222,202	222,188	222,197	0,014

Как видно из таблицы 2.2, значения потенциалов находятся на уровне $\sim 0,222$ В, что является приемлемым для использования хлорсеребряных электродов в дальнейших экспериментах [24].

Результаты полученных экспериментов по проверке однородности буферного раствора и определению функции кислотности представлены в таблице 2.3 и на рисунке 2.10.

Таблица 2.3 - Результаты проверки однородности буферного раствора

№ бутылки	Значение p_{a^0}	Расширенная неопределенность, $U(k=2)$	Значение pH
1	7,1139	0,0040	7,0004
10	7,1138	0,0039	7,0003
19	7,1139	0,0040	7,0004

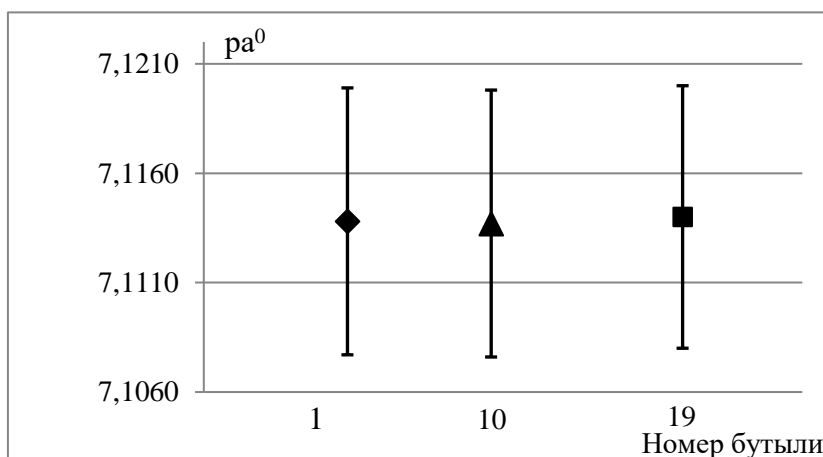


Рисунок 2.10 - Результаты экспериментов по проверке однородности буферного раствора при коэффициенте охвата $k = 2$

Как видно из представленных данных, полученные значения функции кислотности p_{a^0} совпадают в пределах неопределенности измерений, что говорит о хорошей однородности приготовленного буферного раствора.

Следующим этапом работы была оценка стабильности приготовленных буферных растворов. Для этого было проведено 4 последовательных эксперимента с интервалом в 1 месяц, данные экспериментов приведены в таблице 2.4, на примере фосфатного буферного раствора.

Таблица 2.4 - Результаты проверки стабильности буферного раствора при $T=25^{\circ}\text{C}$

Время после приготовления, д	№ бутылки	Значение p_{a^0}	Расширенная неопределенность, $U(k=2)$	Значение pH
1	11	7,1138	0,0040	7,0003
30	7	7,1139	0,0038	7,0004
60	9	7,1139	0,0040	7,0004
90	18	7,1137	0,0039	7,0002

Как видно из таблицы, за весь период измерений (90 дней) существенных расхождений относительно исходного значения рН, измеренного сразу после приготовления буферного раствора, обнаружено не было ($\Delta\text{pH} \leq \pm 0,0003$).

Следует отметить, что полученные величины водородного показателя, рассчитанные из величины функции кислотности $\text{p}a^0$, хорошо согласуется со стандартным значением, представленным в [74]. Это говорит о корректном приготовлении буферного раствора для проведения дальнейших экспериментов.

По указанной выше методике были приготовлены партии буферных растворов в диапазоне рН от 1,6 до 10,0 и проведены эксперименты в аналогичных условиях.

В таблице 2.5 представлены сводные результаты экспериментов для большинства значений рекомендуемой шкалы рН представленной в [74,75].

Таблица 2.5 - Результаты экспериментов по исследованию метрологических характеристик буферных растворов рН при $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

Наименование эталона	Среднее значение ЭДС в ячейках, В			рН _{эсп.}			рН _{уст.}
	Ячейка 1	Ячейка 2	Ячейка 3	Эксперимент 1	Эксперимент 2	Эксперимент 3	
Калий тетраоксалат	0,463406	0,445763	0,435430	$1,679 \pm 0,004$	$1,680 \pm 0,004$	$1,680 \pm 0,004$	1,680
Калий гидротартрат	0,572669	0,554526	0,543947	$3,557 \pm 0,004$	$3,556 \pm 0,004$	$3,557 \pm 0,004$	3,557
Калий гидрофталат	0,599683	0,581725	0,573003	$4,005 \pm 0,004$	$4,005 \pm 0,004$	$4,005 \pm 0,004$	4,005
Калий фосфорнокислый Натрий фосфорнокислый	0,770002	0,751933	0,741226	$6,864 \pm 0,004$	$6,864 \pm 0,004$	$6,864 \pm 0,004$	6,865
Натрий тетраборат	0,904821	0,887017	0,876591	$9,178 \pm 0,004$	$9,179 \pm 0,004$	$9,179 \pm 0,004$	9,180
Натрий углекислый кислый	0,956383	0,938197	0,927522	$10,011 \pm 0,004$	$10,012 \pm 0,004$	$10,011 \pm 0,004$	10,012

Как видно из представленных данных, значения водородного показателя во всех точках рН находится в допустимых пределах согласно ГПС рН, что говорит о хорошей временной метрологической стабильности всех приготовленных буферных растворов рН.

Было установлено, что ГПЭ рН обеспечивает воспроизведение показателя рН активности ионов водорода в водных растворах с расширенной стандартной

неопределенностью измерений pH, не превышающей 0,0040, при коэффициенте охвата $k = 2$ и температуре $T = 25$ °C.

Все полученные экспериментальные данные были использованы в работах при пересмотре документов в области pH-метрии, таких как, ГОСТ 8.134-2014 «ГСИ. Метод измерений pH на основе ячеек Харнеда» [74] и OIML R 54 «pH SCALE for AQUEOUS SOLUTIONS» (далее – рекомендация Р 54) [75].

2.2 Пересмотр и разработка Российских стандартов в области pH-метрии

В рамках настоящей работы были пересмотрены и разработаны следующие стандарты в области pH-метрии:

1. ГОСТ Р 8.857-2013 «pH-метры. Методика поверки». Приказ Росстандарта № 2102-ст от 22.11.2013 г.;
2. ГОСТ 8.120-2014 «Государственная поверочная схема для средств измерений pH». Приказ Росстандарта № 790-ст от 10.06.2014 г.;
3. ГОСТ 8.134-2014 «Метод измерения pH на основе ячеек Харнеда.». Приказ Росстандарта № 788-ст от 10.06.20014 г.;
4. ГОСТ Р 8.856-2013 «Электроды стеклянные для определения ионов водорода в водных растворах. Методика поверки». Приказ Росстандарта № 2101-ст от 22.11.2013 г.;
5. ГОСТ 8.639-2014 «Электроды для определения окислительно-восстановительного потенциала. Методика поверки». Приказ Росстандарта № 787-ст от 10.07.2014 г.;
6. ГОСТ 8.663-2018 «ГСИ. Электроды сравнения для электрохимических измерений. Методика поверки». Приказ Росстандарта № 616-ст от 19.08.2018 г.

Большинство перечисленных стандартов, было переработано из устаревших рекомендаций, разработанных и введенных в начале 2000-х годов. Подробное цитирование переработанных стандартов, в данной работе не приведено, так как все тексты находятся в свободном доступе в интернете. Однако, следует отметить

ГОСТ 8.134-2014 [74], в котором впервые проведено разделение первичной шкалы рН от вторичной (практической). Стандарт распространяется на метод измерений рН в диапазоне рН от 1,68 до 12,45 при температурах от + 5 до + 60 °С. Основные значения буферных растворов рН для первичного метода определения водородного показателя, представлены в таблице 2.6.

В плане по пересмотру и разработке Российских стандартов, сформированным Росстандартом присутствует документ ГОСТ 8.XXX-202X «ГСИ. Рекомендуемые опорные значения буферных растворов рН», в котором будут приведены опорные значения буферных растворов рН для поверки и калибровки рН-метров, использующих стеклянные электроды (см. таблицу 2.7).

Таблица 2.6 - Значения рН эталонных буферных растворов для первичного метода измерения рН(ЭБР) [74]

Температура, °С	Калий тетраоксалат (0,05 моль/кг) $\text{KH}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \times$ $\times 2\text{H}_2\text{O}$	Калий гидротартрат (насыщенный раствор при 25 °С) $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$	Калий дигидроцитрат (0,1 моль/кг) $\text{KH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$	Калий гидрофталат (0,05 моль/кг) $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$	Натрий моногидрофос фат (0,025 моль/кг) + калий дигидрофосфа т (0,025 моль/кг) $\text{Na}_2\text{HPO}_4 +$ KH_2PO_4	Натрий моногидрофос фат (0,03043 моль/кг) + калий дигидрофосфа т (0,008695 моль/кг) $\text{Na}_2\text{HPO}_4 +$ KH_2PO_4	Натрий тетраборат (0,01 моль/кг) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \times$ $\times 10\text{H}_2\text{O}$	Натрий гидрокарбонат (0,025 моль/кг) + натрий карбонат (0,025 моль/кг) $\text{NaHCO}_3 +$ $+ \text{Na}_2\text{CO}_3$	Кальция гидроксид (насыщенный при + 20 °С) $\text{Ca}(\text{OH})_2$
5	1,67	-	3,840	3,998	6,951	7,500	9,395	10,245	13,21
10	1,67	-	3,820	3,997	6,923	7,472	9,332	10,179	13,00
15	1,67	-	3,802	3,998	6,900	7,448	9,276	10,118	12,81
20	1,68	-	3,788	4,001	6,881	7,429	9,225	10,062	12,63
25	1,68	3,557	3,776	4,005	6,865	7,413	9,180	10,012	12,45
30	1,68	3,552	3,776	4,011	6,853	7,400	9,139	9,966	12,29
35	-	3,549	3,759	4,018	6,844	7,389	9,102	9,926	-
37	1,69	3,548	3,756	4,022	6,841	7,386	9,088	9,910	12,07
40	1,69	3,547	3,754	4,027	6,838	7,380	9,068	9,889	11,98
50	1,71	3,549	3,749	4,050	6,833	7,367	9,011	9,828	11,71
60	-	3,560	-	4,080	6,836	-	8,962	-	-

Таблица 2.7 - Значения рН эталонных буферных растворов для рабочего метода измерения рН при помощи стеклянных электродов

Температура , °К	Раствор № 1	Раствор № 2	Раствор № 3	Раствор № 4	Раствор № 5	Раствор № 6	Раствор № 7	Раствор № 8	Раствор № 9
278,15	-**	-**	-**	4,00	6,94	7,09	9,39	10,21	13,16
283,15	-**	1,64	-**	4,00	6,91	7,06	9,33	10,15	12,97
288,15	-**	1,64	-**	4,00	6,89	7,04	9,28	10,10	12,78
293,15	1,47	1,64	-**	4,00	6,87	7,02	9,23	10,05	12,60
298,15	1,48	1,65	3,56	4,01	6,86	7,00	9,18	10,00	12,43
303,15	1,48	1,65	3,55	4,01	6,84	6,99	9,14	9,95	12,27
308,15	1,49	1,65	3,54	4,02	6,83	6,98	9,09	9,89	12,05
310,15	1,49	1,65	3,54	4,03	6,82	6,97	9,07	9,87	11,96
313,15	1,50	1,65	3,54	4,05	6,81	6,97	9,01	9,80	11,68

* - Рекомендуемые значения неопределенности рН $U(pH) \leq 0,02$ ($k=2$) при $T=298,15$ К.

** - данные значения невозможно получить из-за выпадения осадка в виде кристаллов из буферного раствора.

2.3 Пересмотр документа МОЗМ R54 «Шкала рН водных растворов»

Необходимость пересмотра рекомендации МОЗМ Р 54 связана с тем, что требования многих областей науки и отраслей промышленности вызвали появление новых, существенно более точных и надежных средств измерений для определения водородного показателя (рН) водных растворов. При определении рН первичным методом необходимо учитывать факторы, влияющие на правильность полученных значений. К таким факторам относятся – чистота исходных веществ, влияние диффузионных потенциалов, а также влияние окислительно-восстановительных процессов на электродах в измерительной ячейке.

С учетом этих факторов, в пересматриваемой рекомендации точность значений рН для буферных растворов формирующих шкалу, будет повышена до третьего знака после запятой.

Работа по пересмотру данной международной рекомендации, была начата в 1995 году, профессором Сейфером Л. А. из ФГУП «ВНИИФТРИ». В 1996 году на 10-й конференции МОЗМ готовая и получившая при голосовании большинство голосов новая редакция Р 54 «Шкала рН водных растворов» (проект 82) по просьбе IUPAC была приостановлена, для внесения дополнений, в связи с «новыми инициативами».

В частном письме, г-жа Петра Питцер (РТВ, Германия), сообщила, что комиссия V5 IUPAC создала рабочую группу по рН-метрии, которая должна обсудить данную проблему на 39-ой Генеральной Ассамблее IUPAC 23-28 августа 1997 г. в Женеве. По сведениям, полученным от профессора Сандры Рондинини (Миланский университет, Италия) цитата – *«В этой группе преобладают сторонники профессора Ковингтона и они будут пытаться взять за основу новой рекомендации Британский Стандарт BS 1647:1984, включающий в себя синглстандартную шкалу рН»*. В переписке Сейфера А.Л. было отмечено, что

ожидаются протесты национальных метрологических центров ряда стран цитата - *«Дело идет к тому, что если МОЗМ попытается вновь следовать за профессором Ковингтоном, то национальные метрологические центры США, Германии, Венгрии, Австралии и пр. будут реализовывать, несмотря на рекомендации IUPAC, в своих национальных стандартах шкалу рН по мультистандартному принципу».*

Ожидалось, что деятельность рабочей группы продлится 2,5 - 3 года, а окончательное решение по выбору варианта шкалы рН будет принято не раньше, чем через 5 - лет. Поэтому, на то время, было принято решение временно использовать разработанную во ФГУП «ВНИИФТРИ» и уже обсужденную новую версию редакции Р 54.

После смены руководства МОЗМ, в 2013 году во ФГУП «ВНИИФТРИ», работы по пересмотру рекомендации МОЗМ Р 54 «Шкала рН водных растворов» [75], были возобновлены.

В первой редакции проекта новой рекомендации, основанном на Российском стандарте - ГОСТ 8.134-98 «Государственная система обеспечения единства измерений. Шкала рН водных растворов», по аналогии с рекомендацией Международного Союза Теоретической и Прикладной Химии (ИЮПАК) [68], были представлены две группы значений шкалы – первичная (квазитермодинамическая) и практическая. Первичную шкалу образуют значения шести хорошо изученных буферных растворов с малым значением диффузионного потенциала. Первичные значения рН используются для определения значений рН в практической группе точек шкалы, но без учета влияния диффузионного потенциала и жидкостной связи в электрохимической ячейке, что соответствует встречающимся в большинстве случаев на практике ситуациям.

В качестве практической шкалы рН были использованы значения водородного показателя подтвержденные многолетним опытом выпуска стандарт-титров и буферных растворов в Российской Федерации.

Следует отметить, что при рассмотрении участниками подкомитета SC 3 МОЗМ по рН-метрии первой редакции документа рекомендации 54 «Шкала рН водных растворов» (далее – Р54) возникло много замечаний по поводу представленных значений практической шкалы рН, так как в национальных стандартах разных стран большинство новых практических значений рН не согласуется со значениями международных стандартов [299, 300, 309, 394]. Поэтому для устранения путаницы в значениях практической шкалы в Российской Федерации, было принято решение сначала закрепить первичную шкалу в Государственном стандарте [74], с экспериментальным подтверждением представленных значений (таблица 2.6 значения рН 3,557, 4,005, 6,865, 7,413, 9,180, 10,012 при T=25 °C).

В документе исключены значения рН при температурах выше 50 °C, так как на практике и при проведении международных сличений, измерения водородного показателя проводятся при этой температуре и ниже.

В настоящее время доработанный проект рекомендации Р 54 находится в статусе «2CD» (рисунок 2.11), и одобрен подкомитетом МОЗМ «ТС 17/SC 3 рН-metry».



Рисунок 2.11 – Скриншот сайта МОЗМ технического комитета «ТС 17/SC 3» по пересмотру рекомендации Р 54

Для устранения несоответствия в первичной и практической шкалах рН Российской Федерации, было принято решение разделить ГОСТ 8.134-98 на два независимых документа, поэтому на сегодняшний день на территории Российской Федерации, действует уже пересмотренный ГОСТ 8.134-2014 «Государственная система обеспечения единства измерений. Метод измерений рН на основе ячеек Харнеда» [74], который описывает первичный метод определения рН и содержит первичную шкалу. Вторым стандартом (ГОСТ 8.XXX-202X «ГСИ. Рекомендуемые опорные значения буферных растворов рН»), с практической шкалой рН будет полезен обычному пользователю, занимающемуся рутинными измерениями рН, включая измерения с использованием стеклянного электрода, с точки зрения выбора значений рН при проведении операций по настройке, градуировки и калибровки рН-метров.

В заключении следует сказать, что все проводимые работы по гармонизации и пересмотру документов в области рН-метрии, безусловно, повлияют на качество выполнения измерений водородного показателя и развитие метрологического обеспечения не только в России и странах ближнего зарубежья, но и во всем мире.

2.4 Исследование влияния изотопного состава воды на водородный показатель буферных растворов¹³

Неотъемлемой частью эксплуатации пароэнергетических, тепловых и опреснительных установок, является непрерывный контроль качества воды по величине рН в рабочих средах [135-137]. Особое место занимает качество воды в ядерных энергетических установках.

В настоящее время в мире все более широкое распространение получают тяжеловодные реакторы, где в качестве теплоносителя и замедлителя нейтронов используется тяжелая вода. В большинстве случаев, контроль загрязненности

¹³ Материалы данного раздела опубликованы в работах [395, 396].

теплоносителя выполняют с использованием обыкновенных рН-метров и стеклянных измерительных электродов. В процессе эксплуатации тяжеловодных реакторов происходит изменение изотопного состава теплоносителя, поэтому необходимо контролировать водородный показатель в изотопных смесях протий-дейтерий-тритий.

Авторами [85] было подтверждено, что при использовании в качестве растворителя для приготовления буферных растворов тяжелой воды с концентрацией $X_{D_2O} = 99,5 \%$ происходит смещение величины водородного показателя от исходного рН на минус 0,40 в сильноокислых средах, и на плюс 0,40 в сильнощелочных. Позднее, в работах авторов [397], были проведены аналогичные исследования с более высокой концентрацией тяжелой воды $X_{D_2O} = 99,9 \%$, тенденция к смещению водородного показателя оказалась аналогичной, однако величины смещения оказались немного выше, для сильноокислых сред эта величина составила минус 0,42, а для сильнощелочных составила плюс 0,42. Небольшое увеличение величины смещения водородного показателя, по нашему мнению, связано с увеличением концентрации тяжелой воды в проводимых исследованиях. Обзор литературных данных показал, что данный вопрос мало изучен, поэтому целью работы являлось изучение влияния изотопного состава растворителя буферного раствора на водородный показатель, что впоследствии позволит определить коэффициент необходимый для корректировки действительного значения величины рН.

Первый этап работ был направлен на подтверждение смещения действительной величины рН при использовании в качестве растворителя для приготовления буферных растворов воды с измененным изотопным составом по дейтерию.

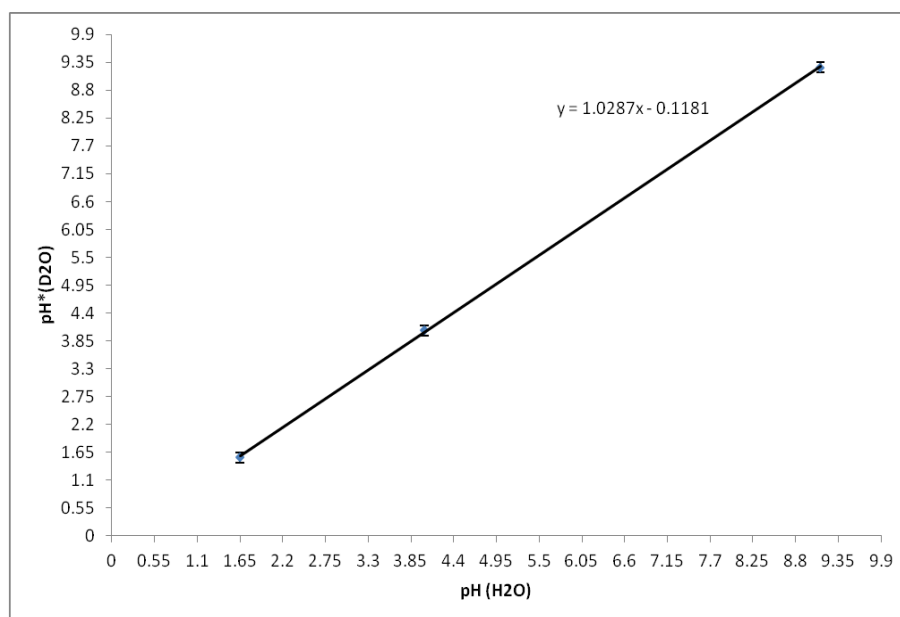
В качестве контрольных точек были выбраны значения буферных растворов 1,65, 4,01, 9,18. Состав и масса навески буферных растворов приведены в таблице 1.2. (см. подраздел 1.2.3).

В данных экспериментах, в качестве растворителя для буферных растворов была использована предварительно очищенная вода с содержанием дейтерия

$X_D=47,22$ %. Измерения проводились с использованием рН-метра при помощи стеклянного электрода с погрешностью $\pm 0,01$ рН.

Эксперименты проводили по следующей методике: перед началом эксперимента проводилась калибровка рН-метра в комплексе с измерительным электродом по 5 калибровочным точкам согласно его руководству по эксплуатации. После этого, с помощью весового метода, приготавливали буферные растворы со значением 1,65, 4,01, 9,18 на воде с природным изотопным составом и воде содержащей дейтерий. Для определения величины водородного показателя использовали аликвоты буферных растворов объемом 50 см^3 . Измерения проводили во флаконах, изготовленных из инертного материала, с целью исключения влияния дополнительных примесей. Измерительный электрод помещали в отверстие крышки флакона, причем диаметр электрода и отверстия были подобраны так, чтобы исключить контакт буферного раствора с внешней средой для предотвращения растворения углекислого газа и искажении величины водородного показателя. Эксперименты проводили при комнатной температуре, которая контролировалась термометром с погрешностью $\pm 0,01$ °С. Воспроизведение полученных данных проводили по аналогичной методике и в аналогичных условиях.

Полученные результаты экспериментов представлены на рисунке 2.12.



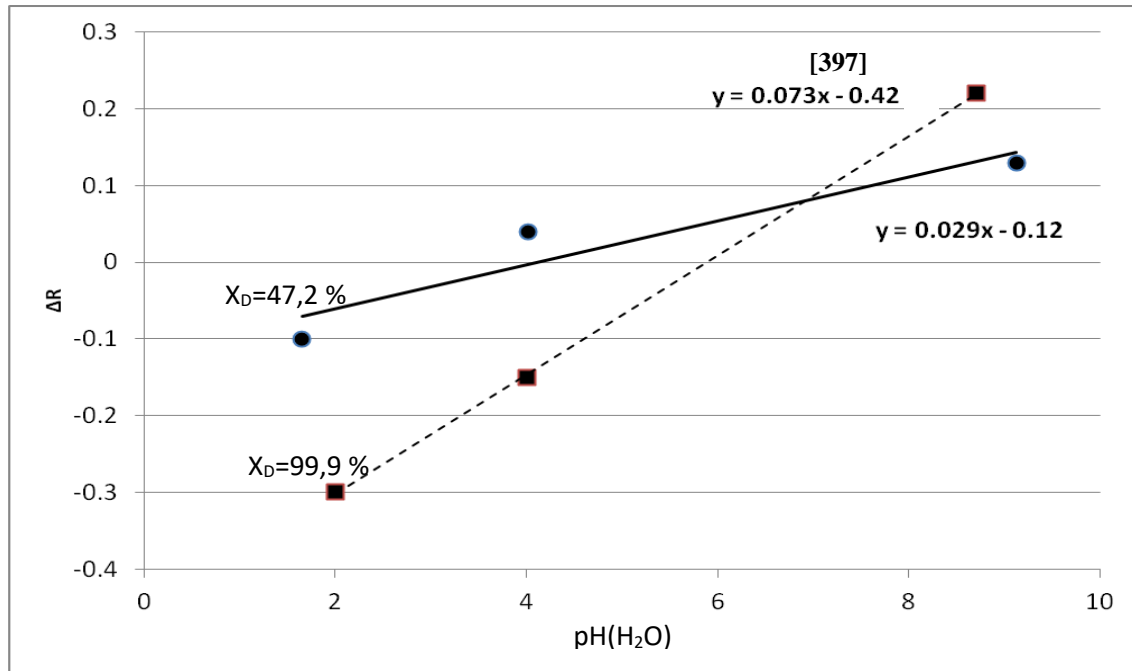
рН*(D₂O) – величина водородного показателя при использовании воды с $X_D=47,22$ %;

рН(H₂O) – величина водородного показателя при использовании воды с природным изотопным составом.

Рисунок 2.12 - Зависимость смещения величины водородного показателя при использовании в качестве растворителя тяжелой воды

Из представленных данных видно, что при использовании в качестве растворителя воды с дейтерием наблюдается смещение величины водородного показателя рН на $0,12 \pm 0,01$ рН.

Представляет интерес сравнить полученные нами данные с данными авторов [397]. Данное сравнение представлено на рисунке 2.13.



$$\Delta R = \text{pH}^*(\text{D}_2\text{O}) - \text{pH}(\text{H}_2\text{O})$$

Рисунок 2.13 - Сравнение величин смещения водородного показателя при использовании растворителя с различной концентрацией дейтерия

При сравнении полученной величины смещения рН с данными авторов [397] оказывается, что полученные данные различаются в 3,5 раза. По нашему мнению, основная причина расхождения результатов связана с концентрационной зависимостью водородного показателя поскольку, в работе авторов [397] была использована вода с содержанием дейтерия $X_D=99,9$ %, а в наших экспериментах использовалась вода с $X_D=47,2$ %. Также следует иметь в виду, что при приготовлении буферных растворов происходит небольшое разбавление тяжелой воды водой содержащейся в используемых солях.

Второй этап работ был направлен на воспроизведение полученных данных. Для этого были проведены аналогичные эксперименты при тех же условиях. В

результате проведенных экспериментов было получено смещение величины водородного показателя pH $0,12 \pm 0,01$ pH , что говорит о хорошей воспроизводимости проведенных экспериментов.

Что касается планов на будущее, то в настоящее время планируются эксперименты в более широком диапазоне значений концентрации дейтерия, а также в изотопных системах протий - тритий, протий – дейтерий - тритий.

С практической точки зрения проведенная работа позволит оценить значения отклонений водородного показателя в растворителях с измененным изотопным составом по водороду, в частности содержащих тритий, что в дальнейшем позволит производить буферные растворы для калибровки оборудования таким образом, чтобы получать действительные значения pH при анализе сред с измененным изотопным составом по водороду. Следует отметить, что полученные результаты будут полезны, при проведении работ по совершенствованию Государственного первичного эталона показателей pX активностей ионов в водных растворах ГЭТ 171-2011, где по предварительным данным, будет реализована шкала активности ионов дейтерия. Работы запланированы на 2023 год.

2.5 Автоматизация сбора первичных данных на ГПЭ pH . Разработка программы $pHox$ 1.0

Основой для получения адекватных и высокоточных результатов при определении водородного показателя является максимальное количество регистрируемых точек во времени. Ранее регистрация данных проводилась визуальным методом с записью величины ЭДС в журнал регистрации первичных данных ученым-хранителем и его помощником. Как показала практика, такой метод регистрации данных очень трудоемок и недостаточно точный, так как реальную картину изменения ЭДС невозможно было отобразить графически в режиме реального времени. В рамках настоящей работы было разработано ПО

pHlox ver. 1.0 (см. рисунки 2.14 и 2.15), для автоматической регистрации данных, которое способно записывать до 5000 точек в секунду. Программа разработана на языке программирования Java8.0.



Рисунок 2.14 – Интерфейс основного меню компьютерной программы pHlox 1.0

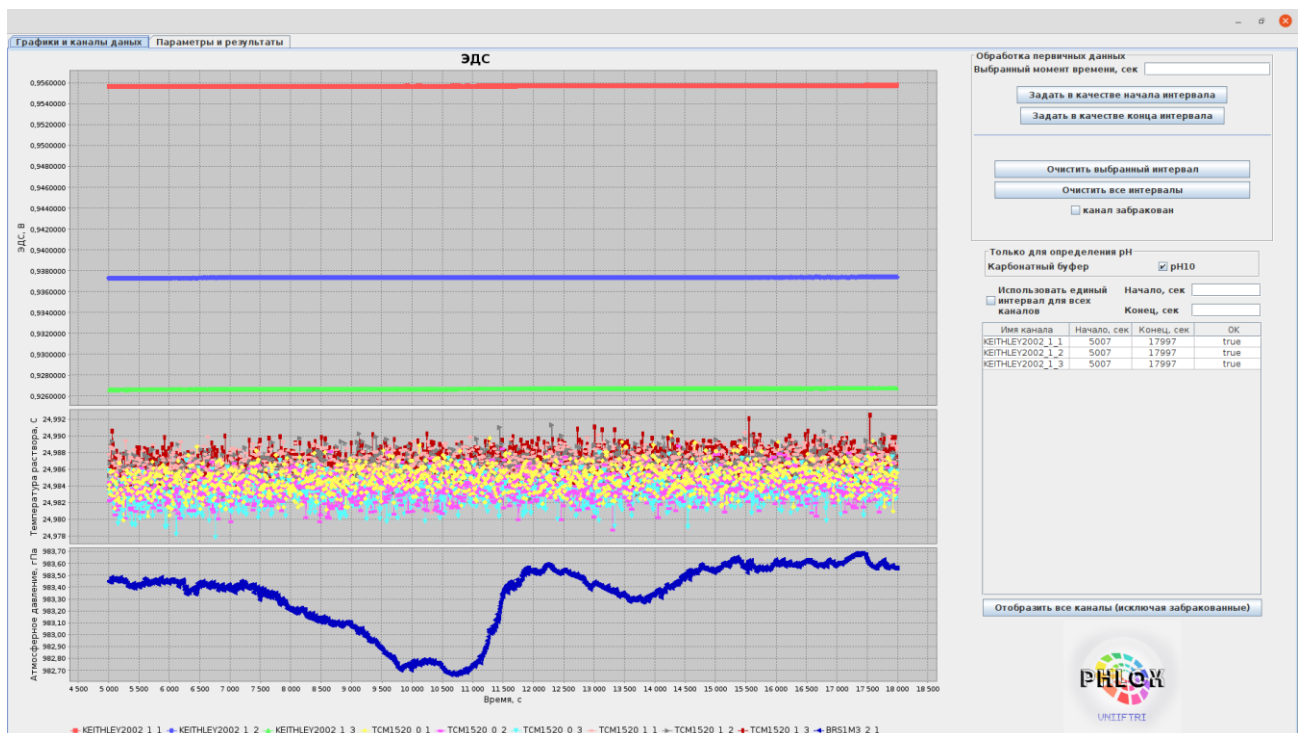


Рисунок 2.15 – Регистрация значений ЭДС, температуры и давления при помощи программы pHlox 1.0

Программа предназначена для регистрации значений температуры в термостате и окружающей среды, атмосферного давления, электродных потенциалов электрохимических ячеек без переноса, используемых в составе Государственного первичного эталона показателя рН активности ионов в водных растворах, для расчета функции кислотности и значений водородного показателя. Программа обеспечивает выполнение следующих функций:

- регистрацию (запись) значений электродных потенциалов электрохимических ячеек без переноса (В);
- регистрацию (запись) температуры жидкости в термостате (К или °С);
- регистрацию (запись) температуры окружающей среды (К или °С);
- регистрацию (запись) атмосферного давления (мм. рт. ст. или ГПа);
- расчет стандартного потенциала хлорсеребряного электрода (В);
- расчет функции кислотности при различной концентрации хлорид-ионов;
- расчет функции кислотности при нулевой концентрации хлорид-ионов;
- расчет водородного показателя рН;
- расчет неопределенности по типу А;
- расчет неопределенности по типу В;
- расчет суммарной неопределенности (при коэффициенте охвата $k = 2$).

Заданная пользователем конфигурация измерений отображается на экране в режиме реального времени (см. рисунок 2.15). Полученные результаты выводятся на экран в виде зависимости функции кислотности от концентрации хлорид-иона, что позволяет рассчитать значение водородного показателя.

Использование программы позволило значительно упростить эксплуатацию эталона и повысить точность измерений водородного показателя, за счет большего количества регистрируемых значений. Апробация программы была проведена при проведении сличений АРМР.QM-K18.2016 «Key Comparison on pH Measurement of Carbonate Buffer».

Программа рНюх 1.0 в 2021 году была зарегистрирована в Федеральной службе по интеллектуальной собственности под номером RU 2021681535.

2.6 Выводы по главе 2

1. В данной главе описан принцип работы ГПЭ рН ГЭТ 54-2011.
2. Подтверждена стабильность метрологических характеристик во всем диапазоне шкалы рН.
3. На основе проведенных исследований разработаны и пересмотрены следующие нормативные документы и стандарты:
 - OIML R 54 «pH SCALE for AQUEOUS SOLUTIONS»;
 - ГОСТ Р 8.857-2013 «рН-метры. Методика поверки»;
 - ГОСТ 8.120-2014 «Государственная поверочная схема для средств измерений рН»;
 - ГОСТ 8.134-2014 «Метод измерения рН на основе ячеек Харнеда.»;
 - ГОСТ Р 8.856-2013 «Электроды стеклянные для определения ионов водорода в водных растворах. Методика поверки»;
 - ГОСТ 8.639-2014 «ГСИ. Электроды для определения окислительно-восстановительного потенциала. Методика поверки».
4. Исследовано влияние изотопного состава воды на водородный показатель буферных растворов. Показано, что величина смещения при использовании тяжелой воды составляет $0,12 \pm 0,01$ рН, при содержании дейтерия $X_D=47,22$ %.
6. Разработано программное обеспечение, для автоматизации записи первичных данных, с последующим расчетом водородного показателя. Программное обеспечение было успешно апробировано при проведении сличения ССQM-K18.2016 «Key Comparison on pH Measurement of Carbonate Buffer». Программа рНох 1.0 в 2021 году была зарегистрирована в Федеральной службе по интеллектуальной собственности под номером RU 2021681535.

ГЛАВА 3 МОДЕРНИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ИЗМЕРИТЕЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В СОСТАВЕ ГПЭ рН¹⁴

Данная глава посвящена разработке усовершенствованной технологии изготовления хлорсеребряных и водородных электродов для использования в составе Государственного первичного эталона показателя активности ионов водорода в водных растворах. Также в главе рассмотрены результаты исследований по модернизации системы подачи водорода в ячейки Харнеда.

3.1 Хлорсеребряные электроды

К отдельным типам электродов, применяющихся в рН-метрии, относят электроды сравнения. Электроды сравнения представляют собой электроды второго рода, в которых достижимо термодинамическое равновесие по аниону. При этом значение потенциала электрода сравнения является постоянным (стандартизированным), поскольку значение ЭДС электродов сравнения измеряют мультиметром при стандартных условиях в электрической цепи, включающей водородный электрод, у которого потенциал равен нулю. Материал электрода сравнения должен обладать хорошей электрической проводимостью и приближаться к идеально неполяризуемому состоянию. Существуют каломельные и хлорсеребряные электроды сравнения. Принципиальная разница в конструкции этих электродов состоит лишь в наличии разнородных металлов. В составе Государственного первичного эталона рН применяются хлорсеребряные электроды, потенциал которых постоянно контролируется и поддерживается на постоянном уровне. Электроды состоят из стеклянного корпуса с припаянной

¹⁴ Материалы данного раздела опубликованы в работах [398-407].

внутри платиновой проволокой, закрученной в спираль на нижнем конце. На платиновую спираль наносят слой серебра с последующим его преобразованием в хлорид серебра.

Согласно методике [68] наивысшую воспроизводимость и устойчивость стандартной разности потенциалов хлорсеребряного электрода обеспечивает ячейка Харнеда, в которой присутствует добавка хлорида натрия (NaCl) с точно известной концентрацией. Хлорсеребряные электроды хранятся в 0,005 М растворе соляной кислоты, в темном месте.

Для определения уровня национальных эталонов по рН-метрии и экспериментальной оценке неопределенности, в 2013 году под эгидой Международного бюро мер и весов (далее - МБМВ) были проведены международные ключевые сличения эталонов рН ССQM-K99 результаты которых представлены на рисунке 3.1.

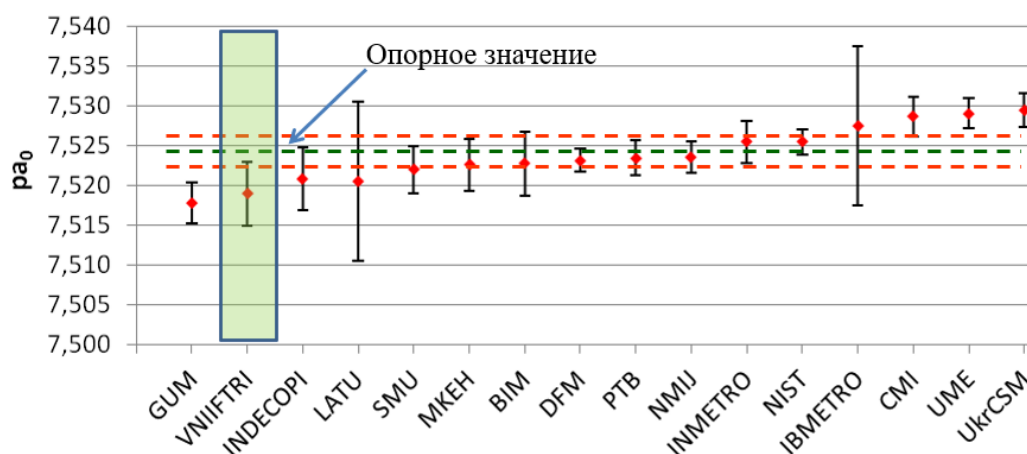


Рисунок 3.1 - Результаты определения функции кислотности (p_{a0}) при температуре $T=25$ °С, сличение ССQM-K99

В сличениях приняли участие метрологические институты более 15 стран. Участникам предлагалось измерить в ячейках Харнеда значения водородного показателя фосфатного буферного раствора со значением $pH \sim 7,5$. В ходе измерений при $T=25$ °С было получено значение функции кислотности p_{a0} , равное $7,5190 \pm 0,004$, при этом ключевое опорное значение (KCRV) составило $7,5246 \pm 0,0018$.

Следует отметить, что полученные данные подтверждают метрологические характеристики Государственного первичного эталона

показателя pH активности ионов водорода в водных растворах, однако полученное значение суммарной неопределенности находится на границе выхода за допустимый интервал, заявленный в паспорте эталона ($U(k=2) = 0,004$). Кроме того, полученное значение неопределенности измерений функции кислотности p_{a0} оказалось на нижней границе интервала ключевого опорного значения. Неопределенность рассчитывается с учетом следующих факторов: погрешность при определении температуры, стабильность напряжения, молярная концентрация соляной кислоты и хлорида натрия, коэффициент активности хлорид-иона, парциальное давление пропускаемого через ячейку водорода.

Для объяснения высокого значения неопределенности было сделано предположение о том, что использованные в сличении хлорсеребряные электроды находятся на грани выработки своего ресурса. Для подтверждения данного предположения была проведена серия экспериментов по определению разности потенциалов между электродами, принимавшими участие в сличениях. Результаты экспериментов представлены на рисунках 3.2 и 3.3.

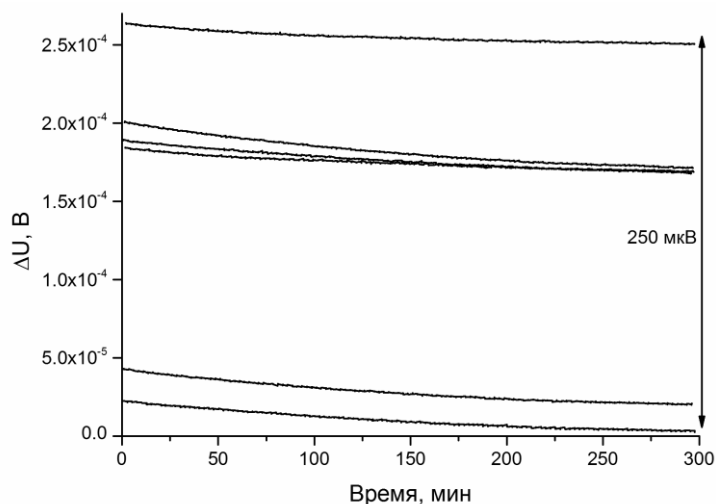


Рисунок 3.2 - Зависимость разности потенциалов хлорсеребряных электродов от времени (0,01 моль/кг раствор NaCl, T=25 °C)

Как видно из представленных данных, наибольшая разность потенциалов между электродами составляет 250 мкВ, что недопустимо. На основании анализа научных публикаций [24, 74] это значение должно

находиться в диапазоне от 30 до 100 мкВ. Другим подтверждением плохого состояния хлорсеребряных электродов является большое время выхода электродов на рабочий режим. Эксперименты показали, что для достижения разности потенциалов между водородным и хлорсеребряным электродами в 10 мкВ необходимо затратить 5 часов (см. рисунок 3.3).

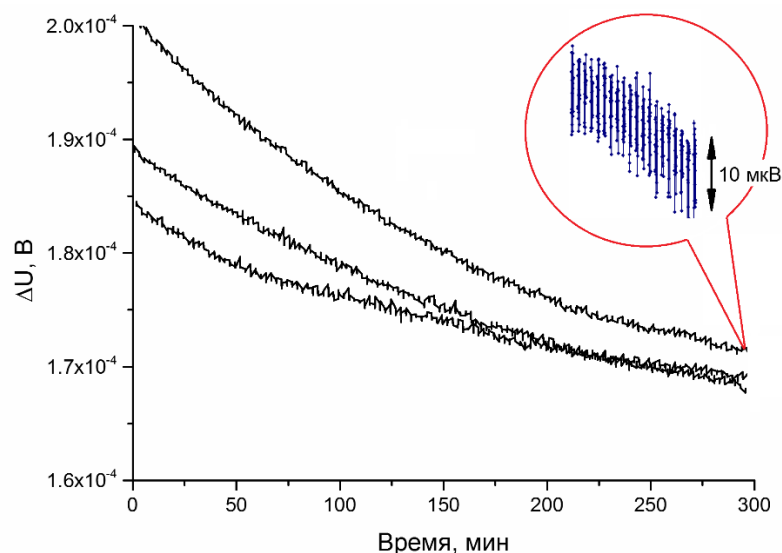


Рисунок 3.3 - Зависимость разности потенциалов трех отдельных хлорсеребряных электродов от времени (0,01 моль/кг раствор NaCl, T=25 °C)

На основании проведенных экспериментов было установлено, что хлорсеребряные электроды находятся на пределе выработки рабочего ресурса, поэтому следующие работы были направлены на изготовление новых хлорсеребряных электродов.

Существует много методов и технологий изготовления хлорсеребряных электродов, описанных в литературных источниках [24, 74, 408-410], однако не все они подходят для изготовления прецизионных электродов, в силу своих технологических особенностей.

На первом этапе была использована методика изготовления хлорсеребряных электродов предложенная в ГОСТ 8.134-2014 «ГСИ. Метод измерений pH на основе ячеек Харнеда» [74]. Изготовленные по этой методике электроды показали разность потенциалов ($\Delta ЭДС$), достигающую 575 мкВ, что является неудовлетворительным результатом и поэтому потребовалось исследовать и доработать метод изготовления хлорсеребряных электродов.

3.1.1 Совершенствование метода изготовления хлорсеребряных электродов

Для изготовления новых хлорсеребряных электродов за основу была взята методика, предложенная известным американским ученым Гилбертом Ньютоном Льюисом [411], описанная в литературном источнике [24]. Данная методика была значительно усовершенствована с учетом требований к минимизации разности потенциалов измерительных электродов. В предложенной методике была увеличена масса наносимого активного слоя и время хлорирования электрода. Также возросла сила тока при хлорировании и время обжига электрода в муфельной печи.

Первый вариант предлагаемого в настоящей работе метода изготовления хлорсеребряных электродов заключался в следующем: на начальном этапе синтезируется окись серебра с последующим процессом ее «состаривания» в течение 4-5 недель. Согласно методике [24] для изготовления пасты оксида серебра (Ag_2O) растворяют 338 г азотнокислого серебра (AgNO_3) в 3 л деионизированной воды (H_2O) и 80 г гидроокиси натрия (NaOH) в 400 мл деионизированной воды. Раствор щелочи по каплям добавляется к перемешиваемому раствору нитрата серебра. В конце осаждения добиваются небольшого избытка серебра. Осадок оксида серебра 40 раз промывается деионизированной водой. Для этого используется мерный цилиндр с притертой пробкой, в котором окись серебра перемешивается с водой. Такое большое количество циклов промывки было необходимо для удаления следов щелочи, отсутствие которых контролировалось постоянством значений электропроводности смываемого раствора. После этого, осадок оксида серебра отфильтровывается и переносится в стеклянный бюкс с крышкой на 4÷5 недель.

На протяжении времени «состаривания» контролируется влажность пасты, и при необходимости следует ее увлажнить небольшим количеством деионизированной воды.

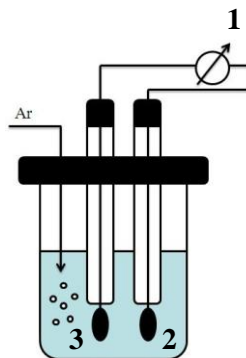
Далее полученная паста шпателем наносится на заготовку электрода, которая представляет собой стеклянный цилиндр с впаянной в него платиновой

проволокой, скрученной на конце в спираль. Перед этим проводили удаление возможных загрязнений с поверхности платины в концентрированной азотной кислоте при её температуре кипения ($T_{\text{кип}}=82,6\text{ }^{\circ}\text{C}$). Для нанесения пасты используется «намазной» метод, как относительно простой и хорошо зарекомендовавший себя в работе [24]. Электрод покрывается тонким слоем серебра, избегая образования толстой «рубашки» для предотвращения трещин на поверхности электрода. Паста наносится до достижения массы серебра равного $m(\text{Ag})=150\div 200$ мг, и контролируется путем взвешивания электродов на прецизионных аналитических весах. После электроды помещаются в муфельную печь, где окись серебра восстанавливается до металла термическим разложением при температуре $T=450\text{ }^{\circ}\text{C}$ на протяжении 15 минут (см. рисунок 3.4).



Рисунок 3.4 – Процесс обжига хлорсеребряных электродов в муфельной печи

Затем давали заготовке остыть в течение 3 часов. На заключительном этапе изготовления внешний слой серебра подвергается электрохимическому хлорированию в 1 М растворе соляной кислоты (HCl) в течение 3 - 45 минут при силе тока $I=10$ мА. В результате электролиза в хлорид переходит 15÷20 % серебра. Заключительным этапом процесса был отбор изготовленных электродов путем их сравнения относительно друг друга. Для этого использовалась установка, схема которой представлена на рисунке 3.5.



1 – мультиметр; 2 – реперный электрод; 3 – ХС электрод.

Рисунок 3.5 - Установка для определения разности потенциалов хлорсеребряных электродов относительно реперного электрода

Методика отбора состояла в следующем: выбирается один реперный электрод, потенциал которого принимается за нулевое значение, и относительно него проводятся измерения потенциалов других электродов. Измерения проводятся в растворе хлорида натрия NaCl с концентрацией $m=0,01$ моль/кг при температуре $T=25$ °С и постоянном пропускании инертного газа через раствор для удаления следов кислорода. Критерием отбора электродов является разность потенциалов между ними, которая должна составить не более 30 мкВ [74]. Электроды, потенциалы которых отличаются больше, чем на 30 мкВ, отбраковываются.

После процедуры сравнения электроды промываются и помещаются в 0,005 М раствор соляной кислоты для постоянного хранения.

В первой серии эксперимента было изготовлено 8 электродов по методике, описанной выше. Результаты экспериментов по отбору хлорсеребряных электродов представлены на рисунке 3.6.

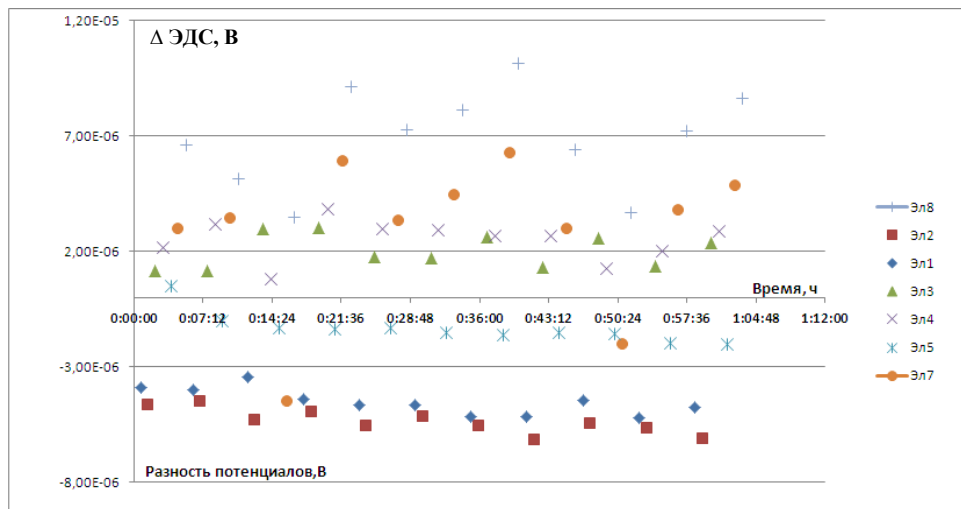


Рисунок 3.6 - Зависимость разности потенциалов хлорсеребряных электродов от времени относительно 6-го электрода (0,01 моль/кг раствор NaCl, T=25°C)

Из представленных данных видно, что разность потенциалов электродов не выходит за пределы 20 мкВ, что является допустимым значением, при эксплуатации хлорсеребряных электродов в составе ГЭТ 54-2011. Однако после кратковременной эксплуатации изготовленных хлорсеребряных электродов была отмечена неудовлетворительная механическая прочность нанесенного активного слоя электрода, в связи с чем возникла необходимость в доработке и уточнении предложенного метода изготовления хлорсеребряных электродов. Основными параметрами, которые подверглись дополнительным исследованиям стали: время обжига электрода в муфельной печи, масса наносимого слоя, время и сила тока, при котором проходит хлорирование электрода.

Следует обратить внимание, что изготовление электродов требует многократного нанесения пасты окиси серебра. Это связано с тем, что при нанесении в тонких слоях лучше протекают процессы адгезии нового слоя к поверхности и равномерного химического превращения окиси в серебро, которое сопровождается сначала испарением воды из пасты, а затем выделением кислорода. Исходя из этого, было принято решение об исследовании метрологических характеристик хлорсеребряных электродов, изготовление которых потребует различной массы нанесенных слоев пасты. Были изготовлены электроды при различном времени обжига в диапазоне от 15 до 75 минут, с нанесением массы слоя пасты в диапазоне от 100 до 300 мг, после чего были

проведены эксперименты на установке для отбора (рисунок 3.5). В качестве примера, на рисунке 3.7 приведены результаты измерений разности потенциалов электродов для массы слоя пасты в 150 мг и времени обжига 15 минут. Как видно из представленных данных, разность потенциалов электродов составляет > 30 мкВ, что является недопустимым критерием при эксплуатации хлорсеребряных электродов [74].

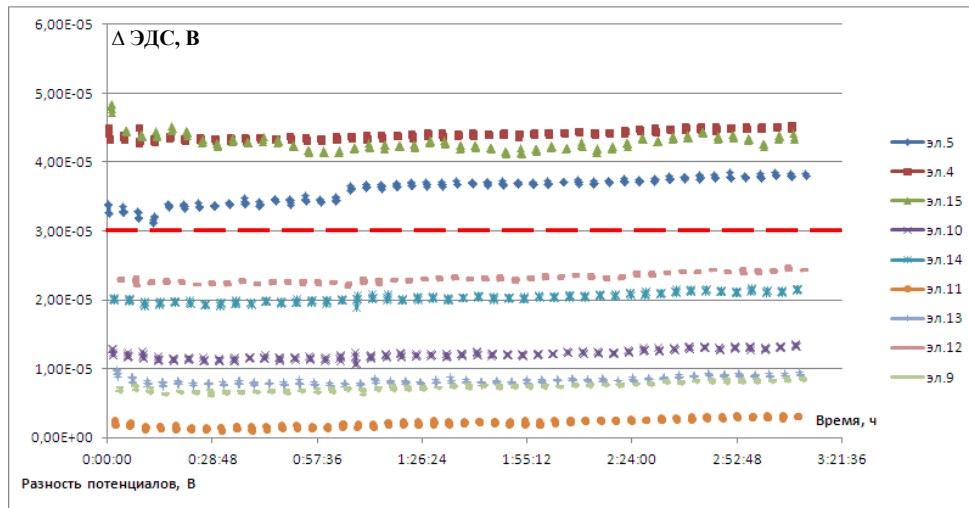


Рисунок 3.7 - Зависимость разности потенциалов хлорсеребряных электродов от времени относительно 16-го электрода (0,01 моль/кг раствор NaCl, T=25°C)

На рисунке 3.8 приведены суммарные результаты экспериментов по определению массы слоя и времени обжига электродов.

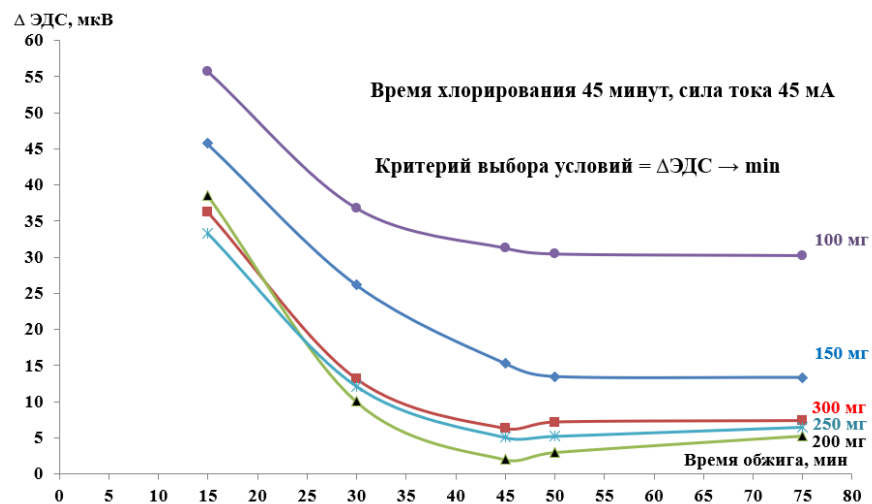


Рисунок 3.8 - Зависимость разности потенциалов хлорсеребряных электродов от времени обжига и массы слоя

Из представленных данных видно, что при массе слоя в 200 мг и времени обжига 45 мин разница значений ЭДС между электродами минимальна, что является приемлемыми условиями для изготовления хлорсеребряных электродов.

После стадии обжига электродов с массой слоя 200 мг были проведены эксперименты по определению времени хлорирования и силы тока. Критерием выбора времени хлорирования и силы тока была минимальная разница в ЭДС между электродами.

Результаты проведенных экспериментов приведены на рисунке 3.9.

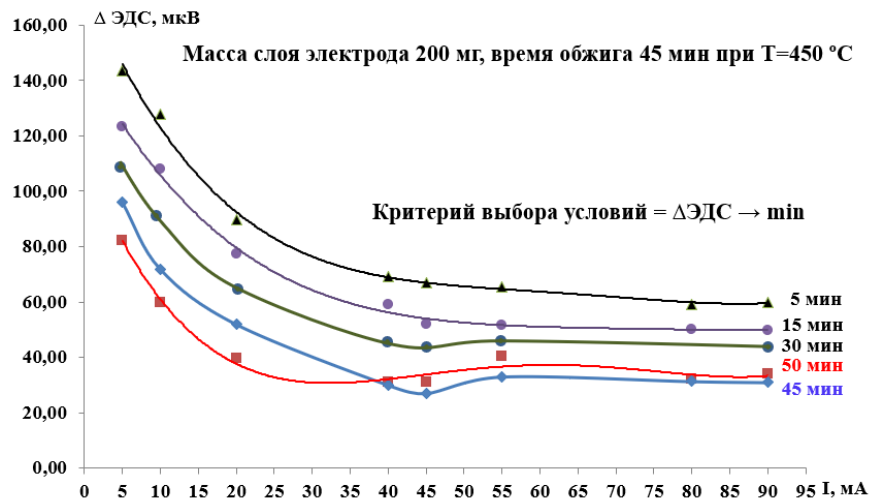


Рисунок 3.9 - Зависимость разности потенциалов хлорсеребряных электродов от времени хлорирования и силы тока

Как видно из представленных данных, оптимальное время хлорирования составляет 45 минут, при силе тока 45мА.

Для подтверждения параметров нового метода изготовления хлорсеребряных электродов дальнейшая работа была направлена на определение стандартных потенциалов изготовленных электродов по доработанной методике и подтверждение их временной стабильности. Целью данных экспериментов являлся отбор хлорсеребряных электродов для постоянного применения в составе Государственного первичного эталона рН ГЭТ 54-2011. Стандартные потенциалы электродов были измерены три раза в течение трех месяцев. Результаты измерений представлены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Результаты измерений стандартных потенциалов для электродов 6, 7, 8, 9, 10 при $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$, потоке водорода равным 10 мл/мин, $m_{(\text{HCl})}\sim 0,01$ моль/кг

Номер электрода	E^0_1 , мВ	E^0_2 , мВ	E^0_3 , мВ	Максимальное отклонение, мВ	Требование [74]
6	222,211	222,225	222,220	0,014	0,030
7	222,204	222,224	222,218	0,020	
8	222,222	222,226	222,229	0,007	
9	222,231	222,227	222,238	0,011	
10	222,228	222,238	222,231	0,010	

Результаты показали, что максимальное отклонение измеренного потенциала каждого электрода не превышает 30 мкВ, что является приемлемым условием для применения электродов в составе ГЭТ 54-2011 согласно [74].

На рисунке 3.10 приведено сравнение метрологических характеристик хлорсеребряных электродов, изготовленных по методике представленной в ГОСТ 8.134-2014 (электроды 1÷5) и усовершенствованной методике (электроды 6÷10).

Изготовленные электроды показали удовлетворительные результаты с разницей ЭДС не более 30 мкВ, что соответствует уровню метрологических характеристик хлорсеребряных электродов, которые могут быть использованы в составе Государственного первичного эталона рН. При анализе полученных результатов оказалось, что разность потенциалов между электродами сократилась более чем в 19 раз, что позволило уменьшить время выхода эталона рН на стационарное состояние в 15 раз и снизить неопределенность измерений рН по типу В на 16 %.

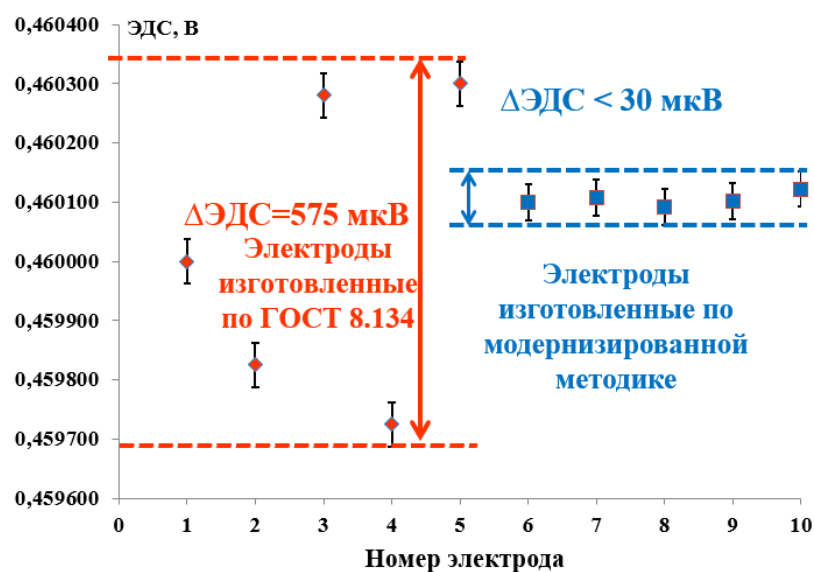


Рисунок 3.10 – Сравнение методик изготовления хлорсеребряных электродов

Заключительным этапом работы стала положительная апробация изготовленных хлорсеребряных электродов в международных ключевых сличениях АРМР.QM-K91. На рисунке 3.11 представлены результаты сличений по определению величины рН фталатного буфера при $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

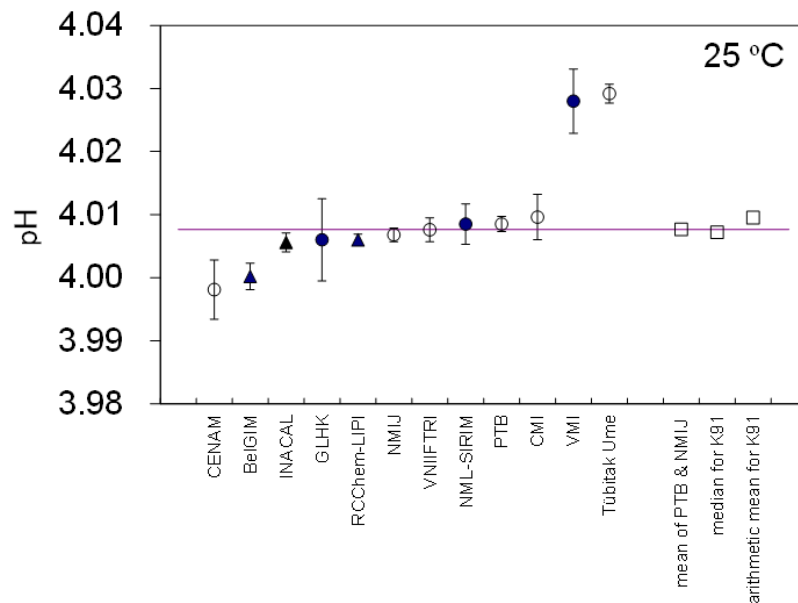


Рисунок 3.11 – Результаты определения водородного показателя фталатного буферного раствора при температуре $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$, сличение АРМР.QM-K91 [412]

Для сравнения, на рисунке 3.1 представлены результаты сличений ССQM-K99 по определению величины рН фосфатного буфера, прошедших в 2013 году с использованием «старых» электродов.

Из представленных данных видно, что при использовании в сличениях АРМР.QM-K91 новых хлорсеребряных электродов удалось достигнуть более высокой точности при определении величины водородного показателя рН и уменьшить суммарную неопределенность за счет сокращения разности потенциалов вновь изготовленных хлорсеребряных электродов. Полученные результаты по снижению стандартной неопределенности впоследствии были подтверждены для всех точек рН, в диапазоне от 1 до 12, путем проверки стабильности метрологических характеристик эталона в ходе его применения для передачи значений рН рабочим эталонам рН 1 разряда.

3.2 Водородные электроды

Понятие определения водородного электрода и метод его изготовления были описаны в разделе 2.1. Следует отметить, что в состав Государственного первичного эталона входят водородные электроды, которые перед проведением измерений необходимо покрывать платиновой чернью для увеличения рабочей поверхности электрода. Так как, платиновая чернь очень чувствительна к примесям и из-за развитой поверхности хорошо адсорбирует различные вещества, особенно при работе с растворами, содержащими следы серы и мышьяка, то перед каждым измерением необходимо снимать и наносить платиновую чернь, что делает процесс измерения рН на первичном эталоне дорогостоящим. Поэтому, появилась необходимость в исследовании путей уменьшения количества платиновой черни на поверхности электрода, без ухудшения метрологических характеристик и стандартного потенциала водородного электрода.

3.2.1 Модернизация методики изготовления водородных электродов.

Изучение влияния количества нанесенной платиновой черни на метрологические характеристики водородных электродов¹⁵

Основной задачей исследования была оптимизация условий применения водородного электрода, а именно подбор необходимых условий их изготовления: время подачи тока и использование разных типов источников постоянного тока.

Образцы для экспериментов были взяты из партии фосфатного буферного раствора рН=7,00 (номера бутылей № 7, 9, 11, 18), приготовленного ранее, для проверки и уточнения значений шкалы рН и подтверждения метрологической стабильности эталонных буферных растворов (раздел 2.1).

¹⁵ Материалы данного раздела были получены совместно при выполнении Выпускной квалификационной работы бакалавра Д.А. Веньгиной (научный руководитель к.т.н. С.В. Прокунин)

Для подтверждения временной стабильности приготовленной партии буферного раствора были взяты, хлорсеребряные электроды с номерами № 1, 3, 4.

Результаты определения стандартного потенциала хлорсеребряных электродов № 1, 3, 4 представлены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Результаты экспериментов по определению потенциалов хлорсеребряных электродов при $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$

Номер электрода	E^0 , В	Максимальное отклонение, В
1	0,221788	0,000046
3	0,222033	0,000048
4	0,221882	0,000044

Как видно из таблицы значения потенциалов находятся на уровне $\sim 0,222\text{ В}$, что является приемлемым для использования хлорсеребряных электродов в дальнейших экспериментах.

Далее была проведена оценка метрологической стабильности приготовленных ранее буферных растворов, срок хранения которых составляет 1 год. Для этого было проведено 4 последовательных эксперимента с интервалом в 1 месяц, данные экспериментов приведены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 Результаты проверки стабильности буферного раствора при $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$

Дата	№ бутылки	Значение $p\text{a}^0$	Расширенная неопределенность $U(k=2)$	Значение pH
Февраль 2018	3	7,1137	0,0060	7,0002
Март 2018	5	7,1136	0,0062	7,0001
Апрель 2018	16	7,1136	0,0061	7,0001
Май 2018	20	7,1137	0,0062	7,0002
Июнь 2018	14	7,1138	0,0060	7,0003
Август 2018	2	7,1140	0,0063	7,0005
Сентябрь 2018	17	7,1138	0,0061	7,0003

Как видно из представленных данных за весь период измерений существенных расхождений относительно исходного значения $p\text{a}^0$, измеренного в феврале обнаружено не было (более $\pm 0,003\text{ pH}$).

Следует отметить, что полученные величины водородного показателя, хорошо согласуются со значениями, приведенными в таблице 2.4. Графически, сравнение приведено на диаграмме 3.12.

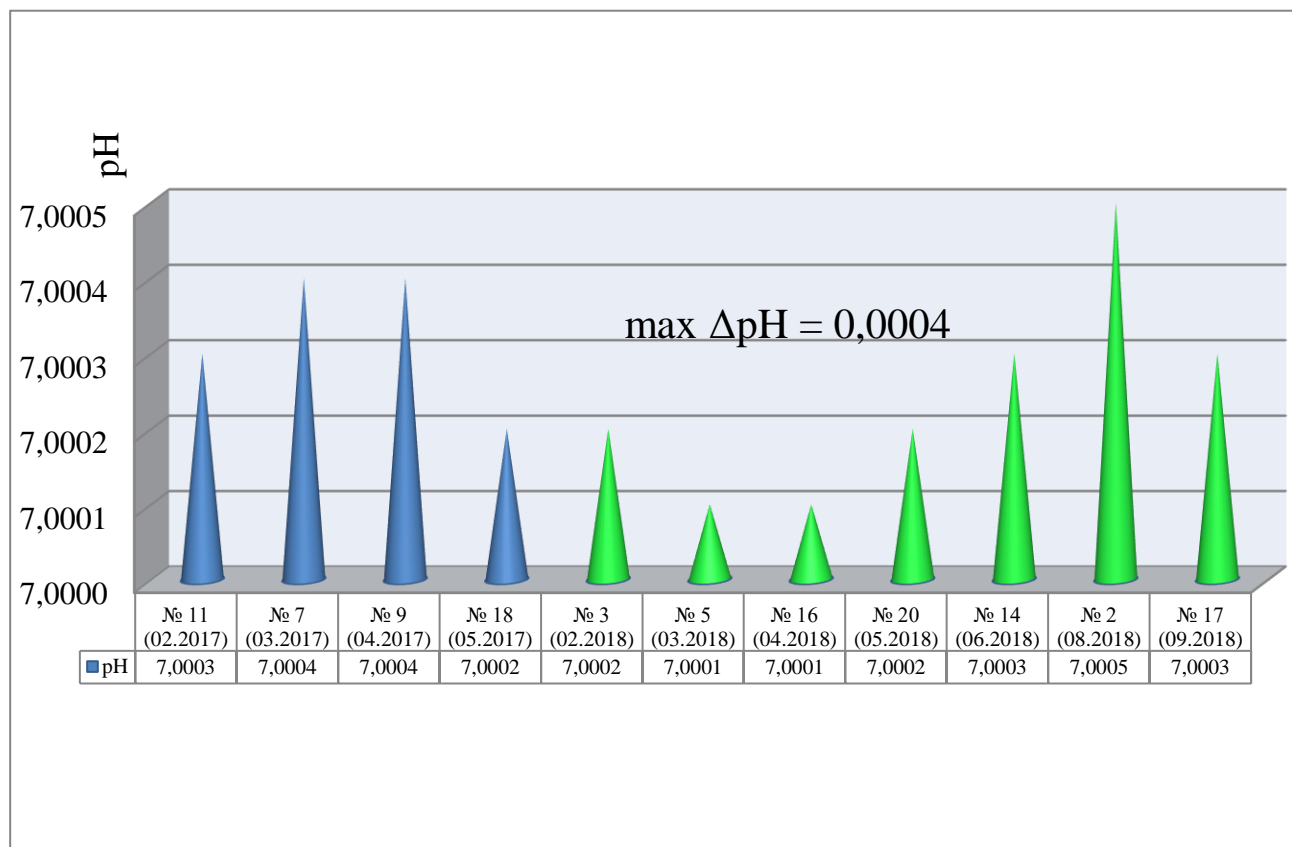


Рисунок 3.12 - Проверка метрологической стабильности фосфатного буферного раствора

Максимальная разница величины рН изготовленной в 2017 году партии за год составила всего лишь $\Delta pH = \pm 0,0004$, что является очень хорошим показателем, если учесть, что погрешность определения рН по паспорту первичного эталона ГЭТ 54-2011 составляет $\pm 0,0017$ при $k=1$.

Этот факт подтверждает временную метрологическую стабильность изготовленного ранее фосфатного буферного раствора, который использовали в последующих экспериментах.

3.2.2 Результаты экспериментов по определению разности потенциалов в фосфатном буферном растворе с использованием водородных электродов с различной массой нанесенной платиновой черни

После проверки фосфатного буферного раствора были проведены эксперименты по определению разности потенциалов с использованием

водородных электродов с различной массой платиновой черни. Количество платины, нанесенной в течение разного времени, было рассчитано по закону Фарадея и определено экспериментально с помощью высокоточных микровесов, относящихся к 1-му классу точности. Для нанесения платиновой черни на электроды использовали установку, представленную в главе 2, на рисунке 2.6.

Методика проведения экспериментов и приготовления электролита для платинирования изложена в разделе 2.1.

В приготовленный платиновый электролит помещаются два электрода, изготовленных из гладкой платины. К одному из них присоединяется минусовая клемма «-», а к другому электроду плюсовая клемма «+» от блока питания. Платинирование проводится при силе постоянного тока в 45 мА. Время платинирования составляет от 1 до 12 минут, с шагом, равным 1 минуте. Значения времени нанесения были выбраны исходя из литературных данных [74], согласно которым, время составляет 9 минут, при такой же силе тока. Время платинирования измеряется по таймеру с погрешностью в 5 мс. По истечении необходимого времени блок питания выключается с помощью кнопки «выкл.» и покрытый платиновой чернью электрод вынимается из раствора электролита. Качество нанесенного покрытия определяется визуально, при помощи увеличительного стекла. Затем полученные электроды осторожно промываются дистиллированной водой для предотвращения повреждения нанесенной платиновой черни. Для хранения электроды помещаются в емкость с деионизированной водой.

Результаты расчетов и экспериментальных данных представлены в таблице 3.4.

Таблица 3.4 - Масса платиновой черни, нанесенной на электрод в зависимости от времени

τ , МИН	1	2	3	4	5	6
$m_{\text{теор}}$, Г	0,004578	0,008712	0,013069	0,017426	0,021783	0,026139
$m_{\text{эксп}}$, Г	0,004373	0,008569	0,012942	0,017311	0,021680	0,026049
τ , МИН	7	8	9	10	11	12
$m_{\text{теор}}$, Г	0,030500	0,034860	0,039208	0,043570	0,047930	0,052278
$m_{\text{эксп}}$, Г	0,030400	0,034750	0,039107	0,043430	0,047750	0,052077

Как видно из представленных данных, зависимость массы осажденной платины от времени достаточно выражена и составляет 0,004356 г в минуту. При анализе экспериментальных данных оказалось, что количество нанесенной на электрод платины $m_{\text{эксп.}}$ немного меньше теоретически рассчитанного значения $m_{\text{теор.}}$. По нашему мнению, это связано с наличием электродной поляризации, которая приводит к потере тока и влияет на выход по току ($\eta \neq 100\%$). Однако, если взять во внимание, что разница в массе появляется лишь в 4 знаке после запятой, то влиянием электронной поляризации можно пренебречь.

В предварительных экспериментах, с целью экономии ресурсов хлорсеребряных электродов, в качестве электрода сравнения использовали электрод с нанесенной палладиевой чернью, по стандартной методике, изложенной в пункте 2.1. Эксперименты проводили на установке, представленной на рисунке 2.8. при температуре $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Результаты приведены на рисунке 3.13.

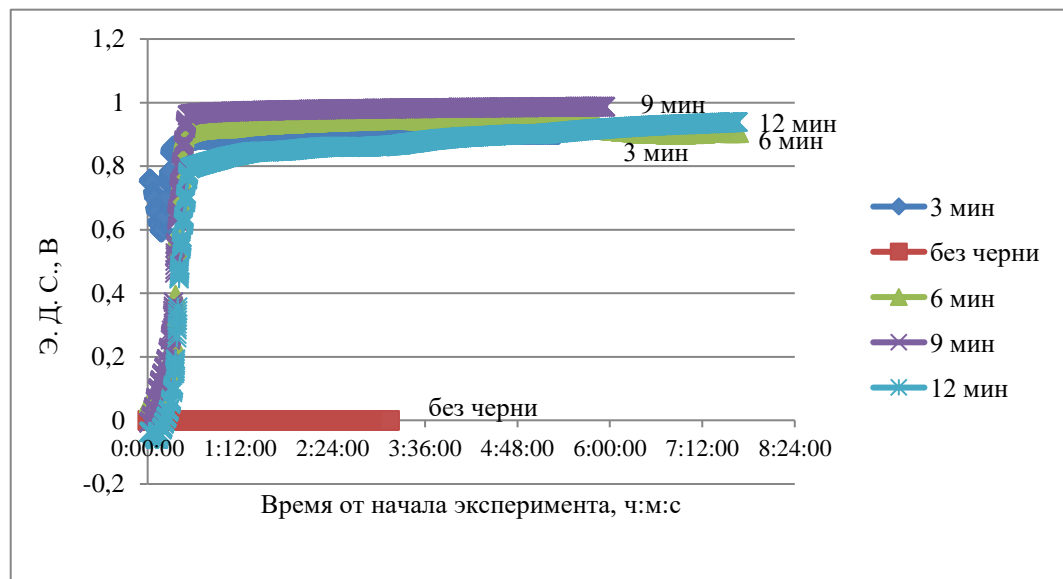


Рисунок 3.13 - Результаты экспериментов электродов, покрытых платиновой чернью с электродом сравнения, покрытым палладиевой чернью

Как видно из рисунка ни у одной пары электродов, не произошло достижения стационарного состояния в виде стабилизации разности потенциалов. Скорее всего, это связано с тем, что палладированный электрод обладает свойством хорошо адсорбировать растворенный водород, который находится в буферном растворе. Транспорт водорода осуществляется посредством диффузии

и электропереноса. Скорость насыщения водородом палладированного электрода на порядок меньше, чем скорость насыщения водородного электрода, поэтому на графике наблюдается медленное выравнивание градиента концентраций водорода, приводящее к возникновению «псевдостационарного» состояния, которое не дает достичь предельной разницы потенциалов между электродами.

В связи с этим, в дальнейших экспериментах, было принято решение о замене электрода сравнения с палладиевого на хлорсеребряный электрод, который не адсорбирует водород.

Следующие эксперименты были направлены на проверку необходимости нанесения платиновой черни. Для этого был проведен тестовый эксперимент с использованием электрода с гладкой платиной, без нанесения платиновой черни.

На рисунке 3.14 представлены результаты проведенного эксперимента при температуре $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

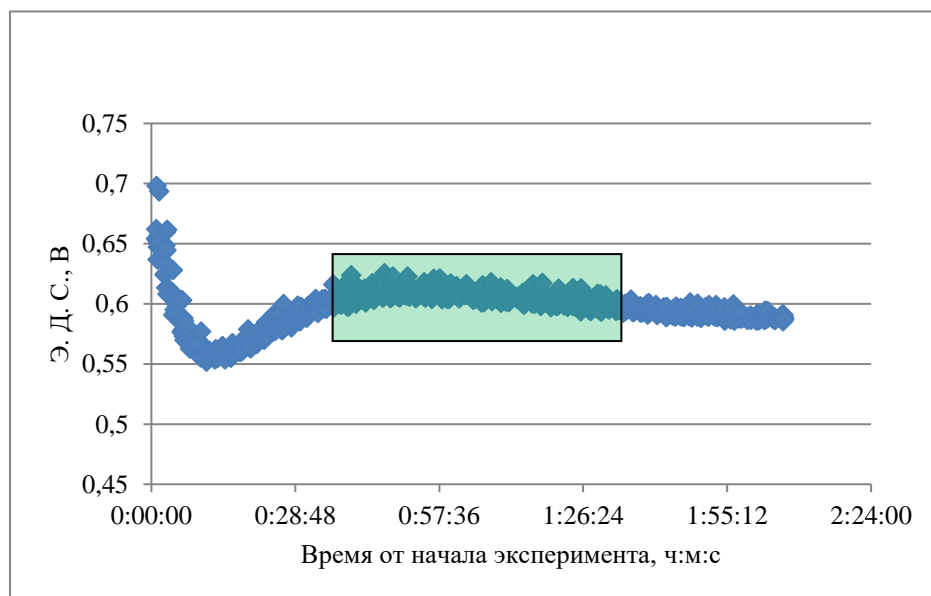


Рисунок 3.14 – Изменение потенциала электрода, не покрытого платиновой чернью

Из представленных результатов видно, что полученные значения имеют значительный разброс, поэтому за величину разности потенциалов было принято усредненное значение на временном участке от 0:28:48 до 1:26:24 ч:м:с. Разность потенциалов в системе «гладкая платина – ХЭ» составила $\Delta E_{Pt0}=0,55873442\text{ В}$. Для сравнения полученной разности потенциалов ΔE_{Pt0} были проведены

эксперименты на платинированных электродах, результаты которых представлены в таблице 3.5. Все эксперименты проводили в одинаковых условиях, при температуре $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$, с использованием одних и тех же электродов.

Таблица 3.5 - Результаты экспериментов по определению потенциала водородного электрода в зависимости от массы нанесенной платины $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$

Время платинирования, мин	Масса черни, г	Значение потенциала, В	Разность потенциалов ($\Delta\text{ЭДС}$), мкВ
0	0	0,55873442	240
1	0,004373	0,60942441	102
2	0,008569	0,64500544	87
3	0,012942	0,88913912	56
4	0,017311	0,89660154	32
5	0,021680	0,89690012	12
6	0,026049	0,89689976	7
7	0,030400	0,89695947	3
8	0,034750	0,89695928	8
9	0,039107	0,89695933	10
10	0,043430	0,89695814	12
11	0,047750	0,89695074	15
12	0,052077	0,89694176	19

Из таблицы видно, что максимальное увеличение потенциала наблюдается при времени платинирования равным 3 минутам (см. рисунок 3.15).

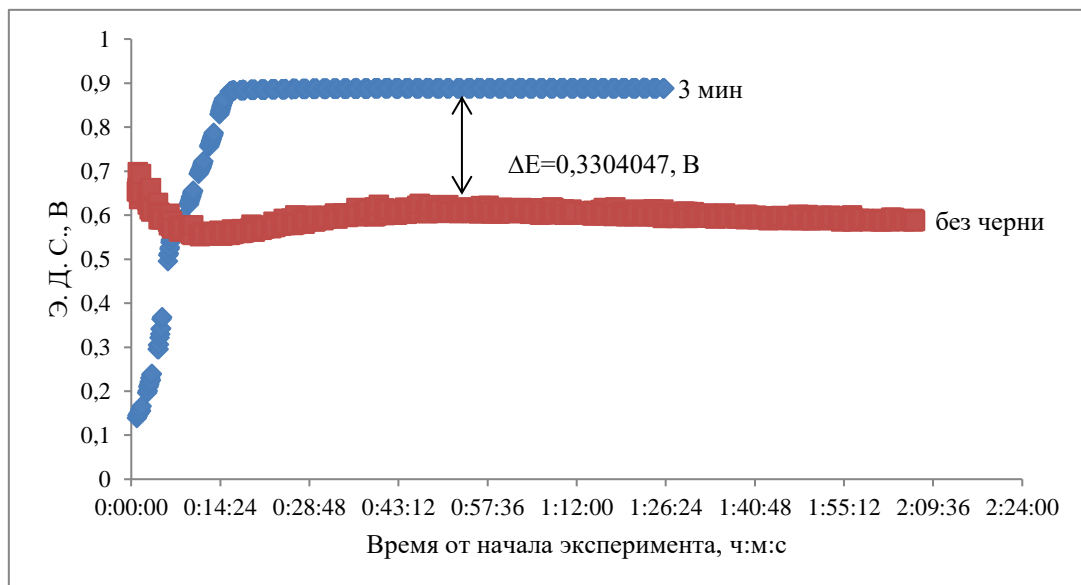


Рисунок 3.15 - Сравнение стабилизаций электрода, покрытого чернью в течение 3 минут и электрода без черни.

При увеличении времени платинирования до 6–12 минут, разница между значениями потенциалов изменяется в 4 знака, что является приемлемым критерием для водородного электрода. Минимальная разность потенциалов между электродами достигается при значении времени платинирования составляющем 7 минут (см. рисунок 3.16), что соответствует массе нанесенной платиновой черни 0,030400 г.

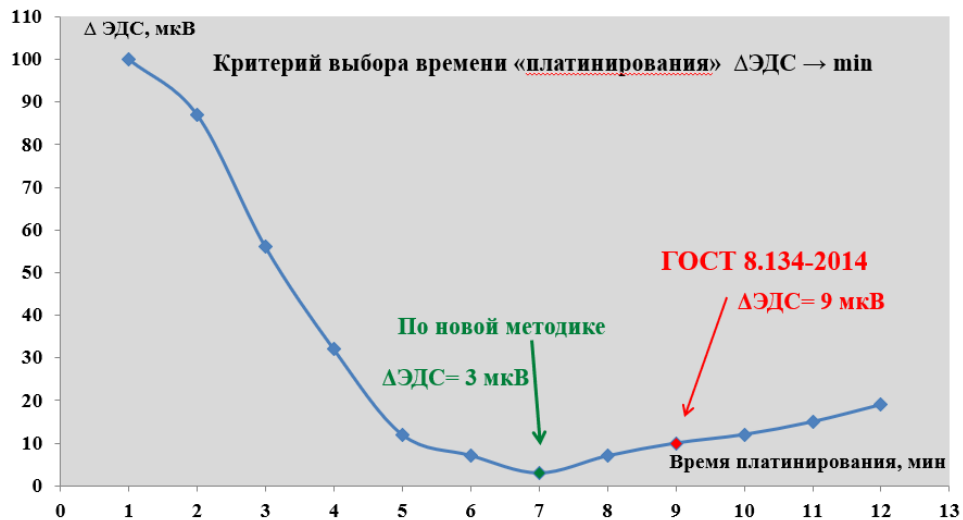


Рисунок 3.16 – Результаты экспериментов по определению минимальной разности потенциалов между измерительными электродами, в зависимости от длительности нанесения платиновой черни при $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

На основании этого, с учетом поправки на однородность слоя наносимой платиновой черни, было сделано заключение, что необходимое время платинирования водородного электрода снизилось по сравнению с методикой, представленной в ГОСТ 8.134 в 1,2 раза, и составило 7 минут. Разность потенциалов между электродами уменьшилась в 3 раза.

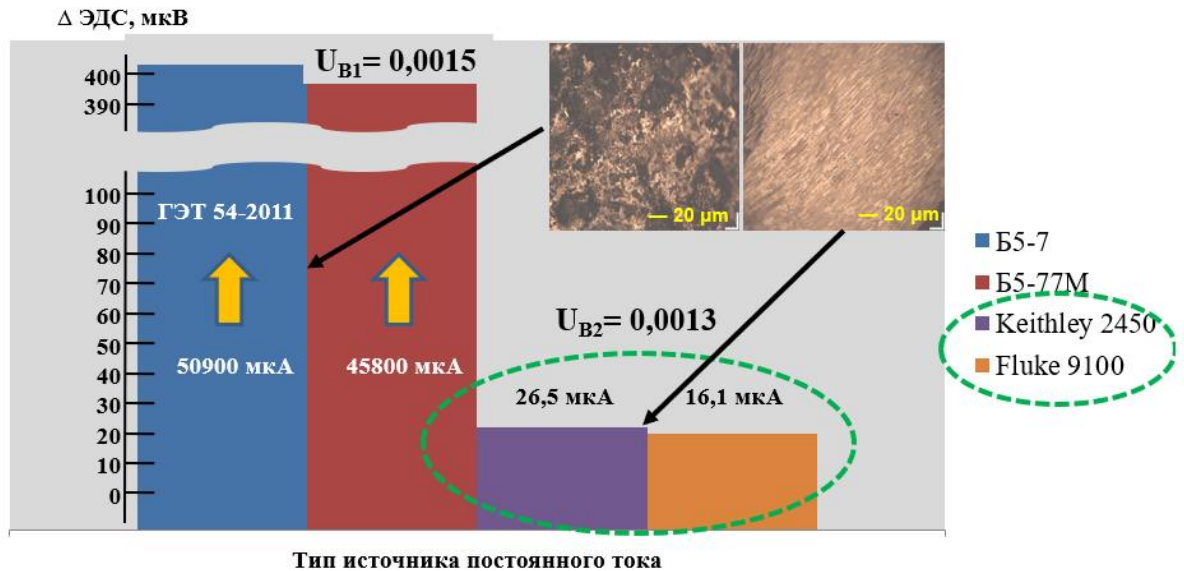
В настоящее время на действующем Государственном эталоне показателя рН активности ионов водорода в водных растворах, время платинирования составляет 9 минут [74]. В составе ГПЭ рН одновременно используются 10 водородных электродов и еще 10 находятся в резерве, если пересчитать количество платины на 1 электрод, то окажется, что уменьшение времени платинирования на 2 минуты позволит уменьшить расход платины на 140 г. в год, что позволит снизить стоимость расходуемых материалов на 250 тыс. рублей в год.

Качество покрытия электродов платиновой чернью зависит от типа используемого источника тока. На рисунке 3.17 представлены результаты экспериментов по исследованию метрологических характеристик водородных электродов в зависимости от типов используемых источников постоянного тока.

В экспериментах использовались источники постоянного тока метрологические характеристики которых представлены в таблице 3.6.

Таблица 3.6 - Сравнение метрологических характеристик используемых источников постоянного тока для нанесения платиновой черни

Рег. № в Госреестре СИ	Тип источника постоянного тока	Рабочий диапазон выходного напряжения	Номинальный ток нагрузки	Пределы допускаемой абсолютной погрешности воспроизведения силы постоянного тока
6382-77	Б5-7	30 В	3 А	50900 мкА
49785-12	Б5-77М	30 В	3 А	45800 мкА
64743-16	Keithley 2450	20 В	от 10 нА до 1 А	26,5 мкА
25985-09	Fluke 9100	от 3,2 В до 32 В	От 32 до 320 мА	16,1 мкА



U_{B_i} - неопределенность измерений pH по типу В

Рисунок 3.17 – Результаты экспериментов по определению минимальной разности потенциалов между измерительными электродами в зависимости от типа используемого источника тока при нанесении платиновой черни. $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Как видно из представленных данных использование источников с более низким значением погрешности силы тока (26,5 и 16,1 мкА) способствует снижению разности $\Delta ЭДС$, за счет более равномерного покрытия платиновой чернью поверхности электрода, что приводит к уменьшению неопределенности по типу В. Поэтому в последующих экспериментах для изготовления водородных электродов использовали источник постоянного тока Keithley 2450, который значительно дешевле Fluke 9100.

В рамках настоящей работы также был проведен анализ по изучению возможности замены платины на более дешевый металл без потери метрологических характеристик водородного электрода. На основании литературных данных [377, 381, 385-387, 390, 413] было выбрано несколько редкоземельных металлов, сравнение характеристик которых представлено в таблице 3.7.

Таблица 3.7 - Сравнение свойств металлов используемых для нанесения на гладкую платину

Металл	$Sb^{3+}+3e \leftrightarrow Sb$	$Ru^{3+}+3e \leftrightarrow Ru$	$Ir^{3+}+3e \leftrightarrow Ir$	$Pt^{3+}+2e \leftrightarrow Pt$
Стандартный электродный потенциал при $T=25$ °С, В	0,200	0,380	1,150	1,190
Диапазон рН	0-11	Нет данных	1-12	1-12
Точность определения	$\pm 0,05$	Нет данных	$\pm 0,001$	$\pm 0,001$
Стоимость за 1 грамм, руб.	1	565	3107	1747

По данным, приведенным в таблице видно, что сурьма и рутений в несколько раз дешевле платины и иридия, но следует отметить, что точность определения электродами, изготовленными на основе этих металлов изучена достаточно мало. Известно лишь, что сурьмяные электроды обладают меньшей точностью по сравнению с водородным электродом, покрытым платиновой чернью. Однако, достоинством сурьмяных электродов, является их использование для определения рН в области от 0 до 1, что нашло применение в медицинских пробах для определения кислотности желудочного сока. Если использовать в качестве нанесения иридий, который в 2 раза дороже платины, то следует

отметить, что его наносят однократно, в отличие от платиновой черни, которую необходимо наносить каждый раз перед измерениями.

В заключении следует отметить, что спустя некоторое время после проведения данных исследований, зарубежные авторы [372], провели аналогичную работу, где определили, что наиболее оптимальный слой платиновой черни образуется при силе тока равно 80 мА в течении 4 минут, что совпадает с полученными нами значениями в пересчете на одинаковую силу тока.

Еще одним важным результатом авторов [372], стало доказательство необходимости добавления небольшого количества ацетата свинца (0,01 % масс.), который служит «разрыхлителем» платиновой черни. На рисунке 3.18 представлена фотография, полученная при помощи электронного микроскопа.

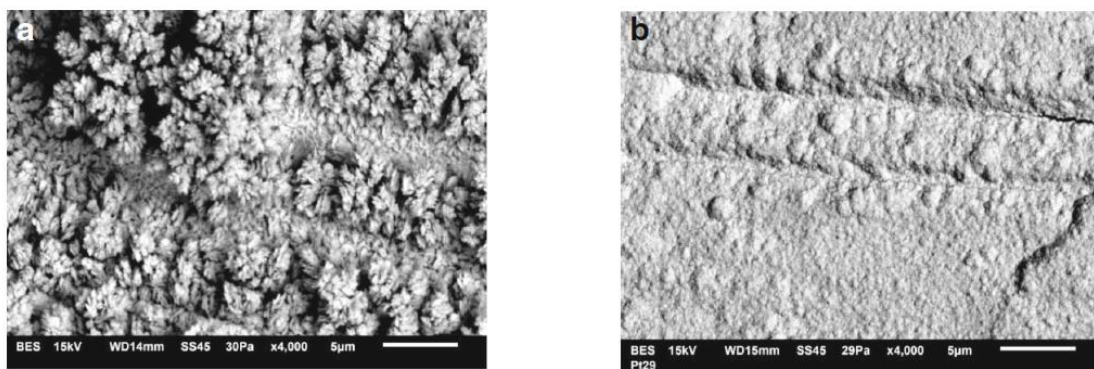


Fig. 1 a SEM picture of a platinum-coated platinum electrode (current density, 80 mA; duration, 4 min; mass fraction of lead acetate, 0.01%; $\times 4000$ magnification). b SEM picture of a platinum-coated platinum

electrode (current density, 80 mA; duration, 4 min; mass fraction of lead acetate, 0%; $\times 4000$ magnification)

Рисунок 3.18 – Фотография поверхности водородного электрода, покрытого платиновой чернью (слева с ацетатом свинца, справа без добавления) [372]

На левом изображении в электролит был добавлен ацетат свинца с концентрацией 0,01 %, а на правом ацетат свинца отсутствует.

В данной диссертационной работе, оценку влияния концентрации ацетата свинца не проводили, так как она была проведена ранее группой ученых из ФГУП «ВНИИФТРИ», методом экспериментального подбора. В результате проведенной работы оказалось, что оптимальная концентрация свинца составляет 0,005 %.

Подводя итог, следует сказать, что совершенствование метода изготовления водородных электродов позволило снизить стандартную неопределенность измерений pH по типу В на 13 %, за счет стабилизации потенциала водородного

электрода, что привело к уменьшению составляющей неопределенности, обусловленной определением разности потенциалов.

3.3 Изучение влияния потока газообразного водорода на скорость насыщения водородного электрода и времени выхода на стационарное состояние¹⁶

За время эксплуатации Государственного первичного эталона рН были зафиксированы случаи выхода метрологических характеристик за установленные границы, также были отмечены моменты долговременного выхода электродной системы «Pt–ХЭ» на стационарное состояние и «уноса» анализируемой пробы из измерительной области ячейки Харнеда. По результатам анализа причин этих отклонений, было сделано предположение, что такое поведение эталона происходит из-за нестабильного потока водорода, подаваемого в электрохимические ячейки Харнеда.

Согласно ГОСТ 8.134-2014 и научным публикациям [24], при измерениях разности потенциалов с использованием водородного электрода, для его насыщения следует подавать поток водорода равный 1÷2 пузырька в секунду. Объём пузырька зависит от диаметра выходного отверстия трубки сатуратора, через которую пропускают водород. Следует отметить, что конструкция электрохимической ячейки, в силу сложности изготовления, не обеспечивает одинаковый диаметр выходного отверстия, поэтому поток водорода при проведении измерений в нескольких ячейках одновременно, будет различаться. Скорость подачи газа регулируется при помощи игольчатого вентиля с ручным управлением, что также не обеспечивает воспроизводимости установления одинакового расхода водорода.

Для подтверждения этого предположения были проведены предварительные эксперименты по визуальному определению количества

¹⁶ Материалы данного раздела были опубликованы в работе [401].

пузырьков за 1 минуту. Для этого использовался газообразный водород, поступающий из баллона с редуктором в ячейку Харнеда и секундомер с погрешностью 5 мс. Скорость подачи водорода устанавливалась при помощи игольчатого вентиля «Ноке». Ячейка Харнеда извлекалась из термостата и закреплялась в лабораторном штативе.

В экспериментах было визуально установлено, что за 1 минуту, из сатуратора выходит от 62 до 142 пузырьков водорода. Такое большое расхождение в количестве подаваемого водорода и приводит, в некоторых случаях, к большой ошибке эксперимента и искажает действительные результаты при определении рН, что является недопустимым при эксплуатации Государственного первичного эталона рН.

В связи с этим становится актуальным определение точного количества водорода, пропускаемого через ячейку Харнеда, а также сведение к минимуму пульсаций значений потоков водорода в ячейках.



Рисунок 3.19 – Экспериментальный стенд для визуального определения расхода водорода в ячейку Харнеда

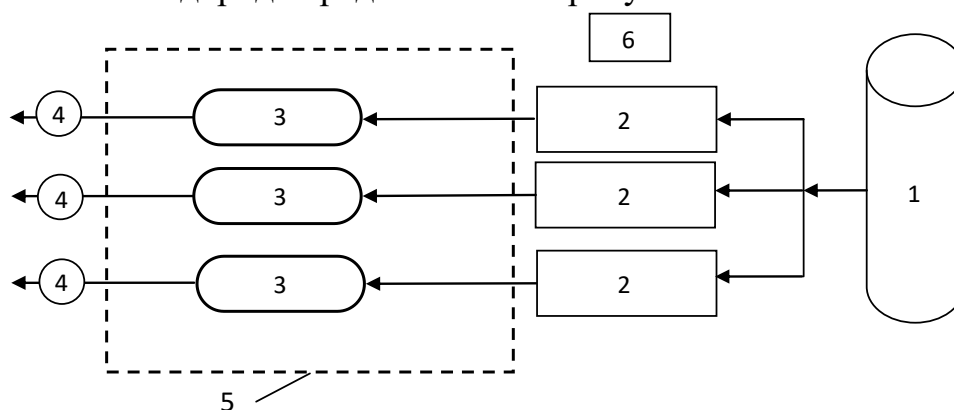
Для устранения флуктуаций газовых потоков, было модернизировано устройство для подачи газов, путем введения в состав эталона системы точного дозирования, состоящей из электронных регуляторов массового расхода газа, предназначенных для высокоточного регулирования потоков водорода в автоматическом режиме. Регуляторы состоят из теплового измерителя массового

расхода, прецизионного регулирующего клапана и ПИД регулятора на основе микропроцессора с преобразователем сигнала (см. рисунок 3.20). Диапазон дозирования водорода находится в пределах от 0,16 до 60 мл/мин.



Рисунок 3.20 – Высокоточная система подачи водорода

Принципиальная схема экспериментальной установки с использованием высокоточной системы водорода представлена на рисунке 3.21.



1 – источник водорода; 2 – регулятор расхода водорода; 3 – электрохимическая ячейка Харнеда; 4 – гидравлический затвор; 5 – жидкостной термостат; 6 – сигнализатор утечки водорода.

Рисунок 3.21 - Принципиальная схема системы точного дозирования водорода

Все измерения проводились при предварительно установленных и откалиброванных потоках водорода равных 10,36, 15,04, 20,00 мл/мин соответственно. В ячейки заливался раствор соляной кислоты с концентрацией $m_{\text{HCl}} \sim 0,01$ моль/кг. Результаты экспериментов для одной из ячеек представлены на рисунке 3.22.

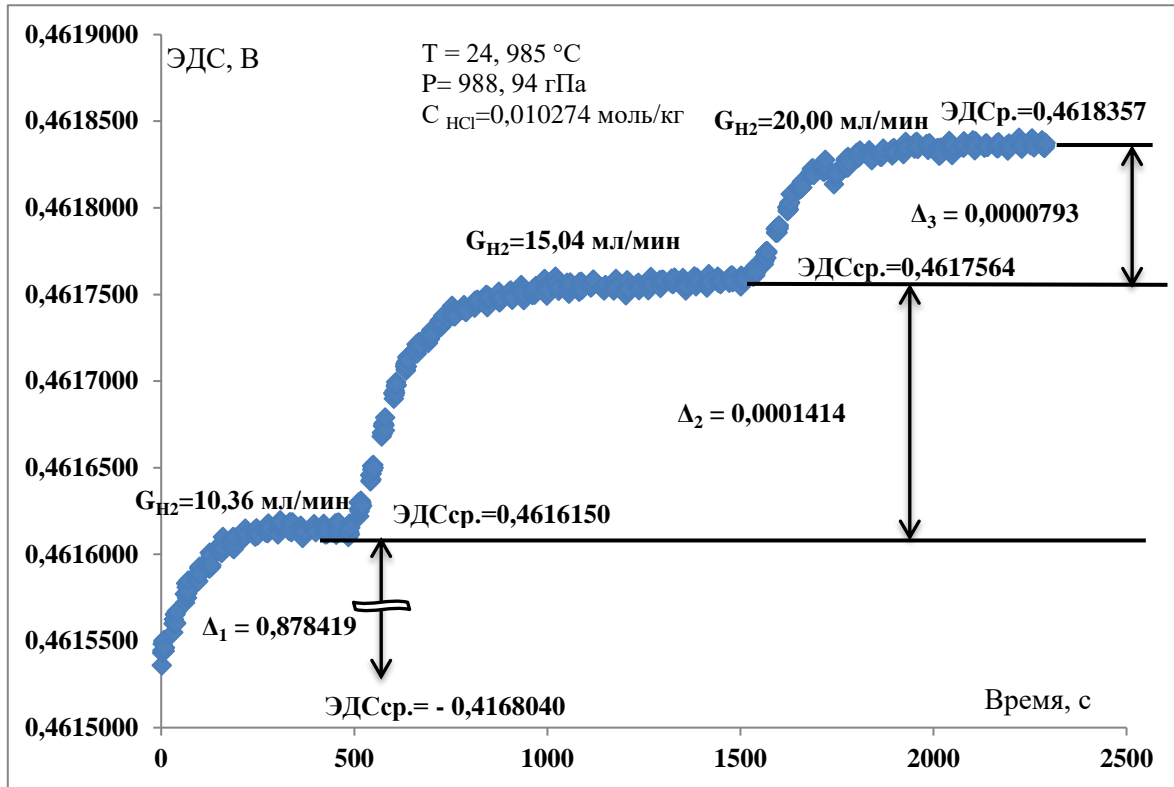


Рисунок 3.22 - Результаты экспериментов по определению эффективности насыщения водородного электрода

Как видно из представленных данных, при увеличении потока водорода, значение ЭДС возрастает, причем, резкий рост ЭДС наблюдается в начале эксперимента, при потоке водорода 10,36 мл/мин. На этом участке прирост ЭДС максимальный и составляет $\Delta = 0,878419$ В. При увеличении потока водорода до 15,04 мл/мин прирост ЭДС замедляется $\Delta = 0,0001414$ В, что свидетельствует о приближении к области полного насыщения электрода водородом. Увеличение потока водорода до 20,00 мл/мин не приводит к значительному увеличению ЭДС ($\Delta = 0,0000793$ В), и это подтверждает, что электрод полностью насыщен водородом. При потоке водорода 40÷60 мл/мин. наблюдался унос жидкости из электрохимической ячейки, что является недопустимым фактором при эксплуатации эталона.

Для проверки стабильности подачи водорода одновременно в 3 электрохимические ячейки был проведен эксперимент результаты которого представлены в таблице 3.8.

Таблица 3.8 – Результаты экспериментов по апробации высокоточной системы подачи водорода в ячейке № 1, 2, 3

Интервал изменения потока водорода, ΔG_{H_2} , мл/мин	Ячейка 1	Ячейка 2	Ячейка 3
	Разница потенциалов ЭДС, ΔE_1 , В	Разница потенциалов ЭДС, ΔE_2 , В	Разница потенциалов ЭДС, ΔE_3 , В
0 – 10,36	0,878419	0,854855	0,8575096
10,36 – 15,04	0,0001414	0,0001767	0,0001579
15,04 – 20,00	0,0000793	0,0000974	0,0000911

Как видно из данных, представленных таблице, при увеличении потока водорода наблюдается увеличение ЭДС, одновременно в 3 ячейках, причем изменение ЭДС происходит пропорционально, что свидетельствует о равномерном распределении потока водорода в ячейках.

Для определения оптимального потока водорода в ячейке была построена тройная диаграмма (рисунок 3.23) в координатах по оси «х» – скорость подачи водорода, по левой оси «у» – время необходимое для насыщения электрода, по правой оси «у» – общее количество израсходованного водорода.

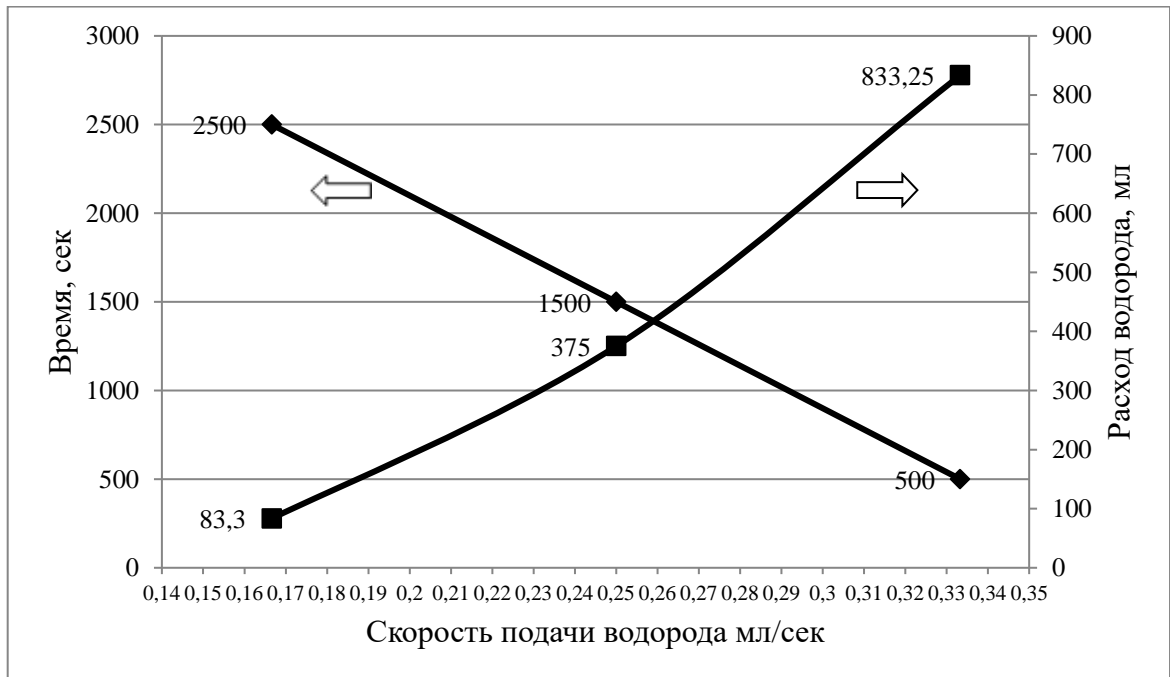


Рисунок 3.23 - Диаграмма для определения оптимального потока водорода

Критерий оптимального потока находится в точке пересечения графиков. Из диаграммы видно, что оптимальный поток водорода составляет $0,258 \div 0,260$ мл в секунду, что соответствует $15,4 \div 15,6$ мл в минуту.

Для подтверждения воспроизводимости полученных значений были проведены эксперименты в аналогичных условиях, результаты которых представлены в таблице 3.9 и на рисунке 3.24.

Таблица 3.9 - Результаты экспериментов по определению оптимального потока водорода

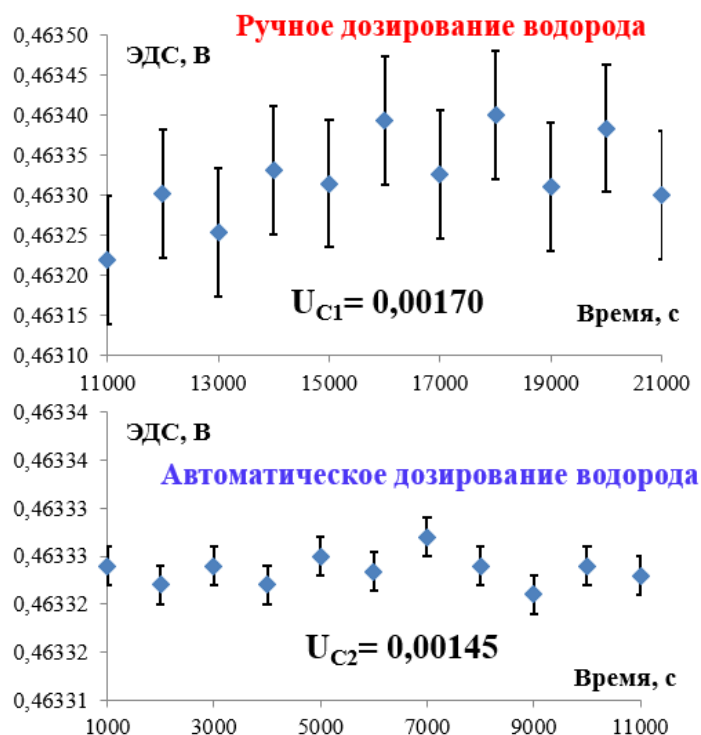
№ Эксперимента	Поток водорода, мл/мин.	ЭДС, В	Разница Δ ЭДС, В	Оптимальный поток, мл/мин.
1	0	- 0,4168033	0,878417	15,48
	10,30	0,4616142	0,0001410	
	15,04	0,4617552	0,0000787	
	20,00	0,4618339	-	
2	0	- 0,3934888	0,8548539	15,60
	10,30	0,4613651	0,0001768	
	15,04	0,4615419	0,0000963	
	20,00	0,4616382	-	
3	0	- 0,3960560	0,8575093	15,60
	10,30	0,4614533	0,0001584	
	15,04	0,4616117	0,0000906	
	20,00	0,4617023	-	



Рисунок 3.24 – Результаты экспериментов по определению оптимального потока водорода

Результаты исследований показали, что все полученные значения хорошо согласуются между собой. На основании этого можно сделать вывод, что оптимальный поток водорода при определении величины водородного показателя

в ячейках Харнеда находится в диапазоне от 15,4 до 15,6 мл/мин, что меньше в 1,4 раза, по сравнению с методикой, приведенной в ГОСТ 8.134-2014. На рисунке 3.25 представлены результаты экспериментов в ручном и автоматическом режиме дозирования водорода.



U_{C1} - суммарная неопределенность измерений pH в ручном режиме;

U_{C2} - суммарная неопределенность измерений pH в автоматическом режиме.

Рисунок 3.25 – Результаты экспериментов по определению оптимального потока водорода

Данные, полученные при автоматическом дозировании, обладают меньшим разбросом и пульсацией потока, что приводит к уменьшению суммарной стандартной неопределенности измерений pH на 15 %.

3.4 Выводы по главе 3

1. Установлено, что метрологические характеристики хлорсеребряных электродов возрастом 12 лет находятся на границе выхода за заявленные в паспорте данные эталона.
2. Предложен усовершенствованный метод изготовления хлорсеребряных электродов, используемых на Государственном первичном эталоне рН. Разность потенциалов между электродами сократилась более чем в 19 раз, что позволило уменьшить время выхода эталона рН на стационарное состояние в 15 раз и снизить неопределенность измерений рН по типу В на 16 %.
3. Метрологические характеристики хлорсеребряных электродов изготовленных по усовершенствованной методике соответствуют требованиям для использования в составе Государственного первичного эталона рН.
4. Проведена апробация изготовленных хлорсеребряных электродов в международных ключевых сличениях АРМР.QM-K91. Результаты сличений положительные.
5. Предложен усовершенствованный метод изготовления водородных электродов с учетом требований к минимизации количества нанесенной платиновой черни. Необходимое время платинирования водородного электрода снизилось по сравнению с методикой, представленной в ГОСТ 8.134 в 1,2 раза, и составило 7 минут. Разность потенциалов между электродами уменьшилась в 3 раза.
6. Показано, что уменьшение времени платинирования с 9 до 7 минут позволяет снизить расходы платины на 140 г в год при нормальном цикле эксплуатации первичного эталона рН.
7. Показано, что использование источников постоянного тока с более низким значением погрешности по силе тока способствует снижению разности $\Delta ЭДС$, за счет более равномерного покрытия платиновой чернью поверхности электрода, что приводит к уменьшению неопределенности по типу В.
8. Учитывая что ФГУП «ВНИИФТРИ» является головным институтом в области метрологического обеспечения измерения водородного показателя в России,

предоставляя услуги по проведению поверок и калибровок рабочих эталонов рН ведущим метрологическим организациям, которые в свою очередь, обеспечивают всех потребителей в России, то проведенная работа позволит поддерживать на высоком уровне измерительные возможности в области рН-метрии путем обновления высокоточных водородных электродов входящих в состав Государственного первичного эталона рН ГЭТ 54-2011.

9. Модернизирован узел подачи водорода в ячейки Харнеда путем ввода высокоточной автоматической системы газов.

10. Определен оптимальный поток подачи водорода в ячейки Харнеда, который находится в диапазоне от 15,4 до 15,6 мл/мин, что меньше в 1,4 раза, по сравнению с методикой приведенной в ГОСТ 8.134.

11. Определено, что для корректного измерения величины ЭДС необходимо поддерживать постоянный расход водорода в автоматическом режиме дозирования на всём протяжении эксперимента. Полученные данные при автоматическом режиме обладают меньшим разбросом и пульсацией потока, что приводит к уменьшению суммарной стандартной неопределенности измерений рН на 15 %.

ГЛАВА 4 ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ЧИСТОТЫ ХИМИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ НА МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭТАЛОННЫХ БУФЕРНЫХ РАСТВОРОВ

4.1 Разработка эталонов сравнения pH в виде высокочистых веществ¹⁷

Вещества высокой чистоты нашли свое применение в метрологических работах в роли носителей данных о химическом составе в начальном и конечном диапазоне шкал молярной, объёмной и массовой доли состава компонентов, и конечно шкалы водородного показателя.

При приготовлении из них эталонных буферных растворов они передают значения величины водородного показателя в интервале от 0 до 14, а применительно к показателям активности ионов pX - о массовой концентрации вещества в конце и начале диапазона измерений, и таким образом, обеспечивают весь диапазон концентраций от 0 до 100 %. Чистые вещества служат для приготовления растворов для метрологического обеспечения, в частности, при работе с ГПЭ, где используются для проведения международных сличений в области различных измерительных возможностей, а также применяются напрямую для передачи единиц величин, описывающих элементный состав и химические свойства в работах по проведению поверки и градуировки средств измерений, оценки измерительных возможностей при аттестации эталонов, а также для контроля правильности выполнения методик измерений. Несмотря на то, что неопределённость измерений, связанная с чистыми веществами, вносит существенный вклад в суммарную неопределённость измерений, условия их

¹⁷ Данный раздел работы выполнен при финансовой поддержке Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в рамках научно-исследовательской работы "НИР «Чистота» «Проведение исследований в области измерений физико-химического состава и свойств веществ по разработке Государственных эталонов сравнения в виде высокочистых веществ для воспроизведения и передачи единиц величин, характеризующих химический состав твердых веществ» договор № 2186-2015/273/15 от 08 сентября 2015 г., руководитель проекта от ФГУП «ВНИИФТРИ» Прокунин С.В.

Материалы данного раздела опубликованы в работе С.В. Прокунин, Фролов Д.Д., Глаздов А.А. Влияние чистоты химических веществ, используемых при изготовлении рабочих эталонов pH на метрологические характеристики при определении водородного показателя / Альманах современной метрологии, 2016, № 6 с. 66-71.»

выбора и способы оценки их соответствия для разнообразных метрологических работ в нормативных документах в области обеспечения единства измерений до сих пор не установлены.

Следует также отметить, что в настоящее время не установлены методические принципы к оцениванию неопределённости чистоты при определении в высокочистых веществах микросодержаний побочных «мешающих» компонентов и содержания основной доли вещества.

Актуальность работ по очистке веществ подтверждают исследования, проведенные в научных институтах США [414] и Германии [415, 416]. Также актуальность подтверждается международными сличениями по определению чистоты органических и твердых неорганических веществ [417-421], проводимые в рамках работы с МКМВ [422].

Для оценивания чистоты органических веществ традиционно используют два подхода:

- «100 минус сумма примесей» измерение примесей органических, неорганических компонентов и влаги;
- определение основного вещества методом ядерно-магнитного резонанса, который в будущем может быть использован в качестве первичного метода.

Для оценивания чистоты неорганических веществ также применяют два подхода:

- «100 минус сумма примесей» измерение примесей всех элементов в количестве 91 наименования [415-416] или применение вероятностного метода для оценивания чистоты по не полностью оцененному содержанию примесей [422].
- определение основного вещества первичными методами: электрогравиметрии, гравиметрии, титрометрии, кулонометрического титрования и других.

В настоящее время выбор способа оценивания чистоты химических веществ является первостепенной задачей, и, в первую очередь, это связано с необходимостью их накопления в различных странах мира для обеспечения

метрологической прослеживаемости в области измерений химического состава до Международной системы единиц «SI». В зарубежных странах высокочистые вещества с достоверной оценкой чистоты применяют в качестве «Primary reference materials», что следует понимать как первичные эталоны, выполненные в качестве вещества. В Российской Федерации ввиду эксплуатации Государственных первичных эталонов, в области физико-химических измерений, на основе методов, приведенных в ГОСТ Р 8.735.0-2011 "ГСИ. Государственная поверочная схема для средств измерений содержания компонентов в жидких и твердых веществах и материалах. Основные положения", приказе Росстандарта № 2840 от 29 ноября 2019 г. «Об утверждении Государственной поверочной схемы для средств измерений электрохимическими методами ионного состава водных растворов (средств измерений рХ)», приказе Росстандарта № 324 от 09 февраля 2022 г. «Об утверждении Государственной поверочной схемы для средств измерений рН» данные высокочистые вещества, по аналогии с зарубежными веществами, используются в качестве эталонов сравнения [422].

В начале исследований по созданию высокочистых веществ для приготовления буферных растворов рН был проведен патентный поиск, с целью проверки патентной чистоты, патентоспособности и технического уровня разрабатываемых эталонов сравнения на территории Российской Федерации. Для патентного поиска были выбраны методы очистки для следующих химических веществ: натрий углекислый кислый, калий гидротартрат, калий тетраоксалат, калий фосфорнокислый однозамещенный, натрий фосфорнокислый двузамещенный, натрий тетраборат, кальций гидроксид.

На этапе выбора направлений исследований очистки веществ кальций гидроксид, натрий тетраборат, натрий фосфорнокислый двузамещенный, калий фосфорнокислый однозамещенный, калий тетраоксалат, калий гидротартрат, натрий углекислый кислый, проводился патентный поиск и отбор информации о технических решениях, связанных с определением критериев выбора и оценкой пригодности высокочистых органических и неорганических веществ для использования в различных метрологических работах, анализом методических

подходов, применяемых для оценивания чистоты органических и неорганических веществ.

Исследования технического уровня и патентоспособности предлагаемых в работе методов очистки веществ кальций гидроксид, натрий тетраборат, натрий фосфорнокислый двузамещенный, калий фосфорнокислый однозамещенный, калий тетраоксалат, калий гидротартрат, натрий углекислый кислый, проводились в отношении ведущих стран в данной области техники.

При проверке патентной чистоты были исследованы технические решения применяемые при очистке веществ, относящихся к предмету поиска на территории Российской Федерации. Для изобретений срок давности не должен быть больше 20 лет. Для полезных моделей срок давности не должен быть больше 10 лет.

Исходя из категории проверяемого объекта: продукт (устройство) и способ, в регламент поиска включались изобретения (устройства и способы) и полезные модели.

При нахождении технического уровня были проанализированы патенты зарубежных стран и организаций в данной области техники.

Охранные документы, прекратившие свое действие в следствии неуплаты пошлин и по другим причинам, также не исключались из рассмотрения.

Обнаруженные действующие патенты исключались из дальнейшего рассмотрения в тех случаях, когда становились очевидными, что рассматриваемые изобретения или полезные модели решают ту же задачу принципиально иначе, чем исследуемое техническое решение.

Поиск патентов проводился по базам Интернет, ГПНТБ, ВИНТИ, ВПТБ, а также по базам ФГУ ФИПС.

Проведенные патентные исследования показали, что действующих охранных документов, которые могут быть противопоставлены в качестве патентов порочащих патентную чистоту результатов диссертационной работы не выявлено. Данный объект исследования обладает патентной чистотой в отношении Российской Федерации.

На основании вышесказанного, в рамках данной диссертационной работы, был определен перечень химических веществ, который использовался при создании рабочих эталонов рН в соответствии с [273].

Перечень эталонных веществ для изготовления рабочих эталонов рН на основе высокочистых веществ:

1. Калий тетраоксалат ($\text{KH}_3(\text{C}_2\text{O}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) - вещество применяется для изготовления буферных растворов рН в диапазоне от 1,666 до 1,806 при температуре от 0 до +95 °С. Представляет собой белый кристаллический порошок. Физико-химические свойства описаны в [423].

2. Калий гидротартрат (другое название - калий виннокислый кислый) ($\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$) - вещество применяется для изготовления буферных растворов рН в диапазоне от 3,564 до 3,674 при температуре от 0 до +95 °С. Представляет собой бесцветные кристаллы. Физико-химические свойства описаны [423].

3. Калий фосфорнокислый однозамещенный (KH_2PO_4) - вещество применяется как один из компонентов для изготовления буферных растворов рН в диапазонах от 6,834 до 6,984 и от 7,260 до 7,534 при температуре от 0 до +95 °С. Представляет собой белый порошок. Физико-химические свойства описаны в [423].

4. Натрий фосфорнокислый двузамещенный (Na_2HPO_4) - вещество применяется как один из компонентов для изготовления буферных растворов рН в диапазонах от 6,834 до 6,984 и от 7,367 до 7,534 при температуре от 0 до +95 °С.

Представляет собой бесцветные кристаллы. Физико-химические свойства описаны в [423].

5. Натрий тетраборат ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\cdot 10\text{H}_2\text{O}$) - вещество применяется как один из компонентов для изготовления буферных растворов рН в диапазоне от 8,830 до 9,464 при температуре от 0 до +95 °С. Представляет собой бесцветные кристаллы. Физико-химические свойства описаны в [423].

6. Натрий углекислый кислый (NaHCO_3) - вещество применяется как один из компонентов для изготовления буферных растворов рН в диапазоне от 9,710 до

10,317 при температуре от 0 до +95 °С. Представляет собой белый порошок. Физико-химические свойства описаны в [423].

7. Кальция гидроксид ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) - вещество применяется для изготовления буферных растворов рН в диапазоне от 10,750 до 13,423 при температуре от 0 до +95 °С. Представляет собой мелкокристаллический порошок белого цвета. Физико-химические свойства описаны в [423].

Буферные растворы рН (эталонны сравнения) получают двумя методами: очисткой химических веществ или синтезом химических веществ с последующей доочисткой, если это необходимо (см. рисунок 4.1). После получения химических веществ приготавливаются навески веществ, согласно массам приведенных в [102].

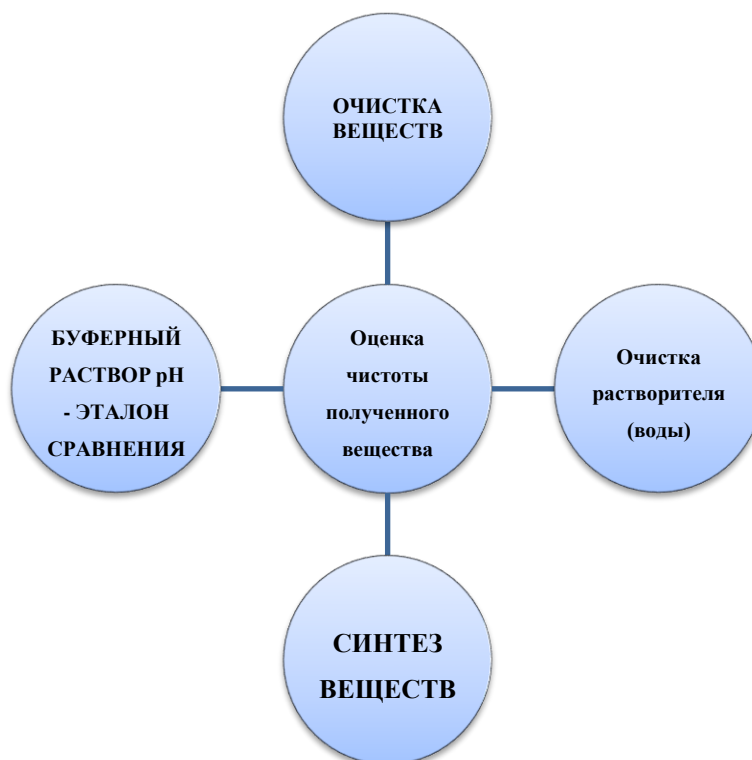


Рисунок 4.1 - Принципиальная схема получения буферного раствора рН (эталона сравнения)

4.2 Методика проведения синтеза химических веществ для создания эталонов сравнения рН

Для изготовления буферных растворов рН (эталонов сравнения) из высокочистых веществ используется лабораторное оборудование, необходимое для перекристаллизации, очистки, синтеза, сушки и других стадий пробоподготовки. Главным элементом, необходимым для синтеза, является химический реактор, выполненный из агрессивно стойкого стекла (рисунок 4.2).

Реактор используется для осуществления циклов химических реакций, в том числе многостадийных, и синтеза химических веществ, которые в последующем были использованы для создания, буферных растворов рН (эталонов сравнения).



Рисунок 4.2 - Реактор для синтеза буферных растворах - рН эталонов сравнения

На рисунке 4.3 приведена фотография ультразвуковой ванны, которая используется для подготовки химической посуды и грубой очистки от мелкодисперсных частиц осевших на таре для эталонов сравнения. Ванна имеет функцию нагрева в широком интервале температур.



Рисунок 4.3 - Ультразвуковая ванна для очистки тары

Для контроля pH при синтезе и очистке веществ, а также проверки степени прохождения реакции, используется pH-метр «Эксперт-pH», вид которого представлен на рисунке 4.4.



Рисунок 4.4 – pH-метр «Эксперт-pH» для контроля водородного показателя

Используемый прибор определяет значения водородного показателя в диапазоне от 0 до 14 с пределом допускаемой погрешности вторичного преобразователя $\pm 0,005$.

Для поддержания точного температурного режима в растворах используется термостат, представленный на рисунке 4.5.



Рисунок 4.5 - Жидкостной термостат «LOIP FT-216-25»

Термостат используется для поддержания заданного температурного режима при проведении процесса перекристаллизации веществ. Используемая модель имеет функцию работы при пониженных температурах.

Установка для фильтрации представленная на рисунке 4.6 применяется для удаления полученного осадка химического вещества из жидкой среды. Полученные вещества отделяются через фильтровальную бумагу с «синей лентой». Далее фильтр с осадком переносится в сушильный шкаф для отгонки влаги и просушивания осадка.



Рисунок 4.6 – Установка для фильтрации

Для удаления избыточной влаги из получаемых веществ и просушивания лабораторной посуды используется сушильный шкаф «Binder F240» (Рисунок 4.7), который обеспечивал температуру сушки в интервале от + 25 до + 350 °С погрешностью постоянства температуры $\pm 0,1$ °С.



Рисунок 4.7 - Сушильный шкаф «Binder F240»

В сушильном шкафу предусмотрена принудительная конвекция, которая позволяет высушивать вещества равномерно и с достаточной скоростью проводить окончательный этап сушки химических веществ.

Глубокое осушение полученных химических веществ проводится в специальном вакуумном шкафе-эксикаторе LLG «Heavy Duty» (Рисунок 4.8). Шкаф выполнен из поликарбоната и имеет вакуумметр для контроля уровня вакуума.



Рисунок 4.8 - Шкаф-эксикатор для удаления влаги из эталонов сравнения

Для перегонки соляной кислоты используется система очистки кислот «BERG BSB-939-IR» (рисунок 4.9). Система выполнена из фторпласта и может очищать кислоту объемом 1 л за 24 часа.



Рисунок 4.9 - Система очистки соляной кислоты

Очищенная соляная кислота используется для очистки лабораторной посуды и в качестве рабочего раствора при измерении стандартного потенциала хлорсеребряного электрода при определении величины водородного показателя методом, основанным на применении ячеек Харнеда.

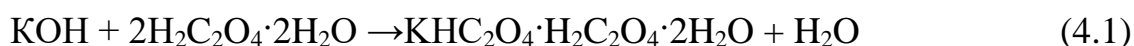
Изготовление эталона сравнения калия тетраоксалата (ЭСКТ)

Метод изготовления состоял из следующих этапов:

- подготовка химических реактивов и изготовление растворов;
- получение ЭСКТ;
- очистка полученного ЭСКТ;
- сушка очищенного ЭСКТ;
- контроль качества изготовленного ЭСКТ;
- хранение очищенного ЭСКТ;
- взвешивание и фасовка навески в тару для хранения;
- измерение рН полученного ЭСКТ на ГПЭ рН.

Получение ЭСКТ:

ЭСКТ синтезируется неполной нейтрализацией щавелевой кислоты гидроксидом калия:



В холодный раствор калия гидроксида постепенно прибавляется щавелевая кислота при частом перемешивании. При этом наблюдается и не допускается увеличение температуры реакции больше $T=25$ °С. Сосуд с полученной взвесью калия тетраоксалата помещается в криотермостат и выдерживается там в течении 1 часа при температуре $T=50$ °С, после этого охлаждается до температуры $T=10$ °С. Выпавший осадок декантируется при помощи воронки «Бюхнера». Полученные кристаллы промываются небольшим количеством холодной дистиллированной воды. При помощи такой методики было изготовлено несколько частей тетраоксалата калия до достижения массы вещества достаточного для перекристаллизации (примерно 600 г). Далее очищение полученного вещества осуществляется методом перекристаллизации из горячего раствора (см. рис 4.10).

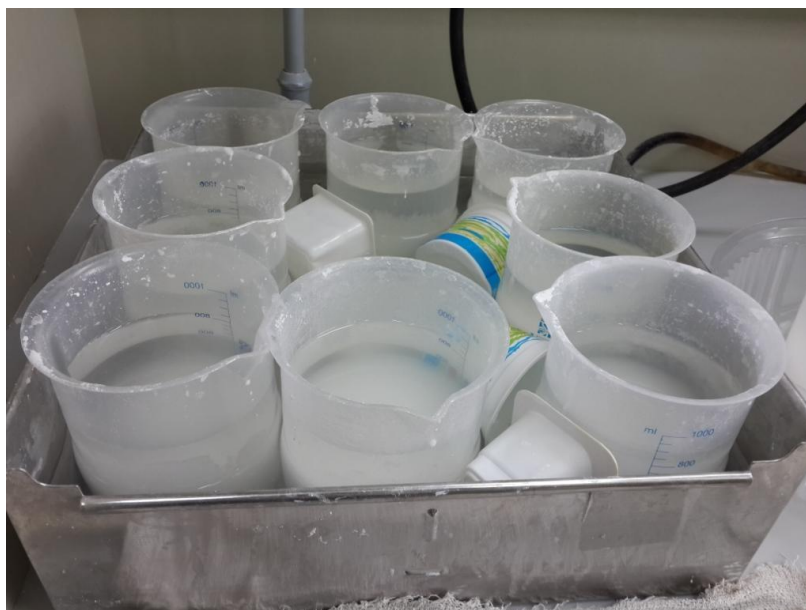


Рисунок 4.10 – Перекристаллизация тетраоксалата калия

Изготовленный материал перемещается в химический стакан, куда добавляется деионизированная вода в массовом отношении 1:3. Затем стакан переносится в криотермостат, где он выдерживается при температуре $T=50\text{ }^{\circ}\text{C}$ на протяжении 4 часов, с периодическим перемешиванием содержимого стакана. После чего изготовленный насыщенный раствор разделяется от эмульсии декантацией на фильтре. Затем отфильтрованный раствор помещается в холодильную камеру на 12 часов для выпадения кристаллов калия тетраоксалата. Получившиеся кристаллы отфильтровываются на установке для фильтрации. Полученный по этой методике калия тетраоксалат переносится в чашку для выпаривания и осушки при температуре $T=50\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Рисунок 4.11).



Рисунок 4.11 - Сушка калия тетраоксалата

Как только вес чашки достигает постоянного веса, то вещество считается просушенным. После чего проводится измерение рН полученного вещества с помощью изготовления раствора с содержанием калия тетраоксалата 0,05 моль/кг. Используя рН-метры проводится измерение водородного показателя на 3 аликвотах при температуре $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$, затем находится усредненное значение.

Полученный ЭСКТ упаковывается в флакон, как представлено на рисунке 4.12.



Рисунок 4.12 – Флакон с эталоном сравнения калий тетраоксалат (ЭСКТ)

Изготовление эталона сравнения калия гидротартрата (ЭСКГ)

Метод изготовления состоял из следующих этапов:

- подготовка химических реактивов и изготовление растворов;
- получение ЭСКГ;
- очистка полученного ЭСКГ;
- сушка очищенного ЭСКГ;
- контроль качества изготовленного ЭСКГ;
- взвешивание и фасовка в тару для хранения;
- хранение очищенного ЭСКГ;
- измерение рН полученного ЭСКГ на ГПЭ рН.

Получение ЭСКГ:

ЭСКГ синтезируется по реакции нейтрализации винной кислоты калия гидрооксидом:



Раствор калия гидрооксида наливается в химический стакан и помещается в кристаллизатор в котором находится холодная вода и кубики льда для понижения

температуры раствора до $T=15\text{ }^{\circ}\text{C}$. Затем в полученный раствор порционно прибавляется винная кислота при перемешивании. стакан с полученной суспензией помещается на электроплитку и догревается до температуры $T=100\text{ }^{\circ}\text{C}$ при периодическом перемешивании. После этого, раствор переносится в воронку «Бюхнера» для проведения фильтрации. Отфильтрованный насыщенный раствор охлаждается до комнатной температуры. Образовавшиеся при этом кристаллы калия гидротартрата отделяются на установке для фильтрования и промываются деионизированной водой. Полученное вещество помещается в выпарительную чашку и затем сушится при температуре $T=100\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течении 3 часов в сушильном шкафу.

Очистка полученного калия гидротартрата осуществляется методом перекристаллизации из горячего раствора.

Полученный калий гидротартрат помещается в чашку и сушится при температуре $T=110\text{ }^{\circ}\text{C}$ до постоянной массы. Для контроля массы небольшая часть калия гидротартрата помещается в тигель из фарфора и контролируется степень осушки взвешиванием тигля на лабораторных весах класса точности 1. Соль считалась сухой, когда вес тигля становится неизменным. После чего осуществляется контроль качества с помощью рН-метра путем измерения водородного показателя полученного буферного раствора при температуре $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Полученный ЭСКГ упаковывается в флакон, как представлено на рисунке 4.13.



Рисунок 4.13 – Флакон с эталоном сравнения калий гидротартрат ЭСКГ

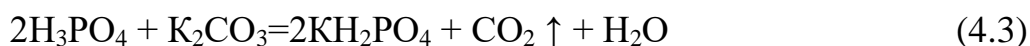
Изготовление эталона сравнения калия фосфорнокислого однозамещенного (ЭСКФ)

Метод изготовления состоял из следующих этапов:

- подготовка химических реактивов и приготовление растворов;
- получение ЭСКФ;
- очистка ЭСКФ;
- сушка очищенного ЭСКФ;
- контроль качества изготовленного ЭСКФ;
- взвешивание и фасовка в тару для хранения;
- хранение очищенного ЭСКФ;
- измерение рН полученного ЭСКФ на ГПЭ рН.

Получение ЭСКФ:

ЭСКФ синтезируется нейтрализацией ортофосфорной кислоты калием углекислым по следующей реакции:



В ортофосфорную кислоту марки «ч.д.а.», добавляется калий углекислый марки «ч.д.а.». Реакция проводится до окраски индикаторной бумаги «конго» в слабо-фиолетовый цвет. Затем раствор нагревается на протяжении 1 часа и отфильтровывается. Полученный раствор упаривается до значения плотности 1,32 г/см³, и затем охлаждается. После чего полученные кристаллы отфильтровываются на воронке «Бюхнера».

После получения вещества проводится дополнительная очистка методом перекристаллизации из водно-спиртового раствора. Для этого навеска калия дигидрофосфата растворяется в 200 мл дистиллированной воды и раствор доводится до кипения, с последующей фильтрацией на воронке «Бюхнера». Затем раствор с использованием льда доводится до температуры T=10 °С и приливается 150 мл этилового спирта. После чего температура раствора доводится до уровня T=20÷25 °С. Полученные в результате реакции кристаллы отделяются на установке для фильтрования. Полученный фильтрат смешивается с 20 мл этилового спирта и снова фильтруется на воронке «Бюхнера». Отфильтрованный

осадок помещается в фарфоровую чашку и высушивается при температуре $T=110$ °С до неизменной массы. Для контроля массы небольшая часть калия фосфорнокислого однозамещенного помещается в тигель из фарфора и контролируется степень осушки взвешиванием тигля на лабораторных весах класса точности 1. Соль считается сухой, когда вес тигля становится неизменным. После чего осуществляется контроль качества с помощью рН-метра путем измерения водородного показателя полученного буферного раствора при температуре $T=25$ °С.

Полученный ЭСКФ упаковывается в флакон, как показано на рисунке 4.14.



Рисунок 4.14 – Флакон с эталоном сравнения вещества калий фосфорнокислый однозамещенный (ЭСКФ)

Изготовление эталона сравнения натрия фосфорнокислого двузамещенного (ЭСНФ)

Метод изготовления состоял из следующих этапов:

- подготовка химических реактивов и приготовление растворов;
- получение ЭСНФ;
- очистка ЭСНФ;
- сушка очищенного ЭСНФ;
- контроль качества изготовленного ЭСНФ;
- взвешивание и фасовка в тару для хранения;
- хранение очищенного ЭСНФ;
- измерение рН полученного ЭСНФ на ГПЭ рН.

Получение ЭСНФ:

ЭСНФ синтезируется нейтрализацией фосфорной кислоты натрием углекислым до значения водородного показателя $pH = 9$, по следующей реакции:



Фосфорная кислота марки «ч.д.а.» помещается в чашку из фарфора, а затем нагревается на паровой бане до температуры $T = 45 \text{ }^\circ\text{C}$, после чего добавляется концентрированный раствор натрия углекислого марки «ч.д.а.», до тех пор пока раствор не приобретает слабощелочную реакцию на индикатор фенолфталеин. После завершения реакции проводится фильтрация и упаривание полученного раствора, затем раствор охлаждается для начала кристаллизации. Образовавшиеся кристаллы помещаются в воронку и, после стекания жидкости, проводится сушка между листами бумаги для фильтрования.

Для получения натрия гидрофосфата двухводного ($Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$) используется навеска соли массой 100 г натрия гидрофосфата двенадцативодного ($Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$) марки «ч.д.а.», которая просушивается при температуре не превышающей $T=37 \text{ }^\circ\text{C}$ до тех пор, пока навеска соли при воздействии температуры до $T=150 \div 200 \text{ }^\circ\text{C}$ покажет потерю веса, равную $25,28 \pm 0,1\%$.

Очистка полученного натрия фосфорнокислого двузамещенного осуществляется методом перекристаллизации из горячего раствора.

Полученный натрий фосфорнокислый двузамещенный помещается в чашку и сушится при по следующему режиму:

- нагрев до $T=30 \text{ }^\circ\text{C}$ до постоянной массы;
- нагрев до $T=50 \text{ }^\circ\text{C}$ до постоянной массы;
- нагрев до $T=120 \text{ }^\circ\text{C}$ до постоянной массы.

После чего осуществляется контроль качества с помощью рН-метра путем измерения водородного показателя полученного буферного раствора при температуре $T=25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Полученный ЭСНФ упаковывается в флакон, как представлено на рисунке 4.15.



Рисунок 4.15 – Флакон с эталоном сравнения натрий фосфорнокислый двузамещенный (ЭСНФ)

Изготовление эталона сравнения натрия тетрабората (ЭСНТ)

Метод изготовления состоял из следующих этапов:

- подготовка химических реактивов и приготовление растворов;
- получение ЭСНТ;
- очистка ЭСНТ;
- сушка очищенного ЭСНТ;
- контроль качества изготовленного ЭСНТ;
- взвешивание и фасовка в тару для хранения;
- хранение очищенного ЭСНТ;
- измерение рН полученного ЭСНТ на ГПЭ рН.

Получение ЭСНТ при помощи различных подходов:

1. ЭСНТ, соответствующий реактиву марки «х.ч.», изготавливается путем перекристаллизации технической буры. Для чего, бура навеской $m=140-150$ г растворяется в деионизированной воде объемом 300 мл при нагревании до температуры не превышающей $T=60$ °С. Затем полученный раствор пропускается через охлаждаемую фильтрующую систему для проведения фильтрации. После проведения фильтрации получается вещество в виде мелкой муки из кристаллов, которые затем сушатся на воздухе 3 дня.

2. Второй метод получения тетрабората натрия заключается в нейтрализации борной кислоты углекислым натрием по следующей реакции:



Для проведения синтеза натрия тетрабората, 100 грамм борной кислоты растворяется в растворе натрия карбоната состоящего из 1080 мл деионизированной воды и 120 г соли натрия карбоната, и после чего отфильтровывается. Раствор фильтрата упаривается до плотности $\sim 1,16 \text{ г/см}^3$ и охлаждается до выпадения кристаллов.

Полученные кристаллы нагреваются в фарфоровом тигле до плавления и перехода во вспученную пористую массу. Затем полученное вещество охлаждается, растирается в ступке и переносится в стеклянный затемненный флакон. Для синтеза безводного натрия тетрабората истертое вещество перемещается в огнеупорный тигель и нагревается до температуры $T=900 \text{ }^\circ\text{C}$.

После чего осуществляется контроль качества с помощью рН-метра путем измерения водородного показателя полученного буферного раствора при температуре $T=25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Полученный ЭСНТ упаковывается в флакон, как представлено на рисунке 4.16.



Рисунок 4.16 – Флакон с эталоном сравнения натрий тетраборат (ЭСНТ)

Изготовление эталона сравнения натрия углекислого кислого (ЭСНУ)

Метод изготовления состоял из следующих этапов:

- подготовка химических реактивов и приготовление растворов;
- получение ЭСНУ;
- очистка ЭСНУ;
- сушка очищенного ЭСНУ;

- контроль качества изготовленного ЭСНУ;
- взвешивание и фасовка тару для хранения;
- хранение очищенного ЭСНУ;
- измерение рН полученного ЭСНТ на ГПЭ рН.

Получение ЭСНУ:

Вещество синтезируется, при помощи насыщения двуокисью углерода раствора натрия углекислого по следующей реакции:



Насыщенный раствор натрия углекислого марки «ч.» нагревается до температуры $T=40$ °С и помещается в химическую колбу объемом 1 л. Колба закрывается силиконовой пробкой со стеклянной трубкой, которая соединяется с прибором для получения газов аппаратом «Киппа». Между колбой и аппаратом «Киппа» устанавливается склянка «Тищенко» с деионизированной водой, служащая для промывания углекислого газа и контроля эффективности поглощения. Колба помещается в механический шейкер, для перемешивания с целью эффективности прохождения реакции. Затем шейкер выключается и пробка склянки открывается, для удаления скопившегося в колбе воздуха струей углекислого газа. Такую операцию необходимо повторить еще 1-2 раза.

Выпавший мелкодисперсный осадок натрия углекислого кислого промывается декантированием холодной деионизированной водой, и затем фильтруется на воронке «Бюхнера» и вновь промывается водой до тех пор, пока проба промываемого раствора не даст слабо розовое окрашивание с индикатором фенолфталеином. Полученное вещество сушится на в чашках «Петри» при комнатной температуре.

Второй способ получения натрия углекислого кислого заключается в пропускании через водно-аммиачный раствор, с добавлением хлорида натрия, углекислого газа, при этом образывавшийся натрий углекислый, как менее растворимый в этих условиях выпадает в осадок:



Такой способ получения натрия углекислого кислого в настоящей работе не использовался ввиду сложности аппаратного обеспечения и токсичности газообразного аммиака.

Очистка полученного натрия углекислого кислого осуществляется методом перекристаллизации из горячего раствора.

После чего осуществляется контроль качества с помощью рН-метра путем измерений водородного показателя полученного буферного раствора при температуре $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Полученный ЭСНУ упаковывается в флакон, как представлено на рисунке 4.17.



Рисунок 4.17 – Флакон с эталоном сравнения натрий углекислый кислый (ЭСНУ)

Изготовление эталона сравнения кальция гидроксида (ЭСКО)

Метод изготовления состоял из следующих этапов:

- подготовка химических реактивов и приготовление растворов;
- получение ЭСКО;
- очистка ЭСКО;
- сушка очищенного ЭСКО;
- контроль качества изготовленного ЭСКО;
- взвешивание и фасовка в тару для хранения;
- хранение очищенного ЭСКО;
- измерение рН полученного ЭСКО на ГПЭ рН.

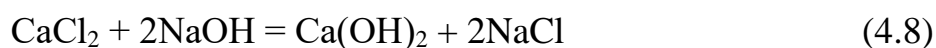
Получение ЭСКО:

Вначале проводится взвешивание 100 г окиси кальция, после этого тигель с окисью кальция помещается в муфельную печь и отжигается при температуре $T=900\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 60 минут.

Деионизированная вода очищается от углекислого газа кипячением в течении 1 часа колбе из кварца.

Методы синтезирования и очистки кальция гидроксида изложенные в источнике [424] заключаются в следующем:

Метод 1. Синтез кальция гидроокиси путем реакции сильных щелочей с солями кальция проходит по следующей реакции:



Растворяется 250 г хлорида кальция марки «ч.» в 250 мл деионизированной воде и нагревается до температуры $T=80\text{ }^{\circ}\text{C}$. После этого, к полученному раствору добавляется отфильтрованный раствор натрия гидроксида марки «ч.» 120 г на 250 мл воды. Получившаяся каша немедленно переносится в воронку для фильтрования и промывки. В промывной жидкости не должна присутствовать взвесь белого цвета при добавлении нитрата серебра. Вначале осадок промывается раствором, содержащего 0,1% калия гидроксида, после этого деионизированной водой. Промытый осадок сушится при температуре $T=90\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Для создания плотного, легко фильтрующегося осадка гидроксида кальция необходимо применять особый метод осаждения.

В сосуд с перемешивающим устройством объемом 2 л, одновременно из капельных воронок добавляются нагретые до температуры $T=75\text{ }^{\circ}\text{C}$ растворы 530 г четырехводного нитрата кальция в 220 мл воды и 180 г натрия гидроксида в 570 мл воды. Скорость добавления растворов должна быть одинаковой, растворы добавляются за 15 мин.

После прохождения реакции получающаяся паста кальция гидроксида отфильтровывается на воронке «Бюхнера» и промывается.

Метод 2. Чистый препарат получается добавлением воды на окись кальция, по следующей реакции:



В емкость из фарфора помещается 10 г оксида кальция марки «ч.д.а.». При полуприкрытой крышке в емкость добавляется 7 мл воды, вначале по каплям, а потом, после прекращения бурного периода реакции, оставшаяся часть. Затем емкость выдерживается на протяжении одного часа в сушильном шкафу при температуре $T=105\text{ }^\circ\text{C}$ рядом с чашкой, содержащей твердый натрий гидроксид. Окончательное охлаждение проводится в стеклянном эксикаторе. После осушки полученное вещество переносится в банку и помещается в эксикатор для хранения.

Предварительные исследования по измерению водородного показателя полученного вещества, синтезированного первым методом, показали неудовлетворительные результаты из-за смещения величины рН в сильнощелочную область (см. таблицу 4.1). Вероятно это связано с большим избытком натрия гидроксида, который не полностью участвует в реакции (4.8).

Таблица 4.1 - Определение водородного показателя полученного гидроксида кальция при $T=25\text{ }^\circ\text{C}$ с использованием стеклянного электрода

Тип метода	Эксперимент № 1	Эксперимент № 2	Эксперимент № 3
Значение рН Метод 1	13,001±0,009	13,007±0,009	13,005±0,009
Значение рН Метод 2	12,430±0,008	12,431±0,008	12,430±0,008

Второй метод получения кальция гидроксида, показал хорошие результаты и был задействован при получении эталона сравнения ЭСКО.

Синтезированный вторым методом ЭСКО помещается для хранения в флакон, как показано на рисунке 4.18.

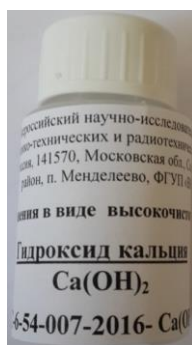


Рисунок 4.18 - Флакон с эталоном сравнения кальций гидроксид (ЭСКО)

4.3 Методика проведения очистки химических веществ для создания эталонов сравнения рН

Улучшить качество исходных веществ по чистоте для создания эталонов сравнения можно путем применения методов дополнительной очистки реактивов марки «ч.д.а.» Окончательным признаком их пригодности является величина рН буферных растворов, приготовленных из эталонов сравнения. Для дополнительной очистки химических веществ следует использовать воду с удельной электропроводимостью не более $\sigma = 18$ МОм/см при температуре $T = 20$ °С.

Калий тетраоксалат двуводный очищается путем проведения двойной перекристаллизации из водного растворов при температуре $T = 50$ °С. Полученное вещество сушится в шкафу с естественной вентиляцией при температуре $T = 55$ °С до постоянного веса.

Калий гидротартрат очищается путем проведения двойной перекристаллизации из водного раствора и затем для удаления избыточной влаги помещается в сушильный шкаф при температуре $T = 110$ °С до постоянного веса.

Калий фосфорнокислый однозамещенный очищается путем проведения двойной перекристаллизации из водно-спиртового раствора с объемным соотношением 1:1 и последующим высушиванием при температуре $T = 110$ °С до постоянного веса.

Натрий фосфорнокислый двузамещенный получается из 12-водной соли гидрофосфата натрия трехкратной перекристаллизацией из горячего водного раствора. Обезвоживание вещества проводится в сушильном шкафу в несколько этапов.

Натрий тетраборат очищается путем проведения трехкратной перекристаллизации из водного раствора при температуре $T = 50$ °С. Сушка очищенного вещества проводится при комнатной температуре на протяжении трех суток. Окончательная подготовка натрия тетрабората проводится

выдерживанием соли в фторопластовой чашке в стеклянном эксикаторе над насыщенным раствором бромида калия KBr при температуре $T=25$ °С до постоянного веса.

Натрий углекислый кислый очищается трехкратной перекристаллизацией из водного раствора при пропускании очищенного углекислого газа.

Кальций гидроксид синтезируется кальцинированием кальция углекислого при температуре $T=900$ °С в течение 1 ч. Образовавшаяся окись кальция охлаждается на воздухе при температуре $T=25$ °С и медленно, небольшими порциями заливается водой при постоянном перемешивании до получения суспензии. Суспензия подогревается до кипения, а затем охлаждается и фильтруется через мелкопористый фильтр из стекла, после чего снимается с фильтра и сушится в эксикаторе под вакуумом до постоянного веса.

В рамках настоящей диссертационной работы была выполнена предочистка реактивов, которые были использованы при создании эталонов сравнения. По результатам проведенных исследований установлено, что коммерческие отечественные реактивы, используемые в метрологических работах, не имеют достаточной степени чистоты. Поэтому для достижения данной чистоты требовалось проводить многократную перекристаллизацию, которая приводила к потере первоначального вещества до уровня 50 % и выше.

При подборе материала для изготовления тары, в которой проводится хранение эталонов сравнения, было принято решение руководствоваться принципом минимального поступления примесей из используемых веществ. Традиционно флаконы для тары под особо чистые вещества изготавливаются из фторопласта, полипропилена, винилпласта, полиэтилена, оргстекла [424]. Допускается использование флаконов из «безборного» стекла. Тара для всех эталонов сравнения состоит из трех составляющих: сосуда цилиндрической формы определенного объема, крышки с резьбовым соединением, которая обеспечивает герметичность и не допускает диффузию примесей из внешней среды и контейнера для транспортировки. В любом случае при хранении флаконов с эталонами сравнения неизбежно загрязнение внешней поверхности, в

том числе горловины и крышки. Перед тем как открыть тару необходимо тщательно удалить загрязнения с закрывающего приспособления с использованием сдува и механической очистки. В большинстве случаев такая обработка затруднительна и не эффективна, поэтому перемещение и хранение тары с эталонами сравнения должно производиться только в герметичном пакете с «zip-lock» замком (см. рисунок 4.19).



Рисунок 4.19 - Флакон для хранения эталонов сравнения помещенный в пакет с zip-lock замком

Место соединения крышки с флаконом герметизируется пленкой из фторпласта.

Маркирование флакона проводится путем наклеивания этикетки изготовленной из бумаги или клейкой металлизированной фольги.

При транспортировке пакеты с флаконами помещаются в картонные коробки, которые предохраняют футляры от повреждений и грубых загрязнений, неизбежных при любой транспортировке и погрузке. Коробки остаются перед производственным участком и рабочими отсеками, в производственные помещения вносят только тару с эталонами сравнения [424].

Как уже было сказано, на наружной и внутренней поверхности тары всегда имеются в значительном количестве механические и химические загрязнения [425]. К первым относятся мелкие твердые частицы, не связанные с поверхностью химическими взаимодействиями (пыль, ворсинки чешуйки кожи, потовые выделения рук, пленки масла и жира), ко вторым - адсорбированные на поверхности ионы, молекулы и коллоидные частицы (окислы, сульфиды, хроматы и.т.д.). Использование для мойки тары растворов на основе калия бихромата,

растворов щелочи, калия перманганата, соды, натрия гидроксида и других неорганических веществ приводит к загрязнению очищаемой поверхности многочисленными катионами и анионами, полное удаление которых даже при многочисленной обработке поверхности теплой деионизированной водой невозможно. В связи с этим, флаконы для хранения эталонов сравнения подготавливают поэтапно, начиная с предварительной механической чистки внутреннего объема флакона. Для этого применяют безворсовую ткань и дистиллированную воду с небольшим добавлением абразивных веществ. Абразив удаляет поверхностный слой, который содержит большое количество загрязняющих примесей, которые образуются при производстве тары. После механической очистки тару обрабатывают 20 % раствором соляной кислоты с использованием ультразвуковой ванны. Очистка тары ультразвуком течении нескольких минут позволяет практически полностью удалить с поверхности следы жира и маслянистые пленки. Для финишной очистки поверхности тары применяются моющие средства на основе органических веществ [426-428]. После использования органического моющего раствора тару ополаскивают деионизированной водой, затем просушивают и убирают в пакет с «zip-lock» замком. Применять чистую тару необходимо используя перчатки из резины без талька.

Хранение эталонов сравнения осуществляется при следующих условиях:

- температура окружающего воздуха 20 ± 15 °С,
- относительная влажность окружающего воздуха не более 70 %,
- атмосферное давление от 90 до 110 кПа.

Для хранения эталонов должен быть оборудован специальный лабораторный шкаф, разделенный на небольшие секции. В каждой секции должна храниться только партия одного вида эталона сравнения.

Срок хранения эталонов сравнения с постоянными метрологическими характеристиками составляет 1 год при соблюдении герметичности упаковки.

Срок хранения эталона сравнения при откупоривании флакона составляет 1 сутки.

Эталоны сравнения калий тетраоксалат, калий гидротартрат, калий фосфорнокислый однозамещенный, натрий фосфорнокислый двузамещенный, натрий тетраборат, натрий углекислый кислый, кальций гидроксид предназначены для изготовления буферных растворов - рабочих эталонов рН, которые передают значения рН в диапазоне от 1,679 до 12,454 (при температуре $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$). Буферные растворы предназначены для применения в составе Государственного первичного эталона рН ГЭТ 54-2011. Буферные растворы – рабочие эталоны рН приготавливают растворением навески эталона сравнения в деионизированной воде с чистотой не более чем $2 \cdot 10^{-4}\text{ См}\cdot\text{м}^{-1}$ при $T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Время прошедшее с момента очистки деионизированной воды не должно превышать 6 часов.

Для применения эталона сравнения его переносят в кварцевую колбу вместимостью 1000 мл.

Для этого необходимо [102]:

- Достать флакон из пакета с «zip-lock» замком;
- Поместить в кварцевую колбу воронку;
- Аккуратно над воронкой открутить крышку флакона и содержимое в воронку;
- Над воронкой с помощью лабораторной промывалки смыть внутренние поверхности крышки и флакона до полного удаления вещества;
- Налить в колбу воды, не доливая до риски 5 см³;
- Перемешать до полного растворения содержимого флакона (за исключением растворов калия гидротартрата и кальция гидроксида);
- На протяжении 30 минут термостатировать колбу в жидкостном термостате при температуре $T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$ (насыщенные растворы калия гидротартрата и кальция гидроксида термостатировать не менее 5 часов при температурах $T=20$ и $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ соответственно, периодически взбалтывая осадок в колбе);
- Довести водой объем раствора в колбе до риски, плотно закрыть пробкой и хорошо перемешать содержимое колбы.

- Буферный раствор готов к применению на Государственном первичном эталоне ГЭТ 54-2011.

4.4 Оценка чистоты полученных эталонов сравнения на масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой ICP-MS

Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS) – наиболее точный метод анализа поэлементного и изотопного составов, совмещающий эффективность и простоту применения индуктивно связанной плазмы (ICP) с чувствительностью и селективностью, свойственной для масс-спектрометрии (MS).

Масс-спектрометры с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS) широко используются в научных лабораториях для измерения жидких (преимущественно, водных) проб для определения концентраций большого числа элементов (до 75) на микро примесном уровне. Дополнительное оборудование позволяет анализировать и твердые материалы (например блок, лазерной абляции). Также, возможно интегрирование масс-спектрометра к жидкостному хроматографу.

Сведения о масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой [429] на котором проводили измерения в рамках настоящей диссертационной работы представлены в таблицах 4.2–4.8.

Таблица 4.2 - Характеристики системы введения пробы [429]

Тип пробы	жидкость
Вид насоса	четырёхканальный перистальтический насос с настраиваемой скоростью
Тип распылителя	«Микротуманный» концентрический распылитель
Распылительная камера	двухпроходная распылительная камера, охлаждаемая элементом «Пельтье»
Горелка	стандартная, не разборная горелка для низкой подачи потока. По дополнительному заказу, поставляется полуразборная горелка для использования с плавиковой кислотой и образцами сплавленного материала, не поддающегося обычному разложению кислотой

Таблица 4.3 - Способ получения плазмы; устройство сопряжения и метод устранения помех из-за наличия посторонних ионов [429]

Получение плазмы	Полупроводниковый высокочастотный генератор (300 В [среднеквадратичное значение], 27 мГц); охлаждаемая водой катушка индуктивности с тремя обмотками; виртуально заземленная по центру. Обеспечение постоянной энергии в интервале от 0,3 до 1,6 кВт
Устройство сопряжения	Отбирающий и отделяющий конусы Конусы из никеля с водным охлаждением. Конусы с наконечником из платины для измерений образцов, способных вызывать коррозию
Метод устранения помех из-за наличия посторонних ионов	Встроенная реакционная ячейка («iCRC») Ввод газовой фазы (водорода или гелия) в пограничную зону плазмы. Устранение помех со стороны посторонних ионов (таких, как AgO^+) за счет реакций и столкновений

Таблица 4.4 – Характеристики вакуумной системы масс-спектрометра [429]

Вакуумная система	3-камерная вакуумная система; различные степени разрежения в камерах создаются одним ротационным форвакуумным насосом и двумя встроенными турбомолекулярными насосами. Камера №1: для устройства сопряжения, оснащенная отбирающим и отделяющим конусами; степень разрежения 500 Па В камеру возможно запускание воздуха (для проведения технических работ по сервисному обслуживанию) после автоматического закрывания шлюзового клапана Камера №2: для ионной оптической системы; степень разрежения 0,01 Па Камера №3: под анализатор масс и регистратор; степень разрежения 0,007 Па
Ротационный форвакуумный насос	«SV40BI»; длина вакуумного шланга: около 12 м (что дает возможность монтажа в удаленном месте)

Таблица 4.5 – Основные параметры масс-спектрометра

Ионная оптическая система	Ионная оптическая система с отражающим ионным зеркалом «Reflex_ION»; с трехмерным фокусированием и с 90-градусным ионным зеркалом
Анализатор масс	Мало шумящий анализатор масс HD с двойным смещением с оси. Состоит из 2 узлов: интерференционного фильтра и квадрупольного фильтра (3 мГц) с функцией самоочистки (не нуждается в техническом обслуживании)
Регистратор	Полностью цифровая регистрирующая система «ADD_10». Линейный динамический диапазон на 10 порядков. Продолжительный срок службы
Сигнал	Число отсчетов или количество отсчетов за 1 секунду

Таблица 4.6 – Характеристики источника питания масс-спектрометра

Напряжение сети	Переменное напряжение 200÷240 В; +5%
Частота сети	50 или 60 Гц
Потребляемая мощность	2700 Вт Максимальная потребляемая мощности: 4000 Вт
Категория по устойчивости к превышению напряжения	II (согласно DIN EN 61010-1)
Категория по устойчивости к загрязнению окружающей среды	2 (согласно DIN EN 61010-1)
Степень защиты	I
Тип защиты	IP X0

Таблица 4.7 – Система подачи газа в масс-спектрометр

Вид газа	Аргон(Ar)	Гелий(He)	Водород(H ₂)	Азот(N)	Кислород(O ₂)
Давление на входе	700 кПа (100 фунт. на кв. дюйм); регулируемое	150 кПа (21,5 фунт. на кв. дюйм); регулируемое	100 кПа (14,5 фунт. на кв. дюйм); регулируемое	125 кПа (18,1 фунт. на кв. дюйм); регулируемое	125 кПа (18,1 фунт. на кв. дюйм); регулируемое
Интервал скорости потока	0 ÷ 28 л/мин	0 ÷ 0,2 л/мин	0 ÷ 0,2 л/мин	0 ÷ 0,2 л/мин	0 ÷ 0,2 л/мин
Степень чистоты	≥ 4,6 (99,996%) Кислород: 5 ppm Водород: 1 миллионная доля Вода: 4 ppm Водород: 1 ppm	≥ 4,6 (99,997%)	≥ 4,6 (99,997%)	≥ 4,6 (99,997%)	≥ 4,6 (99,997%)
Обычная скорость потока			9 - 10 л/мин		

В масс-спектрометре применяется индуктивно связанная плазма, создающаяся при атмосферном давлении (с помощью специальной горелки) в потоке инертного газа (аргона). Передача энергии плазме проводится за счет индуктивной связи электронов и ионов образующихся в плазме с магнитным полем высокочастотной катушки.

Использование индуктивно связанной плазмы выгоднее, чем применение сжигания химических веществ в пламени тем, что существенно увеличена температура. Пробы вносятся в плазму, имеющую температуру свыше 6000 градусов по шкале Кельвина. Область такой высокой температуры направлена в очень малый объем: (примерно, 5 см³). Проба вводится в плазму в виде аэрозоля (небольших частиц жидкости в потоке газа). Эти частицы обычно разрушаются, испаряются, атомизируются и ионизируются очень быстро и эффективно [429].

Источник, использующий индуктивно связанную плазму, используется при атмосферном давлении (около 100000 Па), а масс-спектрометр требует очень высокой степени вакуума (около 0,007 Па). Поэтому, основной задачей является высокоэффективный перенос ионов из плазмы в детектор масс-спектрометра.

Задача осложняется тем, что плазма характеризуется очень высокой температурой и большим высокочастотным током.

В масс-спектрометре «Plasma_Quant» ионизированная проба поступает (для подачу в масс-спектрометр) через 2 конуса, представляющих собой устройства сопряжения. Эффективность разрежения увеличивается постепенно (при переходе друг за другом в каждую из трех рабочих камер вакуумной системы). Для направления ионов в анализатор масс, применяется ионное зеркало «Reflex_ION»; трехмерное фокусирование, 90-градусное ионное зеркало. Такое исполнение ионной оптической системы позволяет устранить нейтральные частицы, фотоны, капельки и частицы твердого материала (которые приводили бы к повышению уровня фонового шума и загрязнению анализатора масс).

Квадрупольный масс-спектрометр проводит разделение ионов по специфичному отношению массы к заряду. Полностью цифровой регистратор с большим динамическим интервалом (в 10 порядков) определяет ионы, прошедшие через анализатор масс.

Масс-спектрометр «Plasma_Quant» включает в себя следующие составляющие:

- Система для ввода пробы, включающая в себя перистальтический насос, распылитель, распылительную камеру и горелку;
- Блок с плазмой (где генерируется плазма и происходит удаление помех (спектральных наложений));
- Блок с масс-спектрометром. В этом блоке располагается ионная оптическая система, анализатор масс и регистратор.

В масс-спектрометре «Plasma_Quant» применяется распылительная камера с элементом Пельтье для охлаждения. Стеклопаяная двухпроходная камера, конструкция которой предложена американским ученым Скоттом А. Маклаки, вмонтирована в термостатируемый держатель с теплоизоляцией. Охлаждение распылительной камеры ведет к улучшению поддержания постоянства температуры; уменьшает вносимое количество паров растворителя и влаги. Уменьшение количества паров препятствует возможности образования оксидов и других мешающих веществ, образующих помехи (спектральные наложения).

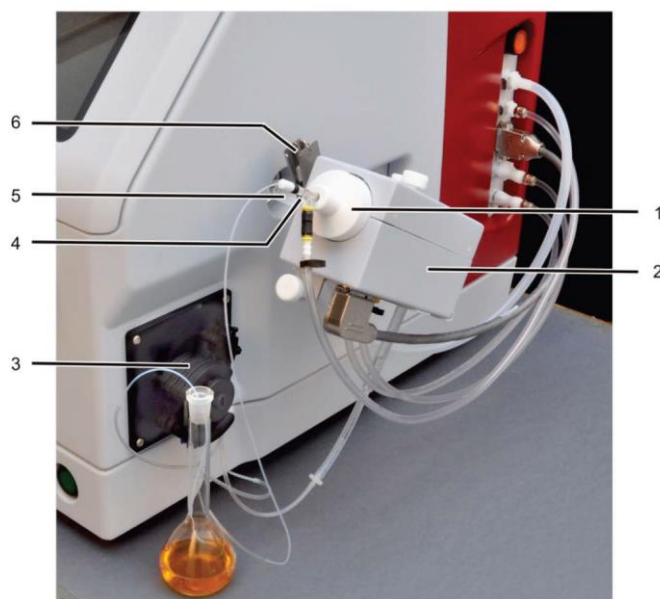
Распылительная камера и узел ее держателя находятся на установочном манипуляторе, расположенном на внешней стенке масс-спектрометра «Plasma_Quant», который может быть отключен при проведении инсталляционных работ и сервисного обслуживания.

В масс-спектрометре «Plasma_Quant» используется специальная трубка изготовленная из стекла для доставки аэрозоля из распылительной камеры в канал ввода в горелку. Стеклоанная трубка имеет канал подводки который обеспечивает оболочку газа.

Пробы, которые имеют высокое содержание матрицы (например, соленая вода морей) должны быть предварительно разведены непосредственно в системе для ввода пробы. Используемое в масс-спектрометре программное обеспечение позволяет выбирать низкую или высокую степень разбавления. Скорость газа проходящего через распылитель и газа, образующего оболочку, изменяются (для уменьшения воздействия матрицы в реальном масштабе времени). Время для подготовки пробы для анализа сведено к минимуму [429].



Рисунок 4.20 - Концентрический распылитель (слева) и распылительная камера (справа)»



1 - распылительная камера; 2 - термостатированный держатель; 3 - перистальтический насос; 4 - распылитель; 5 - трубка, переносящая в горелку; 6 - хомут для скрепления стеклянных деталей.

Рисунок 4.21 - Система для ввода пробы в масс-спектрометр «Plasma_Quant»

В плазме возникают не только ионы анализируемого вещества. Образующий плазму аргон и элементы матрицы (например хлор или кислород) способствуют появлению большого количества ионов заряженных положительно. Образующие ионы препятствуют обнаружению измеряемых элементов, так как имеют тоже самое отношение массы к заряду и поэтому приводят к спектральным наложениям, препятствующим регистрации измеряемых значений [429].

Таблица 4.8 - Общие элементы и мешающие ионы

Анализируемые элементы	Мешающие ионы
^{40}Ca	^{40}Ar
^{51}V	$^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}$
^{52}Cr	$^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^1\text{H}$, $^{36}\text{Ar}^{16}\text{O}$, $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}$
^{53}Cr	$^{37}\text{Cl}^{18}\text{O}$, $^{40}\text{Ar}^{13}\text{C}$,
^{56}Fe	$^{40}\text{Ca}^{16}\text{O}$, $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$,
^{75}As	$^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$
^{78}Se	$^{40}\text{Ar}^{38}\text{Ar}$
^{80}Se	$^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ar}$

Английское сокращение «iCRC» происходит от слов «integrated Collision Reaction Cell» (встроенная реакционная ячейка столкновений). Следует отметить, что конструкция такой ячейки запатентована. Предложенная в данном масс-

спектрометре ячейка зарекомендовала себя более эффективной, чем ранее применявшиеся ячейки столкновений. Ячейка «iCRC» способствует удалению мешающих ионов до того, как они попадают в анализатор масс, за счет ввода газов (гелия или водорода) в генерируемую плазму, проходящую через отделяющий конус. Водород удаляет мешающие ионы вследствие реакции с ним. Как показывает практика после воздействия водорода повторных химических взаимодействий не происходит. Образующиеся побочные продукты реакции нейтральные ионы и ионы H^+ , мешающего влияния не оказывают [429].

Кроме того, реакционная ячейка столкновений нового поколения способствует тому, что скорость движения всех ионов существенно уменьшается, из-за взаимных соударений ионов на их пути с частицами газа. Более серьезное внимание следует уделять мешающим многоатомным ионам крупнее тех, которые подлежат анализу. Следует отметить, что многоатомные ионы соударяются с атомами гелия чаще, и поэтому теряют скорость быстрее. Эти ионы удаляются из анализатора масс дискриминацией по кинетической энергии, которая реализуется в ионной оптической системе. Применение интегрированной реакционной ячейки столкновений обеспечивает лучшее отношение сигнала к шуму, то есть к однозначному уменьшению пределов обнаружения анализируемых элементов [429].

Анализатор масс обладает очень высокой разрешающей способностью (обозначаемой английским сокращением «HD»), в него входят квадрупольный фильтр для масс и запатентованные искривленные предварительные фильтры (см. рисунок 4.22). Предварительные фильтры находятся на входе анализатора масс и представляют собой 4 изогнутых стержня, к которым подается ток высокой частоты. Предварительные фильтры обеспечивают передвижение ионов по искривленной траектории, что обеспечивает полное экранирование фильтра для масс от нейтральных частиц, которые имеют высокую энергию и на которые высокочастотное поле не влияет, из-за чего такие частицы передвигаются по исходной линейной траектории. Поэтому, из-за смещения анализатора масс с оси, постоянный фон остается на очень низком уровне, и анализатор масс становится

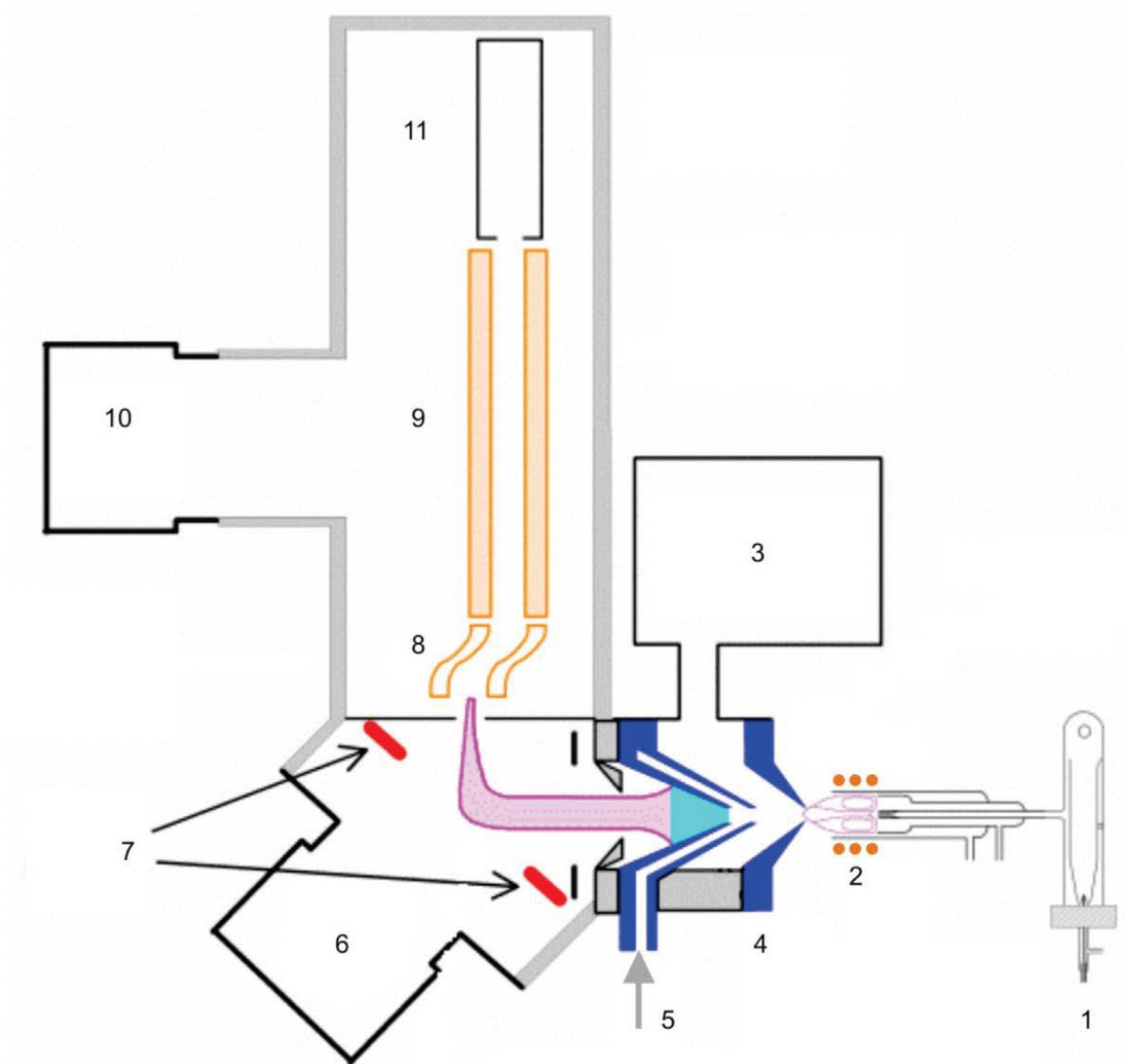
экранированным от загрязнений. Такого рода система самостоятельной очистки обеспечивает стабильную работу масс-спектрометра и избавляет от необходимости выполнения работ по техническому обслуживанию.

Квадрупольным фильтром для масс ионы разделяются по отношениям массы к заряду (m/z). В состав фильтра включены 4 проводящих стержня, находящихся на изолирующих держателях. Стержни размещены параллельно, а их оси приходятся на углы квадрата.



Рисунок 4.22 - Искривленные предварительные фильтры и анализатор масс

Применяемый в масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой (в квадрупольном спектрометре) регистратор работает по тому же самому принципу, что и фотоумножитель. Анализируемый ион попадает в регистратор и сталкивается с первым динодом, благодаря чему выбивается свободный электрон. В свою очередь этот электрон с ускорением движется к следующему диноду, из которого выбивает несколько электронов. Затем, такие электроны еще с большим ускорением приближаются к последующему диноду, находящемуся на поверхности регистратора дальше. Каждый из этих электронов вновь выбивает несколько электронов. Такой процесс усиления продолжается до тех пор, пока в конце регистратора не образуется большое число электронов. Получаемый в процессе движения ионов значительный каскад электронов представляет собой электрический "импульс", численное значение которого может быть измерено цифровой электронной схемой регистратора.



1 - распылительная камера и распылитель; 2 - виртуально заземленная по центру катушка; 3 - ротационный форвакуумный насос; 4 - отбирающий конус; 5 - отделяющий конус со встроенной реакционной ячейкой столкновений; 6 - турбомолекулярный насос; 7 - ионное зеркало ReflexION; 8 - искривленные предварительные фильтры; 9 - квадрупольный анализатор масс с высокой разрешающей способностью; 10 - турбомолекулярный насос; 11 - регистратор «ADD10» (работающий только в цифровом режиме с расширенным динамическим диапазоном)

Рисунок 4.23 - Оснастка масс-спектрометра «Plasma_Quant»

С использованием масс-спектрометра «Plasma_Quant» были проанализированы исходные вещества после синтеза и после очистки эталонов сравнения. Полученные данные представлены в таблице 4.9.

Таблица 4.9 - Концентрация примесей в пробах до (верхнее значение) и после перекристаллизации (нижнее значение).

Образец →	Калий тетраоксалаат (ЭСКТ), ррб	Калий гидротартрат (ЭСКТ), ррб	Калий дигидрофосфат (ЭСКФ), ррб	Натрий моногидрофосфат (ЭСНФ), ррб	Натрий тетраборат (ЭСНТ), ррб	Натрий гидрокарбонат (ЭСНУ), ррб	Кальций гидроксид (ЭСКО), ррб
Примесь ↓							
Литий (Li)	-	-	5	-	3600	-	15
	-	-	3	-	2700	-	4
Бор (В)	-	-	450	-	-	-	-
	-	-	430	-	-	-	-
Натрий (Na)	810	640	750	-	-	-	1200
	630	450	420	-	-	-	850
Магний (Mg)	-	-	-	-	8	170	220
	-	-	-	-	3	150	180
Фосфор (P)	-	-	-	-	-	-	235
	-	-	-	-	-	-	210
Калий (K)	-	-	-	112	105	65	-
	-	-	-	65	87	40	-
Кальций (Ca)	-	-	-	-	660	-	-
	-	-	-	-	470	-	-
Хром (Cr)	-	17	12	-	-	200	14
	-	15	10	-	-	130	11
Никель (Ni)	-	-	-	25	-	-	180
	-	-	-	20	-	-	160
Медь (Cu)	-	-	-	-	-	-	21
	-	-	-	-	-	-	15
Рубидий (Rb)	65	84	65	-	-	-	5
	30	57	35	-	-	-	2
Цезий (Cs)	-	-	-	-	35	-	2
	-	-	-	-	25	-	1
Барий (Ba)	-	1200	150	-	17	17	220
	-	500	24	-	3	2	60
Свинец (Pb)	-	-	17	-	45	-	45
	-	-	5	-	10	-	12

Как видно из представленных данных, после очистки веществ наблюдается значительное уменьшение содержания щелочных металлов, а также бария и свинца, что в полной мере подтверждает эффективность применения метода перекристаллизации.

4.5 Результаты экспериментов по определению водородного показателя Государственных эталонов сравнения рН

После проведения синтеза и очистки, из полученных эталонов сравнения были приготовлены буферные растворы рН и проведено определение водородного показателя на Государственном первичном эталоне рН. Полученные результаты представлены рисунках 4.24–4.29 и в таблицах 4.10-4.18.

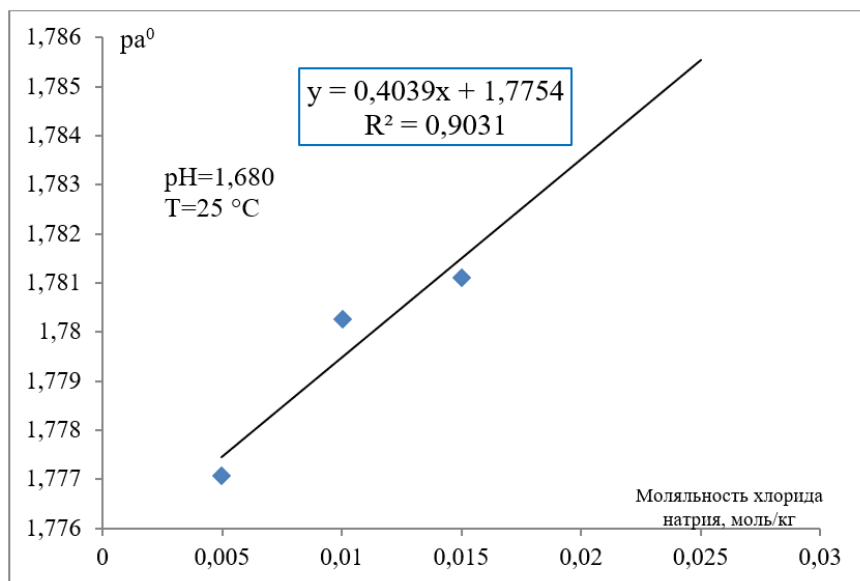


Рисунок 4.24 - Измерение функции кислотности и определение водородного показателя ЭСКТ

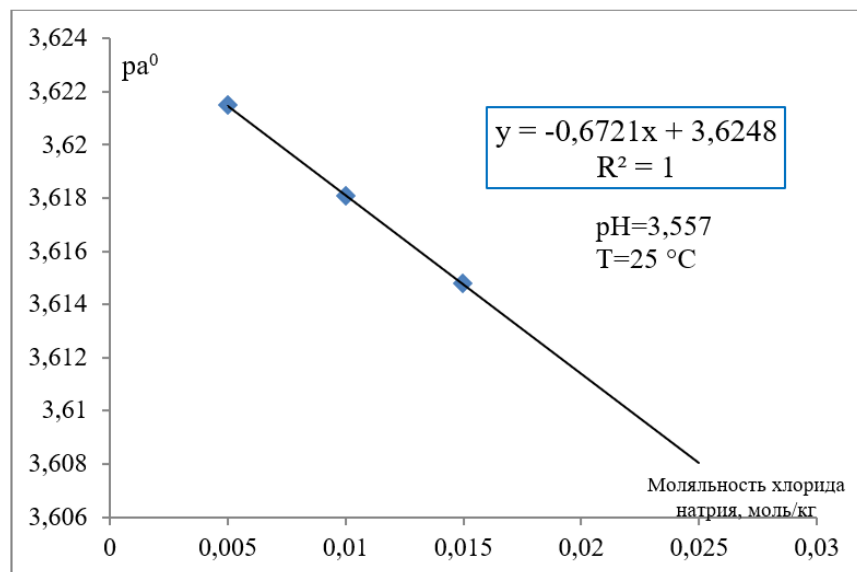


Рисунок 4.25 - Измерение функции кислотности и определение водородного показателя ЭСКТ

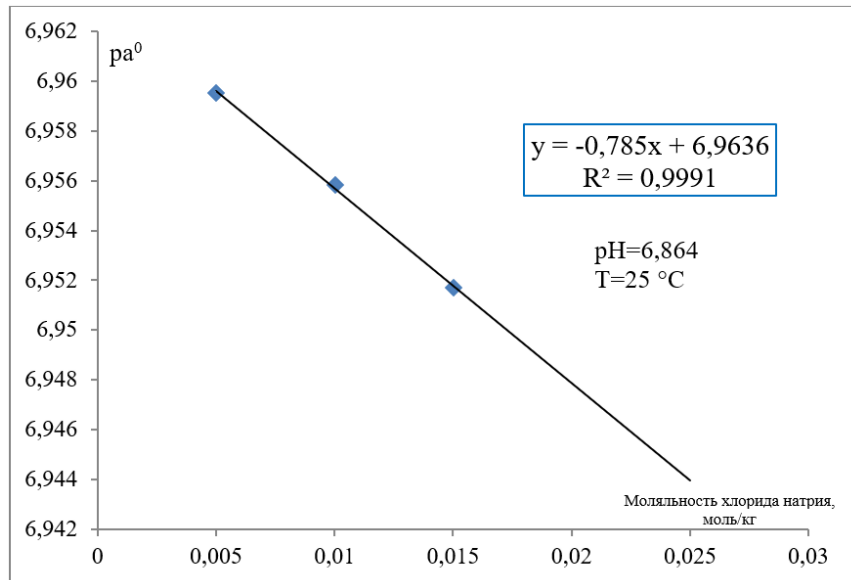


Рисунок 4.26 - Измерение функции кислотности и определение водородного показателя ЭСКФ + ЭСНФ

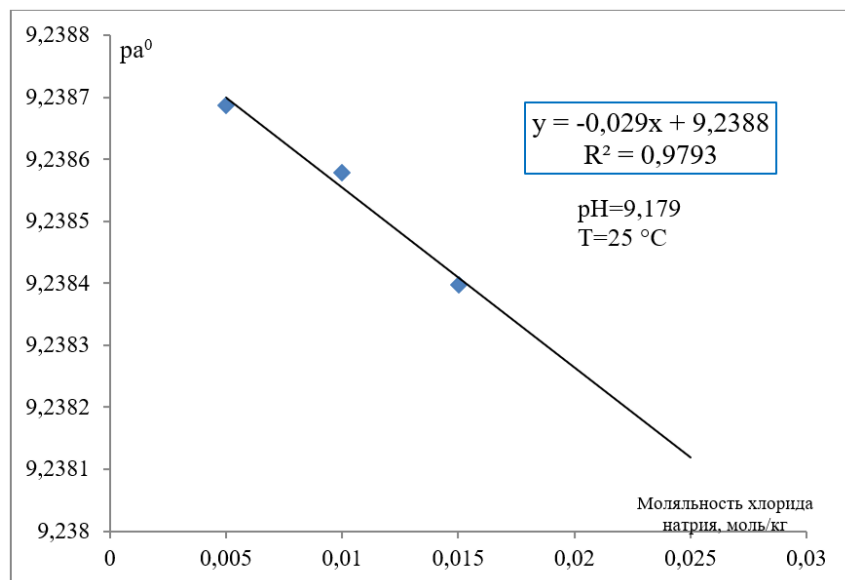


Рисунок 4.27 - Измерение функции кислотности и определение водородного показателя ЭСНТ

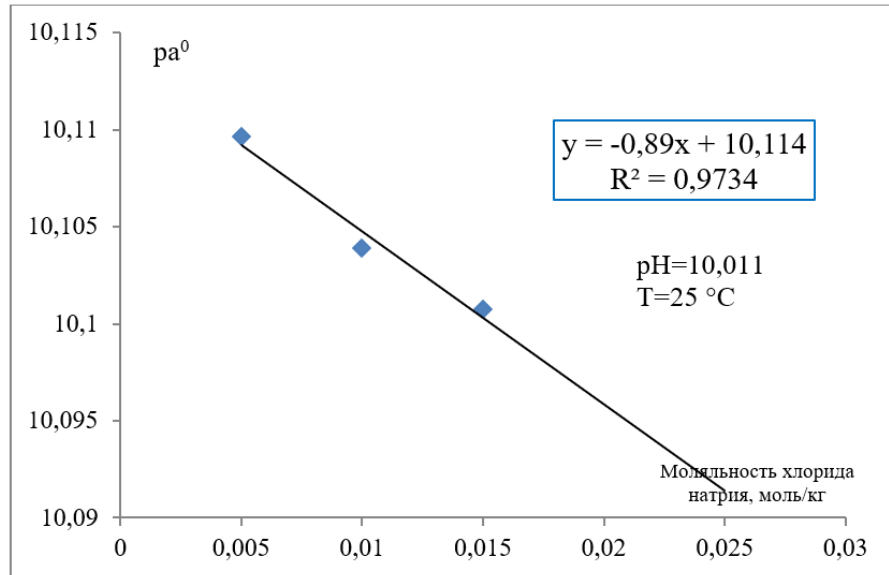


Рисунок 4.28 - Измерение функции кислотности и определение водородного показателя ЭСНУ

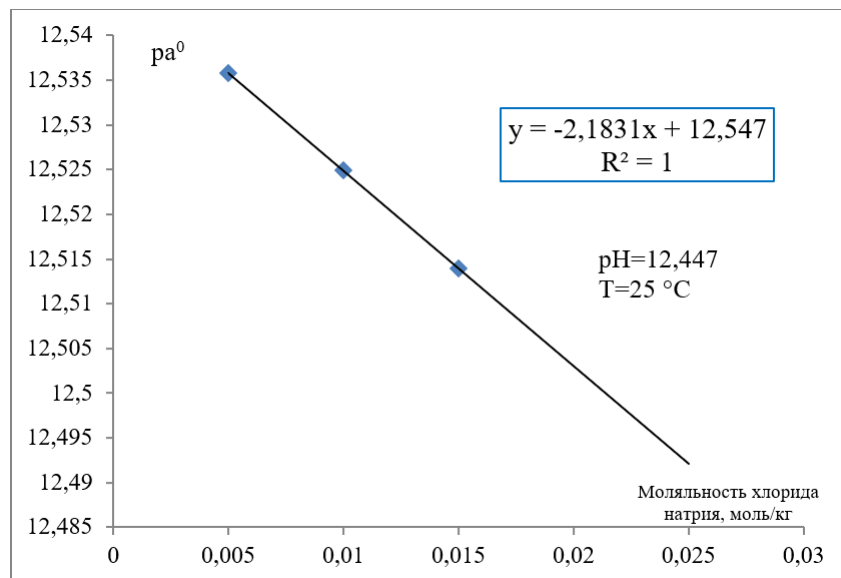


Рисунок 4.29 - Измерение функции кислотности и определение водородного показателя ЭСКО

Таблица 4.10 – Экспериментальные данные при измерении стандартного потенциала хлорсеребряного электрода в эксперименте 1

	Ячейка 1	Ячейка 2	Ячейка 3
Разность потенциала, В	0,463274	0,4633354	0,4632196
Атмосферное давление, Па	98864	98864	98864
Давление паров, Па	3170	3170	3170
Разность потенциалов с коррекцией, В	0,464008443	0,464069843	0,463954043
Моляльность соляной кислоты, моль/кг	0,010004	0,010004	0,010004
Температура, °С	24,958	24,958	24,958
Стандартный потенциал хлорсеребряного электрода, В	0,222241952	0,222303352	0,222187552

Таблица 4.11 - Экспериментальные данные при измерении стандартного потенциала хлорсеребряного электрода в эксперименте 2

	Ячейка 1	Ячейка 2	Ячейка 3
Разность потенциала, В	0,463172	0,463068	0,463082
Атмосферное давление, Па	97499	97499	97499
Давление паров, Па	3170	3170	3170
Разность потенциалов с коррекцией, В	0,464091026	0,463987026	0,464001026
Моляльность соляной кислоты, моль/кг	0,010005	0,010005	0,010005
Температура, °С	24,971	24,971	24,971
Стандартный потенциал хлорсеребряного электрода, В	0,222319128	0,222215128	0,222229128

Таблица 4.12 - Экспериментальные данные при измерении стандартного потенциала хлорсеребряного электрода в эксперименте 3

	Ячейка 1	Ячейка 2	Ячейка 3
Разность потенциала, В	0,463172	0,463068	0,463082
Атмосферное давление, Па	97499	97499	97499
Давление паров, Па	3170	3170	3170
Разность потенциалов с коррекцией, В	0,464091026	0,463987026	0,464001026
Моляльность соляной кислоты, моль/кг	0,010005	0,010005	0,010005
Температура, °С	24,971	24,971	24,971
Стандартный потенциал хлорсеребряного электрода, В	0,222319	0,222215	0,222229

Таблица 4.13 - Экспериментальные данные при измерении функции кислотности и определении водородного показателя ЭСКТ

	Ячейка 1	Ячейка 2	Ячейка 3
Разность потенциала, В	0,462778	0,445135	0,434802
Атмосферное давление, Па	99660	99660	99660
Давление паров, Па	3170	3170	3170
Разность потенциалов с коррекцией, В	0,463406	0,445763	0,43543
Моляльность соли, моль/кг	0,004987	0,010028	0,015
Температура, °С	24,967	24,967	24,967
Функция кислотности	1,775251	1,779319	1,781223
рН	1,680±0,0034*		

*- приведено значение суммарной стандартной неопределенности.

Таблица 4.14 – Экспериментальные данные при измерении функции кислотности и определении водородного показателя ЭСКГ

	Ячейка 1	Ячейка 2	Ячейка 3
Разность потенциала, В	0,571997	0,553854	0,543275
Атмосферное давление, Па	99330	99330	99330
Давление паров, Па	3170	3170	3170
Разность потенциалов с коррекцией, В	0,572669	0,554526	0,543947
Моляльность соли, моль/кг	0,004992	0,009997	0,014985
Температура, °С	24,963	24,963	24,963
Функция кислотности	3,62149	3,618086	3,614775
рН	3,557±0,0033*		
*- приведено значение суммарной стандартной неопределенности.			

Таблица 4.15 - Экспериментальные данные при измерении функции кислотности и определении водородного показателя ЭСКФ + ЭСНФ

	Ячейка 1	Ячейка 2	Ячейка 3
Разность потенциала, В	0,769329	0,75126	0,740553
Атмосферное давление, Па	99323	99323	99323
Давление паров, Па	3170	3170	3170
Разность потенциалов с коррекцией, В	0,770002	0,751933	0,741226
Моляльность соли, моль/кг	0,005012	0,010029	0,015027
Температура, °С	24,965	24,965	24,965
Функция кислотности	6,959556	6,95582	6,951693
рН	6,864±0,0034*		
*- приведено значение суммарной стандартной неопределенности.			

Таблица 4.16 - Экспериментальные данные при измерении функции кислотности и определении водородного показателя ЭСНТ

	Ячейка 1	Ячейка 2	Ячейка 3
Разность потенциала, В	0,904319	0,886515	0,876089
Атмосферное давление, Па	100613	100613	100613
Давление паров, Па	3170	3170	3170
Разность потенциалов с коррекцией, В	0,904821	0,887017	0,876591
Моляльность соли, моль/кг	0,005007	0,009988	0,015004
Температура, °С	24,96	24,96	24,96
Функция кислотности	9,238687	9,237984	9,239733
рН	9,179±0,0034*		

Таблица 4.17 - Экспериментальные данные при измерении функции кислотности и определении водородного показателя ЭСНУ

	Ячейка 1	Ячейка 2	Ячейка 3
Разность потенциала, В	0,955683	0,937497	0,926822
Атмосферное давление, Па	99122	99122	99122
Давление паров, Па	3170	3170	3170
Разность потенциалов с коррекцией, В	0,956383	0,938197	0,927522
Моляльность соли, моль/кг	0,004999	0,010004	0,015003
Температура, °С	24,961	24,961	24,961
Функция кислотности	10,10965	10,10392	10,10074
pH	10,011±0,0033*		

*- приведено значение суммарной стандартной неопределенности.

Таблица 4.18 - Экспериментальные данные при измерении функции кислотности и определении водородного показателя ЭСКО

	Ячейка 1	Ячейка 2	Ячейка 3
Разность потенциала, В	1,09900	1,08045	1,069405
Атмосферное давление, Па	98201	98201	98201
Давление паров, Па	3170	3170	3170
Разность потенциалов с коррекцией, В	1,099824	1,081274	1,070229
Моляльность соли, моль/кг	0,005004	0,010009	0,015009
Температура, °С	24,945	24,945	24,945
Функция кислотности	12,5357	12,5249	12,5139
pH	12,447±0,0034*		

*- приведено значение суммарной стандартной неопределенности.

При сравнении полученных результатов с ГОСТ 8.134-2014 [74] становится очевидным, что полученные значения совпадают в пределах неопределенности ГПЭ pH, что свидетельствует о правильном подходе к выбору метода создания эталонов сравнения.

На основе полученных эталонов сравнения в виде высокочистого калия фосфорнокислого однозамещенного и натрия фосфорнокислого двухзамещенного был приготовлен буферный раствор с нестандартным значением pH=7,000 и проведено определение водородного показателя на Государственном первичном эталоне pH.

На рисунке 4.30. представлены результаты экспериментов по определению водородного показателя буферного раствора, приготовленного из коммерческих химических веществ (данные представлены красным цветом) и эталонов сравнения (данные представлены синим цветом).

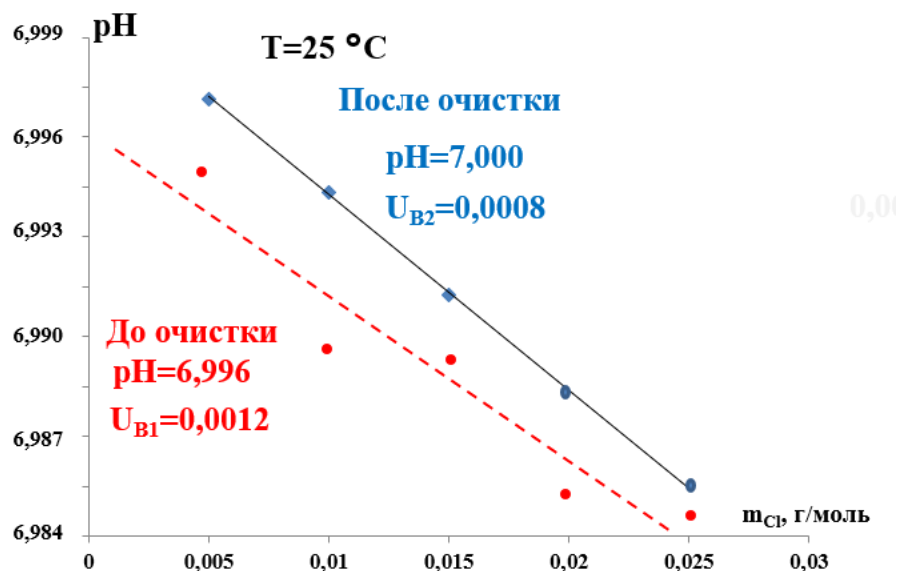


Рисунок 4.30 - Определение водородного показателя буферного раствора $pH=7,00$

Из данных видно, что после очистки достигнуто значение неопределённости измерений pH по типу В, не превышающее 0,0008. Таким образом, внедрение метода очистки химических веществ позволило снизить неопределенность измерений pH по типу В на 33 %.

Следующий этап работы был направлен на создание рабочего эталона pH со значением 7,00 с использованием разработанных эталонов сравнения.

4.6 Разработка рабочего эталона pH со значением $pH=7,00$

Измерения водородного показателя являются на сегодняшний день одними из самых распространенных методов контроля состава водных сред. pH является основополагающей, важнейшей физико-химической величиной, характеризующей кислотно-щелочные свойства растворов. Значение pH является важнейшим параметром при прохождении многих химических реакций.

Благодаря развитию современных технологий и новым инженерным решениям в области рН-метрии, процесс измерения водородного показателя упростился и стал доступен более широкому кругу пользователей.

Начиная с 1995 года ФГУП «ВНИИФТРИ» выпускает рабочие эталоны 2-го разряда рН, которые предназначены для поверки, градуировки и калибровки средств измерений рН, а также для контроля метрологических характеристик СИ при проведении испытаний, в том числе для целей утверждения типа, для контроля погрешностей методик выполнения измерений (МВИ) рН жидких сред. В 2013 году были проведены работы по разработке технологии создания буферного раствора и стандарт-титра со значением рН=7,00–рабочего эталона рН 2-го разряда, который является одним из самых востребованных из нестандартных растворов при поверке и калибровке средств измерений рН (рисунок 4.31).

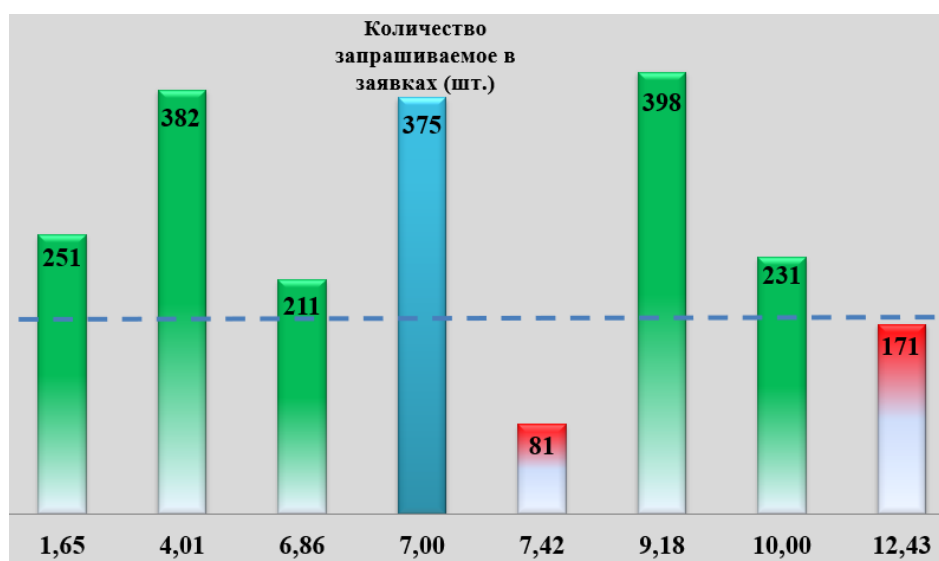


Рисунок 4.31 - Количество реализованных во ФГУП "ВНИИФТРИ" буферных растворов – рабочих эталонов рН 2-го разряда (шт.)

Однако, несмотря на востребованность, данный буферный раствор отсутствует во вторичных шкалах рН как России, так и за рубежом [68, 74, 394].

Как было отмечено выше, настоящее время, ведутся совместные международные работы по пересмотру и гармонизации шкал рН в рамках рекомендации Международной организации законодательной метрологии (МОЗМ). Так как разрабатываемая шкала будет содержать в себе значение рН =

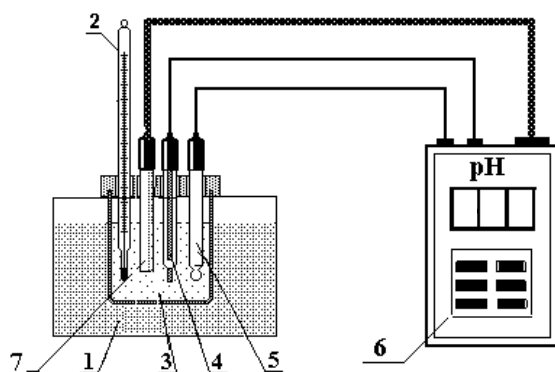
7,00 в области температур от + 5 °С до + 50 °С, то появилась необходимость исследовать температурную зависимость буферного раствора в данном диапазоне.

Для проведения экспериментов был приготовлен фосфатный буферный раствор в количестве 50 литров. Рецепт приготовления буферного раствора приведена в таблице 4.19. Для приготовления раствора были взяты химические вещества, которые были предварительно очищены методом двойной перекристаллизации с использованием деионизированной воды с удельной проводимостью не менее $\sigma=18$ МОм/см. После проведения перекристаллизации вещества были подвергнуты трехстадийной сушке при температурах $T=30, 50$ и 110 °С до постоянной массы навески «свидетеля» [400].

Таблица 4.19 - Рецепт приготовления буферного раствора со значением $pH=7,00$

Химические вещества, входящие в буферный раствор	Масса* веществ, входящих в состав буферного раствора, г	Концентрация веществ в рабочем эталоне, моль/кг	Значение pH рабочего эталона при температуре 25 °С
Калий дигидрофосфат KH_2PO_4	2,8400	0,021	7,00
Натрий моногидрофосфат Na_2HPO_4	4,2500	0,030	
* - приведены массы навесок для приготовления 1 дм ³ (1 л) буферного раствора при температуре 20 °С			

При проведении экспериментов по исследованию температурной зависимости pH фосфатного буфера была использована экспериментальная установка, представленная на рисунке 4.32.



1-термостат водяной; 2 – термометр ртутный стеклянный лабораторный; 3 – стакан с буферным раствором - рабочим эталоном рН; 4 – электрод сравнения (вспомогательный электрод) из состава прибора; 5 – измерительный (стеклянный) электрод из состава прибора; 6 - измерительный преобразователь из состава прибора; 7 - термокомпенсатор с соединительным кабелем.

Рисунок 4.32 - Установка для определения температурной зависимости рН фосфатного буфера [400]

Методика экспериментов заключалась в последовательном измерении значений водородного показателя стеклянным измерительным электродом в термостатируемой емкости с буферным раствором со значением рН=7,00 ($T=25$ °С) с шагом изменения температуры равным 0,5 °С. Температура раствора контролировалась при помощи высокоточного платинового термометра с погрешностью измерений $\pm 0,1$ °С.

К сожалению, из-за внешних условий окружающей среды и технической возможности термостата, удалось достичь минимального значения температуры в $T=15$ °С.

Было проведено 5 независимых экспериментов, в результате которых определена температурная зависимость рН фосфатного буферного раствора в интервале от +15 до +50 °С, представленная в таблице 4.20.

Таблица 4.20 - Ключевые точки температурной зависимости определенные рабочим методом измерения рН при помощи стеклянного электрода [400].

Температура, °С	рН	Δ рН
10*	7,06	$\pm 0,02$
15	7,04	$\pm 0,02$
20	7,02	$\pm 0,01$
25	7,00	$\pm 0,01$
30	6,98	$\pm 0,01$
35	6,97	$\pm 0,01$
40	6,96	$\pm 0,01$
45	6,95	$\pm 0,02$
50	6,95	$\pm 0,02$

* - значение полученное экстраполяцией.

Как видно из полученных данных значение рН при увеличении температуры раствора уменьшается, что хорошо согласуется с литературными данными [24]. Погрешность определения рН составила $\pm 0,01$, в диапазоне температур от +20 до +40 °С и $\pm 0,02$ при температурах лежащих за границами указанного диапазона.

Для подтверждения полученных результатов рН буферного раствора был измерен первичным методом измерения рН на установке, представленной в главе 2 на рисунке 2.8.

Результаты определения рН первичным методом определения рН представлены в таблице 4.21.

Таблица 4.21 - Ключевые точки температурной зависимости определенные первичным методом измерения рН при помощи ячейек Харнеда [400].

Температура, °С	рН	Δ рН
15	7,043	$\pm 0,007$
20	7,024	$\pm 0,007$
25	7,003	$\pm 0,007$
30	6,982	$\pm 0,007$
35	6,971	$\pm 0,007$
40	6,962	$\pm 0,007$
45	6,953	$\pm 0,008$
50	6,951	$\pm 0,008$
55	6,953	$\pm 0,008$

Заключительным этапом была проверка однородности изготовленного рабочего эталона рН. Результаты экспериментов представлены в таблице 4.22.

Таблица 4.22 – Результаты проверки однородности образцов буферного раствора со значением $pH = 7,00$.

Требования ТД	Результаты измерений ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$)			Требование ГПС рН
	Образец 1	Образец 2	Образец 3	
Значение $pH = 7,00$	7,004	7,002	7,003	-
Пределы допускаемой абсолютной погрешности воспроизведения рН	$\pm 0,007$	$\pm 0,007$	$\pm 0,007$	$\pm 0,010$

Значения допускаемой абсолютной погрешности рН для трех образцов соответствует требованиям, предъявляемым к рабочим эталонам рН 2-го разряда, в соответствии с поверочной схемой для средств измерений рН. Созданный рабочий эталон рН со значением 7,00 был внесен в Государственный реестр средств измерений (см. Приложение А) и успешно выпускается во ФГУП «ВНИИФТРИ» в настоящее время.

Для подтверждения точности разработанного рабочего эталона рН со значением $pH = 7,00$, в рамках КОOMET были проведены пилотные сличения под регистрационным номером 655/RU/15 [436].

Проект сличения зарегистрирован в КОOMET 19 января 2015 г., был представлен на заседании рабочей группы по электрохимическому анализу (EAWG) при Консультационном Комитете по количеству вещества (CCQM) 16 апреля 2016 г. в Париже и согласован Секретариатом КОOMET 25 октября 2016 г. Подобное сличение проводилось ранее в 2008 году (Проект КОOMET 421/RU/08 «Дополнительные сличения рабочих эталонов рН») [86].

В сличениях проводили определение функции кислотности (с использованием ячеек Харнеда) и значения рН (с использованием дифференциальной потенциометрической ячейки или измерительного преобразователя со стеклянным электродом) фосфатного буфера со значением $pH \sim 7,00$ при температуре $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Для участия в сличении было зарегистрировано 8 национальных зарубежных метрологических институтов (Германия, Турция, Грузия, Беларусь, Украина, Молдова, Казахстан, Кыргызстан), 3 ведущих российских

метрологических института (ВНИИФТРИ, ВНИИМ, УНИИМ) и 7 Центров стандартизации и метрологии России.

Сличения проводились по радиальной схеме. Лабораторией-координатором из гидрофосфата натрия Na_2HPO_4 (Panreac, >99,5%), калия дигидрофосфата KH_2PO_4 (Panreac, >99,5%) и деионизированной воды (Metrohm, Class 1) 01 августа 2016 г. был приготовлен и охарактеризован буферный раствор со значением pH около 7,0, который затем рассылался участникам. Массовая доля воды в буферном растворе составила $w=0,99288$.

Было приготовлено 35 л буферного раствора. После приготовления раствор был разлит в чистые пластиковые бутылки объемом 0,5 л с плотно завинчивающимися крышками. Бутылки были пронумерованы, взвешены по 3 раза и запаяны в фольгированные пакеты, снабженные замком «zip-lock». На каждый пакет и на каждую бутылку была наклеена этикетка с указанием названия сличения и номера бутылки. Пакеты с бутылками помещали в картонную транспортную тару. Каждый участник сличений в зависимости от заявленного метода проведения измерений получал 2 или 4 бутылки.

Для проверки гомогенности приготовленного образца было случайным образом отобрано 3 бутылки (№№ 06, 22, 52). Для каждой из отобранных бутылок было определено значение функции кислотности с применением Государственного первичного эталона показателя pH активности ионов водорода в водных растворах ГЭТ 54-2011. Результаты измерений приведены на рисунке 4.33 и в таблице 4.23. Обнаружено, что существенные расхождения в результатах измерений отсутствуют.

Таблица 4.23 – Результаты проверки гомогенности образца

№ бутылки	Значение p_a^0	$U(k=2)$
06	7,1137	0,0041
22	7,1139	0,0040
52	7,1135	0,0041

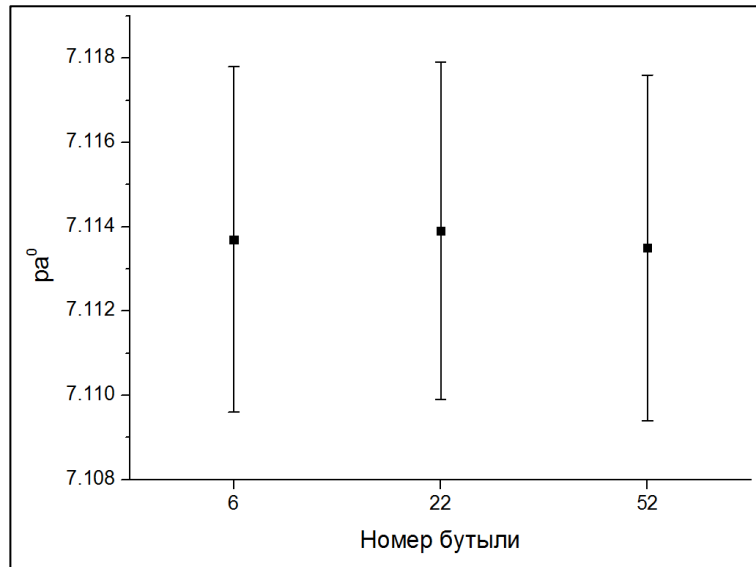


Рисунок 4.33 - Проверка гомогенности образца. Приведенные границы расширенной неопределенности, которые соответствуют $k = 2$

После получения образцов участники выдерживали их в течение не менее 3 дней в лаборатории, где проводилось взвешивание, не извлекая образцы из транспортной тары.

Вскрывали транспортную тару и пакеты и извлекали из них ёмкости с образцами. Убеждались визуально в отсутствии механических повреждений ёмкостей, отсутствия течей, капель жидкости на внешних стенках или в пакетах, осадка. Не удаляя запечатывающую ленту и/или этикетку, проводили взвешивание бутылей. Рассчитывали массу бутылей с коррекцией на выталкивание, считая плотности бутылки и раствора равными 1000 кг/м^3 .

Результаты взвешиваний и условия взвешивания (температура окружающей среды, атмосферное давление, влажность воздуха) заносили в форму-отчет. Заполненную форму отправляли в лабораторию - координатор. Расхождение по результатам взвешиваний Δ_i между массой образца перед отправкой и после получения, рассчитанное по формуле (4.10), как правило, не превышало 0,2 г, что говорит об отсутствии каких-либо существенных изменений при транспортировке пробы. Результаты взвешиваний приведены на рисунке 4.34.

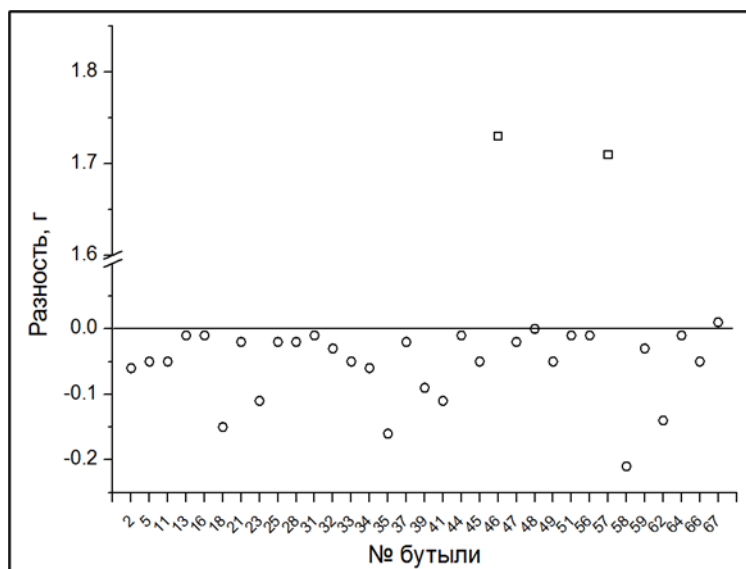


Рисунок 4.34 - Результаты контроля целостности образцов определенные весовым методом

$$\Delta_i = m_{0,i} - m_{1,i} \quad (4.10)$$

где Δ_i – расхождение масс для i -й бутылки; $m_{0,i}$ – масса i -й бутылки с поправкой на выталкивание, измеренная лабораторией-координатором; $m_{1,i}$ – масса i -й бутылки с поправкой на выталкивание, измеренная участником сличений.

При анализе данных присланных участниками сличений, было зафиксировано два выбивающихся значения (1,73 и 1,71 г), которые были получены от ФГУП «ВНИИМ». Сильное расхождение результатов, вероятно, связано с ошибкой взвешивания, учитывая, что расхождение масс идет со знаком «ПЛЮС».

Контроль стабильности образца осуществлялся первичным методом с использованием ячеек Харнеда. Измерения проводились не реже 1 раза в 2 недели в течение всего периода измерений после рассылки образцов. За весь период измерений, существенных расхождений относительно исходного значения p_{a0} , измеренного сразу после приготовления буферного раствора обнаружено не было (более $\pm 0,003$ рН). Результаты измерений по проверке долговременной стабильности образца приведены на рисунке 4.35 и в таблице 4.24.

Таблица 4.24 – Результаты проверки долговременной стабильности образца

Дата	№ бутылки	Значение p_a^0	$U(k=2)$
август 2016	6	7,1137	0,0041
сентябрь 2016	9	7,1136	0,0041
октябрь 2016	14	7,1136	0,0041
декабрь 2016	20	7,1137	0,0041
январь 2017	1	7,1134	0,0041

Выбор метода измерений, калибровочных стандартов, подготовка реактивов и оборудования были полностью оставлены на усмотрение участников. В ходе сличения участниками были использованы: первичный метод измерений (с использованием ячеек Харнеда), вторичный метод (дифференциальная потенциометрическая ячейка) и рабочий метод (измерительный преобразователь с комбинированным стеклянным электродом или с электродной системой, состоящей из электрода сравнения и стеклянного электрода). Подробное описание использованных методов соответствует описаниям в рекомендациях IUPAC от 2002 года [68].

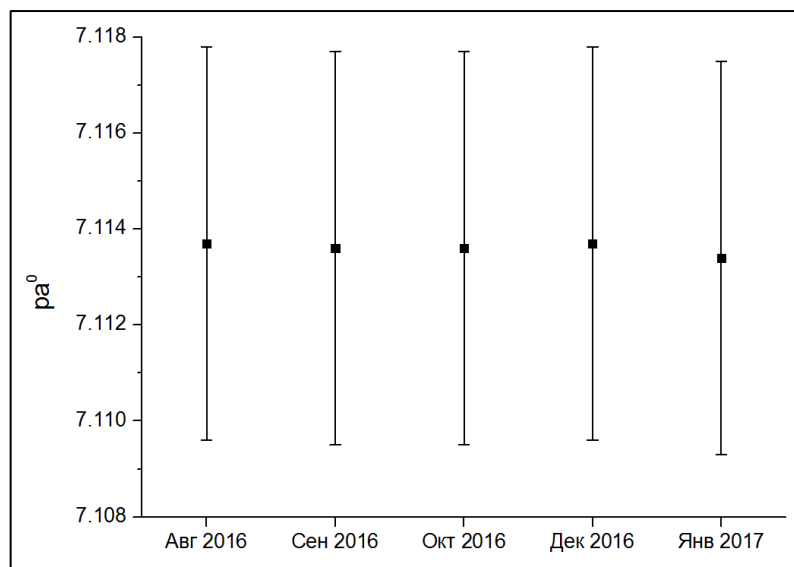


Рисунок 4.35 - Проверка долговременной стабильности образца

Участниками сличения были предложены различные модели и использованы разные подходы к проведению калибровки для измерений рабочим методом. Наиболее распространенной является модель, предложенная в [68] (формулы (4.11-4.15)). Данная модель была использована следующими участниками: ВНИИФТРИ, ВНИИМ, INM, ЦО ЦСМ МО, КЫРГЫЗСТАНДАРТ, ННЦСМ, ТюменьЦСМ, УМТС, УНИИМ, УралТест, ЧувашЦСМ.

$$pH_x = pH_1 - \frac{E_x - E_1}{k'} \quad (4.11)$$

$$k' = \frac{E_1 - E_2}{pH_1 - pH_2} \quad (4.12)$$

$$pH_x = \frac{E_0 - E_x}{k'} \quad (4.13)$$

$$k' = \frac{n \sum (pH_i \cdot E_i) - \sum pH_i \sum E_i}{n \sum pH_i^2 - (\sum pH_i)^2} \quad (4.14)$$

$$E_0 = \frac{\sum E_i - k' \sum pH_i}{n} \quad (4.15)$$

pH_x – значение рН исследуемого раствора; pH_i – значения рН градуировочных растворов; E_x – значение ЭДС электродной системы, измеренное в исследуемом растворе; E_i – значения ЭДС электродной системы, измеренные в градуировочных растворах; n – число точек, использованных для градуировки.

Формулы (4.11–4.12) используется при двухточечной градуировке, формулы (4.13–4.15) – при многоточечной. Формулы (4.11–4.15) не содержат температуры раствора, при которой проводятся измерения, в явном виде. Считается, что температурный фактор учитывается при градуировке прибора, однако это вызывает определенные трудности при учете данного вклада в суммарную неопределенность измерений. Учет температуры в явном виде был проведен в модели (4.16), предложенной РостовЦСМ:

$$pH_x = pH_1 + \frac{E_x - E_1}{E_2 - E_1} \cdot \frac{pH_1 - pH_2}{1 + \alpha T} + rep(pH_x) \quad (4.16)$$

α – поправочный коэффициент; $rep(pH_x)$ – воспроизводимость измерений.

Другим методом учета температуры является выражение наклона градуировочной прямой k' в виде $(a_2 RT \ln(10)) / F$, где a_2 – коэффициент, учитывающий отклонение от Нернстовского наклона.

Обработка результатов измерений проводилась в соответствии с документами [335,336].

Результаты измерений участников сличений первичным методом сведены в таблицу 4.25.

Таблица 4.25 – Результаты измерения функции кислотности

Участник	Дата измерений	Значение pa^0	U(k=2)
VNIIFTRI	20.12.2016	7,1137	0,0041
РТВ	14.12.2016	7,1134	0,0021
TUBITAK	11.11.2016	7,1142	0,0057
GeoSTM	01,12-27.12.2016	7,1150	0,0044
КазИнМетр	24.01.2017	7,1117	0,0040

Проверка на согласованность результатов по [335,336] не выявила существенных отклонений или необходимости учета дополнительных факторов. В качестве оценки референтного значения (reference value, RV) для функции кислотности было выбрано взвешенное среднее, рассчитанное по формуле (4.17):

$$\overline{pa^0}_w = \frac{\sum pa^0_i / u^2(pa^0_i)}{\sum 1/u^2(pa^0_i)} \quad (4.17)$$

$\overline{pa^0}_w$ – взвешенное среднее (оценка для референтного значения ключевого сличения); pa^0_i – значения функций кислотности, измеренные участниками; $u(pa^0_i)$ – стандартные суммарные неопределенности значений функций кислотности, измеренных участниками.

Неопределенность для оценки RV была рассчитана по формуле (4.18):

$$\frac{1}{u^2(\overline{pa^0}_w)} = \sum \frac{1}{u^2(pa^0_i)} \quad (4.18)$$

Значение $RV(pa^0)$ составило $7,1134 \pm 0,0015$ (k=2). Результаты измерений первичным методом, RV и границы расширенной неопределенности RV (k=2) графически представлены на рисунке 4.36.

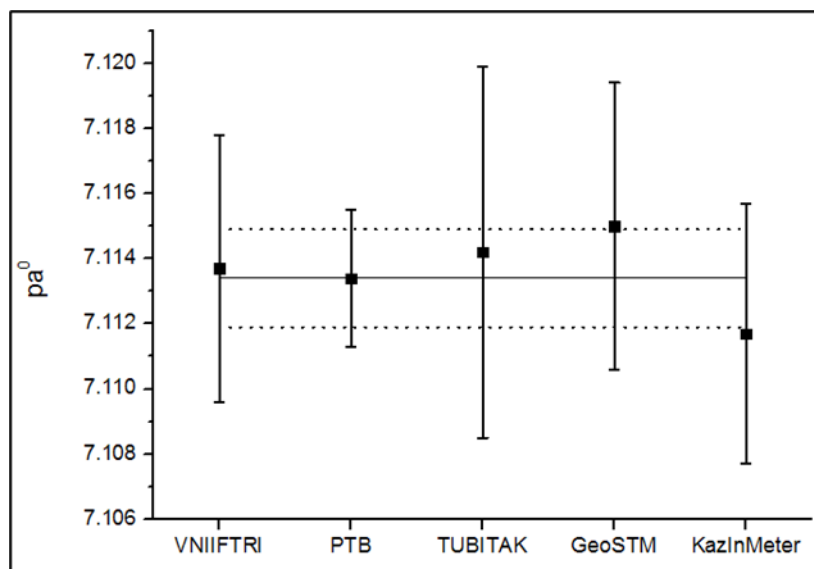


Рисунок 4.36 - Результаты измерения функции кислотности. Сплошная горизонтальная линия – RV, пунктирные – границы расширенной неопределенности RV.

Полученные участниками значения pH образца и рассчитанные расширенные неопределенности с коэффициентом охвата $k=2$ при измерениях вторичным и рабочим методами приведены в таблице 4.26 и на рисунках 4.37 и 4.38. Большинство участников приводили значения pH для каждой присланной бутылки отдельно; в таком случае значение pH, измеренное каждым участником, рассчитывалось как среднее арифметическое.

Таблица 4.26 – Результаты измерения pH

Участник	Дата измерений	Значение pH	U(k=2)
ВНИИФТРИ	01.08.2016- 29.01.2017	6,995	0,020
БелГИМ	07.12-08.12.2016	6,9943	0,0068
ВНИИМ	20.12.2016	7,002	0,012
ИНМ	12.10-24.11.2016	7,025	0,036
КЫРГЫЗСТАНДАРТ	03.11-10.12.2016	7,002	0,013
ЦО ЦСМ МО	23.12.2016	7,000	0,046
ННЦСМ	24.11-28.11.2016	7,003	0,020
РостовЦСМ	24.12.2016	7,000	0,016
РязаньЦСМ	26.12.2016	7,020	0,20
ТюменьЦСМ	13.01.2017	6,930	0,035
УНИИМ	29.12.2016	6,994	0,011
УМТС	28.12.2016	7,020	0,02
УралТест	13.01.2017	7,000	0,030
ЧувашЦСМ	08.10.2016	6,996	0,008

Из данных таблицы видно, что один из результатов измерений (ТюменьЦСМ) заметно отличается от остальных. Результат измерений

ТюменьЦСМ согласно критерию Диксона (Q-критерий) был определен, как промах ($Q=0,674$ при $Q_{крит}=0,488$ для уровня достоверности 99%) и не использовался при расчете RV . Дополнительно были проведены расчеты оценки RV для pH и расширенной неопределенности с $k=3$ ($6,997\pm 0,006$). Результат ТюменьЦСМ не перекрывался с оценкой RV в пределах границ неопределенности даже в этом случае.

На основании ММ-оценки (ММ-estimator) с использованием языка R (x64, версия 3.3.2, пакет MASS, версия 7.3–45) была получена оценка RV для pH .

Значение $RV(pH)$ составило $6,997\pm 0,004$ ($k=2$).

Результаты измерений pH вторичным и рабочим методами, RV и неопределенность RV ($k=2$) графически представлены на рис. 4.37 и 4.38.

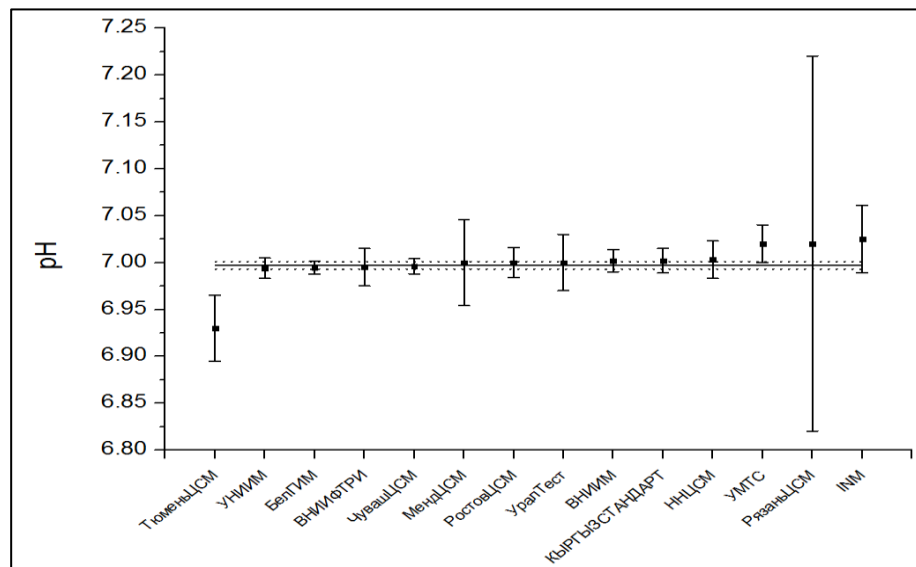


Рисунок 4.37 -. Результаты измерений pH вторичным и рабочим методами

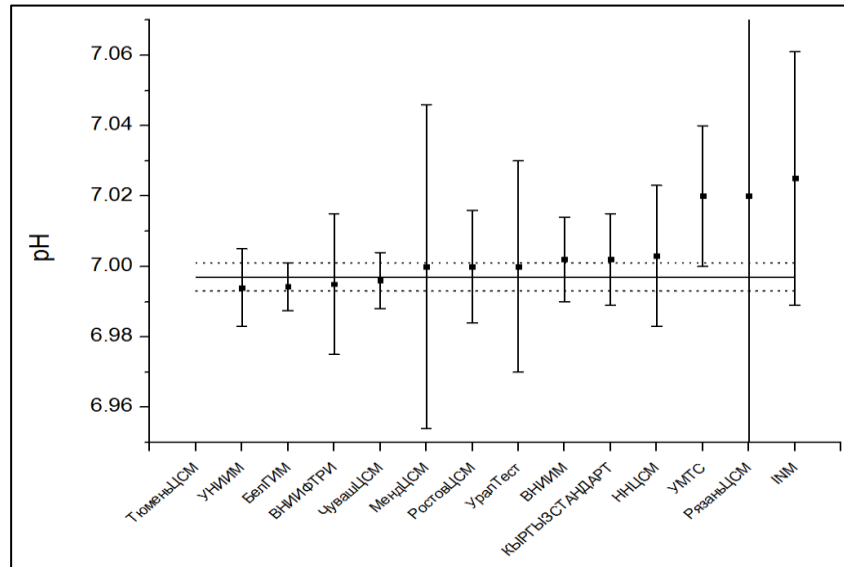


Рисунок 4.38 - Результаты измерений рН вторичным и рабочим методами без учета данных ТюменьЦСМ

Результаты измерений первичным методом хорошо согласуются между собой, в том числе и по заявленным неопределенностям измерений. Это объясняется наличием четкой модели экспериментов и высокой квалификацией специалистов, проводящих измерения. Факторы, учтенные при расчете неопределенности при измерениях первичным методом, сведены в таблицу 4.27.

Некоторые участники не учитывали при расчете неопределенности постоянных и неопределенность линейной регрессии. При тщательном планировании и проведении эксперимента коэффициент корреляции линейной регрессии $\geq 0,98$, что сводит общий вклад в неопределенность от данного фактора к величине $< 5\%$ от общей неопределенности. Вклады от неопределенностей постоянных составляют $< 0,1\%$ каждый и поэтому могут не учитываться при расчете.

Основным вкладом в неопределенность ($> 80\%$) является неопределенность значения стандартного потенциала хлорсеребряного электрода. Вторым и третьим по величине являются вклады от неопределенностей добавок хлорид-ионов ($\sim 3\%$) и измеренной ЭДС ($\sim 3\%$).

Таблица 4.27 – Факторы, учтенные при расчете неопределенности при измерениях первичным методом. В скобках указан тип неопределенности (А или В)

	ВНИИФТРИ	РТВ	TUBITAK	GeoSTM	KazInMeter
Стандартный потенциал хлорсеребряного электрода (В)	+	+	+	+	+
ЭДС ячеек (А)	+	+	+	+	+
Парциальное давление водорода (В)	+	+	+	+	+
Моляльность хлорида (добавка) (В)	+	+	+	+	+
Температура (В)	+	+	+	+	+
Линейная регрессия (А)	+	+	-	+	-
Постоянная Фарадея (В)	+	+	-	-	-
Универсальная газовая постоянная (В)	+	-	-	-	-

С использованием формул (4.18–4.20) были рассчитаны степени эквивалентности D и соответствующие им неопределенности для каждого участника. Результаты расчетов сведены в таблице 4.28 и представлены графически на рисунке 4.39.

Таблица 4.28 – Полученные степени эквивалентности участников сличения – первичный метод определения рН

Участник	D_i	$U(k=2)$
VNIIFTRI	0,0003	0,0038
РТВ	0,0000	0,0015
TUBITAK	0,0008	0,0055
GeoSTM	0,0016	0,0041
KazInMetr	-0,0017	0,0037

$$D_i = pa^0_i - RV(pa^0) \quad (4.18)$$

$$u(D_i) = \sqrt{u^2(RV(pa^0)) + (1 - 2 \cdot w_i) \cdot u^2(pa^0_i)} \quad (4.19)$$

$$w_i = \frac{1/u^2(pa^0_i)}{\sum 1/u^2(pa^0_i)} \quad (4.20)$$

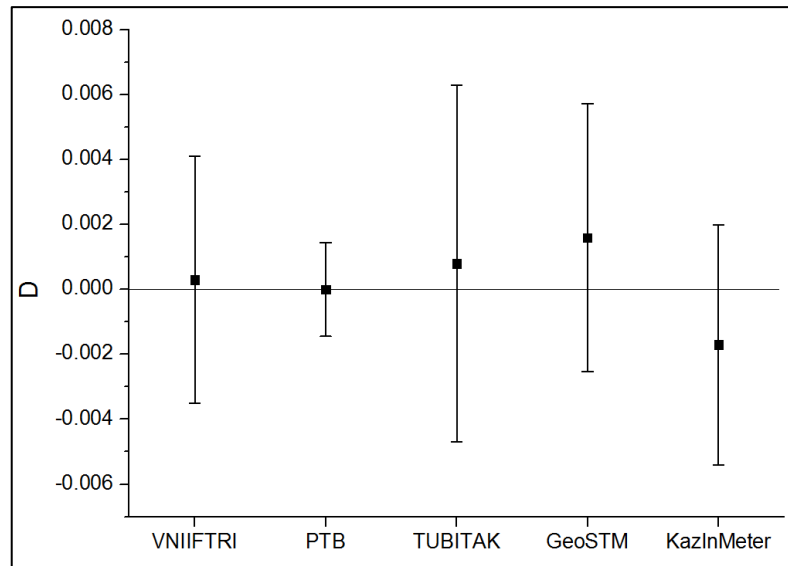


Рисунок 4.39 - Степени эквивалентности участников сличения – первичный метод

Вторичный метод измерений был использован только одним участником (БелГИМ). Поскольку данным участником не было предоставлено значение p_a^0 , данный результат не использовался для расчета $RV(p_a^0)$. Несмотря на значительную разность рН растворов (6,857 для раствора сравнения и $\sim 7,0$ для измеряемого), полученный результат хорошо согласуется с результатами измерений рабочим методом. Вклад диффузионного потенциала был учтен косвенно через неисключенную систематическую погрешность использованного оборудования (таблица 4.29).

Таблица 4.29 – Факторы, учтенные при расчете неопределенности при измерениях вторичным методом.

Вклад в неопределенность	БелГИМ
Значение рН референтного буферного раствора (В)	+
ЭДС ячейки (А)	+
Неисключенная систематическая погрешность (В)	+

Вклады в неопределенность для каждого фактора практически одинаковы.

Результаты измерений рН рабочим методом хорошо согласуются между собой, однако заявленные неопределенности результатов расходятся значительно (от 0,011 до 0,20). Это объясняется значительными различиями в использованных подходах к расчету неопределенностей.

Из отчета РязаньЦСМ оказалось, что результату измерений расширенная неопределенность была приписана на основе документа ПНД Ф 14.1:2:3:4.121-97

«Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений pH в водах потенциометрическим методом (с Дополнениями и Изменениями)».

Часть участников воспользовалась методикой расчета неопределенности, предложенной в сличениях КОOMET 421/RU/08 [86]. Данная методика учитывает только два фактора (неопределенность воспроизведения pH буферными растворами и неопределенность ЭДС измерений), поэтому результаты расчетов неопределенности получились сравнительно низкими (около 0,015).

Учет наибольшего количества факторов был произведен в подходе ВНИИФТРИ. Рассмотрим данный подход более подробно. В качестве измерительной модели было выбрано уравнение (4.11), использовалась градуировка по 2 точкам (6,857, 7,406). Для каждой из градуировочных точек и для измеряемого раствора проводилось по 5 измерений ЭДС. После каждого измерения электроды промывались дистиллированной водой, следы воды удалялись фильтровальной бумагой. Электроды ополаскивали небольшим количеством соответствующего раствора и погружали в термостатируемый стакан с буферным раствором. Для каждого измерения регистрировали установившееся значение ЭДС $E_{i,j}$ и температуры раствора $T_{i,j}$ где i – соответствующий буферный раствор, j – номер измерения.

Рассчитывали средние значения E_i по формуле (4.21) и неопределенности типа A для ЭДС $u_A(E)$ и температуры $u_A(T)$ по формулам (4.22, 4.23):

$$E_i = \frac{\sum_{j=1}^n E_{i,j}}{n} \quad (4.21)$$

$$u_A(E) = \max \left(\sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n (E_{i,j} - E_i)^2}{n(n-1)}} \right) \quad (4.22)$$

$$u_A(T) = \max \left(\sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n (T_{i,j} - T_i)^2}{n(n-1)}} \right) \quad (4.23)$$

Рассчитывали суммарную неопределенность $u_c(k')$ для коэффициента наклона k' по формулам (4.24 - 4.26):

$$u_c(k') = \sqrt{u_A^2(k') + u_B^2(k')} \quad (4.24)$$

$$u_A(k') = \sqrt{\frac{2u_A^2(E)}{(pH_1 - pH_2)^2} + \left(\frac{R \ln(10)}{F}\right)^2 \cdot u_A^2(T)} \quad (4.25)$$

$$u_B(k') = \sqrt{\frac{2k'(\Delta pH)^2}{3(pH_1 - pH_2)} + \left(\frac{R \ln(10)}{F}\right)^2 \cdot \frac{(\Delta T)^2}{3}} \quad (4.26)$$

ΔpH – погрешность воспроизведения рН буферными растворами;
 ΔT – погрешность измерения температуры.

Рассчитывали суммарную неопределенность $u_c(pH_x)$ для измеренного значения рН по формулам (4.27–4.29):

$$u_c(pH_x) = \sqrt{u_A^2(pH_x) + u_B^2(pH_x)} \quad (4.27)$$

$$u_A(pH_x) = \frac{\sqrt{2}}{k'} u_A(E) \quad (4.28)$$

$$u_B(pH_x) = \sqrt{\frac{(\Delta pH)^2}{3} + \left(\frac{E_1 - E_x}{k'^2}\right)^2 u_c^2(k') + \left(\frac{\Delta E_j}{k'}\right)^2} \quad (4.29)$$

ΔE_j – диффузионный потенциал между буферными растворами 1 и 2, использованными при градуировке.

Для оценки диффузионного потенциала между буферными растворами 1 и 2 были использованы данные [101]. Согласно этим данным, при использовании буферных растворов со значениями рН 6,857 и 7,406 при температуре $T = 25$ °С величина диффузионного потенциала составляет приблизительно 0,1 мВ (или около 0,002 рН).

Вклад линейной регрессии при двухточечной градуировке отсутствует.

Расширенная суммарная неопределенность ($k=2$), рассчитанная с использованием данного подхода, составила 0,020.

Использование многоточечной калибровки согласно [68] позволяет дополнительно снизить неопределенность измерений. Кроме того,

предполагается, что при многоточечной калибровке вклады от диффузионных потенциалов взаимно компенсируют друг друга. Рассмотрим расчет неопределенности измеренного значения рН в данном случае.

Рассчитывают средние значения E_i по формуле (2.21) и неопределенности типа А для ЭДС $u_A(E)$ и температуры $u_A(T)$ по формулам (2.22, 2.23).

Рассчитывают суммарную неопределенность $u_c(k')$ для коэффициента наклона k' по формулам (4.24, 4.30, 4.31¹⁸):

$$u_A(k') = \sqrt{\frac{n \cdot u_A^2(E)}{n \sum pH_i^2 - (\sum pH_i)^2} + \left(\frac{R \ln(10)}{F}\right)^2 \cdot u_A^2(T)} \quad (4.30)$$

$$u_B(k') = \sqrt{\frac{n \sum E_i^2 - (\sum E_i)^2}{n \sum pH_i^2 - (\sum pH_i)^2} \cdot \frac{n(\Delta pH)^2}{3} + \left(\frac{R \ln(10)}{F}\right)^2 \cdot \frac{(\Delta T)^2}{3}} \quad (4.31)$$

Рассчитывали суммарную неопределенность $u_c(E_0)$ для смещения E_0 по формулам (4.32 - 4.34¹⁹):

$$u_c(E_0) = \sqrt{u_A^2(E_0) + u_B^2(E_0)} \quad (4.32)$$

$$u_A(E_0) = \sqrt{\left(1 + \frac{(\sum pH_i)^2}{n \sum pH_i^2 - (\sum pH_i)^2}\right) \cdot \frac{u_A^2(E)}{n}} \quad (4.33)$$

$$u_B(E_0) = \sqrt{\left(k'^2 + \frac{n \sum E_i^2 - (\sum E_i)^2}{n \sum pH_i^2 - (\sum pH_i)^2} \cdot (\sum pH_i)^2\right) \cdot \frac{(\Delta pH)^2}{3n}} \quad (4.34)$$

Рассчитывали суммарную неопределенность $u_c(pH_x)$ для измеренного значения рН по формулам (4.27, 4.35, 4.36):

$$u_A(pH_x) = \sqrt{\frac{u_A^2(E)}{k'^2} + \frac{1 - R^2}{n - 2} \sum (pH_i - pH_x)^2} \quad (4.35)$$

$$u_B(pH_x) = \sqrt{\frac{u_c^2(E_0)}{k'^2} + \left(\frac{E_0 - E_x}{k'}\right)^2 \cdot u_c^2(k')} \quad (4.36)$$

R^2 – коэффициент детерминации (может быть получен, например, с помощью построения графика в Microsoft Office Excel и добавления линии тренда

¹⁸ В формулы (2.30, 2.31) входят только значения ЭДС, измеренные в градуировочных растворах.

¹⁹ В формулы (2.33, 2.34) входят только значения ЭДС, измеренные в градуировочных растворах.

Таблица 4.31 – Степени эквивалентности для вторичного и рабочего метода

Участник сличений	D_i	$U(k=2)$
ТюменьЦСМ	-0,068	0,035
УНИИМ	-0,004	0,010
БелГИМ	-0,004	0,006
ВНИИФТРИ	-0,003	0,020
ЧувашЦСМ	-0,002	0,007
ЦО ЦСМ МО	0,002	0,046
РостовЦСМ	0,002	0,016
УралТест	0,002	0,030
ВНИИМ	0,004	0,011
КЫРГЫЗСТАНДАРТ	0,004	0,011
ННЦСМ	0,005	0,020
УМТС	0,022	0,020
РязаньЦСМ	0,022	0,200
INM	0,027	0,0358

Результаты пилотных сличений показали, что подавляющая часть лабораторий – участников сличений представила данные измерений рН, которые имеют отклонение от среднего значения не более $\pm 0,03$ рН, в случае использования рабочего метода, и не более $\pm 0,002$ в случае использования первичного метода измерения рН, что соответствует заявленной неопределенности измерений. Финальный отчет по сличениям 655/RU/15 был рассмотрен и одобрен на заседании ТК 1.8 «Физико-химия». По итогам встречи, ФГУП «ВНИИФТРИ» было рекомендовано выйти с предложением в группе по электрохимическому анализу EAWG, консультативного комитета по количеству вещества ССQM, Международного Бюро Мер и Весов ВІРМ об организации ключевых сличений по определению водородного показателя боратного буферного раствора.

4.7 Выводы по главе 4

1. Найден оптимальный подход синтеза химических веществ для создания эталонов сравнения – буферных растворов, обеспечивающих воспроизведение шкалы рН в диапазоне от 1,6 до 12,45.

2. Подобран комплекс лабораторного оборудования, обеспечивающий качественный технологический процесс создания эталонов сравнения – буферных растворов.

3. Созданы и внедрены 7 типов эталонов сравнения для передачи величины рН в диапазоне шкалы от 1,6 до 12,45.

4. Показана эффективность очистки эталонов сравнения методом многократной перекристаллизации, подтвержденная анализом на масс-спектрометре с ICP-MS.

5. Подтверждены метрологические характеристики буферных растворов рН приготовленных из эталонов сравнения, обеспечивающих воспроизведение шкалы рН в диапазоне от 1,6 до 12,45. Внедрение метода очистки химических веществ позволило снизить неопределенность измерений рН по типу В на 33 %.

6. Итогом работы стала разработка документов МИ 3560-16 «ГСИ. Оценка неопределенности измерений массовой доли основного компонента в неорганических веществах» и Положение о Базе данных «Эталонные сравнения в виде высокочистых веществ», в части рН-метрии.

7. Разработан рабочий эталон рН со значением рН=7,00 в виде стандарт-титра и буферного раствора рН. Проведены работы по внесению разработанного эталона в Государственный реестр средств измерений.

8. Для апробации разработанного рабочего эталона рН со значением рН=7,00 во ФГУП «ВНИИФТРИ» проведены пилотные сличения в рамках КОOMET. Результаты сличений положительные.

ГЛАВА 5 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДОРОДНОГО ПОКАЗАТЕЛЯ В СИЛЬНОКИСЛОТНОЙ ОБЛАСТИ²⁰

Ион водорода сильно влияет на протекание большинства химических реакций. Пищевая, фармацевтическая, кожевенная, химическая, целлюлозно-бумажная промышленности, гидрометаллургия, коксохимия, гидроэнергетика и паросиловое хозяйство, медицина и биология, агрономия и почвоведение – во всех этих отраслях и многих других необходимы точные измерения водородного показателя рН. Если изменить рН, то изменятся направление или скорость процесса. Во множестве производственных процессов несоблюдение интервалов рН приводит к непроизводительной трате сырья, порче продукта процесса, преждевременному износу аппаратуры и трубопроводов. По оценкам специалистов, необходимость определения рН в различных областях человеческой деятельности уступает лишь измерениям температуры.

Задача определения рН в сильнокислотной области состоит из двух частей: нахождения функции, устанавливающей взаимосвязь между потенциалом электрода и содержанием ионов H^+ в исследуемом растворе (калибровки) и расчёта рН по измеренному значению потенциала.

Создание буферных растворов со значениями рН в диапазоне от 0 до 1 позволит в будущем проводить международные сличения в сильнокислотном диапазоне с последующим присвоением СМС строк. Для подтверждения значений изготовленных растворов была рассмотрена возможность проведения биполярных сличений с РТВ.

²⁰ Материалы данного раздела были получены совместно при выполнении Выпускной квалификационной работы бакалавра А.М. Шанурина на тему «Совершенствование методов метрологического обеспечения водородного показателя растворов во всем диапазоне рН» (научный руководитель к.т.н. С.В. Прокунин). Материалы данного раздела опубликованы в работах «С.В. Прокунин, Методы измерения водородного показателя в сильнокислотной области / Альманах современной метрологии, 2021, №1 (25) с. 89-95.», Шанурин А.М., Определение основного содержания соляной кислоты методом кулонометрического титрования / Материалы VIII научно-практической конференции молодых ученых, аспирантов и специалистов ФГУП «ВНИИФТРИ», Менделеево, 2021, с. 152-156»

5.1 Методика приготовления мер кислотности

В рамках настоящей работы проводилось исследование возможности создания мер кислотности рН, воспроизводящих значение рН в диапазоне от 0,01 до 1,2 при температуре $T=36,5$ °С с пределом допускаемой абсолютной погрешности $\pm 0,05$. Меры были приготовлены из очищенной соляной кислоты с концентрацией 36,5 %масс. Количество кислоты сначала рассчитывалось, а затем меры проверялись на кулонометрической установке, для определения истинной концентрации ионов водорода. Количество кислоты, которое затрачивалось на приготовление 1 литра меры кислотности приведено в таблице 5.1. Полученные растворы хранили в пластмассовых флаконах, с герметичной крышкой с защитным кольцом, для устранения влияния примесей, попадающих из атмосферы окружающего воздуха (см. рисунок 5.1.).

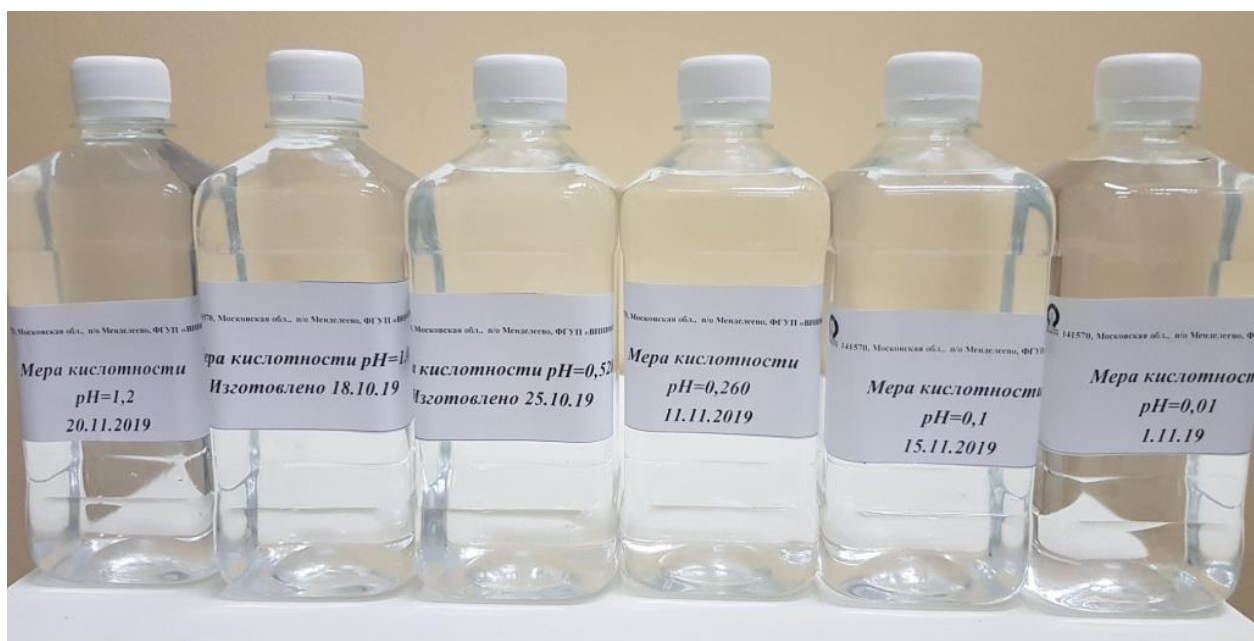


Рисунок 5.1 – Мера кислотности рН

Таблица 5.1 - Масса навесок соляной кислоты m_{HCl} при приготовлении мер кислотности для растворения в 1000 см^3 дистиллированной воды

pH	m_{HCl} ($C_{\text{HCl}}=36,5\% \text{масс.}$),г
0,01	13,1
0,1	10,58
0,260	7,31
0,528	4,96
1,00	1,33
1,20	0,84

Растворение кислоты проводилось в деионизированной воде с предварительно удаленным углекислым газом методом кипячения. Все растворы приготавливались гравиметрическим (весовым) методом. Для взвешивания использовались весы марки «Sartorius», имеющие в своем устройстве приспособление для дозирования жидких и сыпучих сред.

Процедура измерений pH в сильнокислотной области складывается из пяти этапов:

- 1) Изготовление мер кислотности в диапазоне pH от 0,01 до 1,2.
- 2) Точное определение концентрации соляной кислоты в приготовленных мерах кислотности методом кулонометрического титрования.
- 3) Подбор материала и изготовление электродов для сильнокислых областей.
- 4) Отбор электродов и определение стандартного потенциала относительно водородного электрода.
- 5) Определение разности потенциалов в электродной системе в мерах кислотности.

5.2 Методика проведения экспериментов по точному определению водородного показателя в мерах кислотности

Для точного определения концентрации соляной кислоты был выбран метод кулонометрического титрования, идея которого заключается в том, что

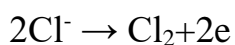
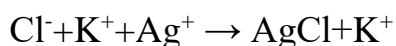
определяемое вещество, непосредственно участвующее в электрохимической реакции, реагирует с электрогенерированным кулонометрическим титрантом, образующимся в результате электрохимической реакции на генераторном электроде. Процесс проходит при одновременном протекании двух реакций: электрохимической, проходящей на электроде, и химической реакции между продуктами электродной реакции и определяемым веществом в объёме раствора. Титрант (OH^-), необходимый для протекания реакции, получали из растворителя путем электролиза воды. Основным условием точного определения концентрации по измеренному количеству электричества является достижение 100% выхода по току. Это позволяет поддерживать постоянное значение концентрации в прикатодной области и значение потенциала рабочего электрода. Границы анодного и катодного пространства разделяли инертной пробкой (агар-агар), которая обеспечивает проводимость тока между ними и препятствует смешению жидкостей, находящихся в них.

Для предотвращения побочных реакций и увеличения плотности тока в воду добавляется фоновый электролит, который не участвует в электрохимической реакции (3 М раствор хлорида калия). При этом, чтобы исключить участие фонового электролита в электрохимических процессах на рабочем электроде, сила тока, согласно рекомендациям, поддерживается на уровне диффузионного тока вещества, из которого генерируется титрант.

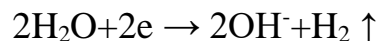
Процесс прохождения электролиза основан на электролитическом разложении воды, которая содержится в фоновом электролите, и последующем защелачивании прикатодной области (водородная деполяризация), а также окислением свободных ионов хлора Cl^- , сопровождающимся выделением газообразного хлора (побочная реакция), с одновременным растворением анода, изготовленного из чистого серебра (по ГОСТ 6836-2002 марки Ср 99,9).

Суммарно электрохимические реакции проходят следующим образом:

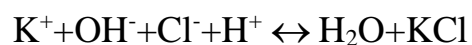
Анод:



Катод:



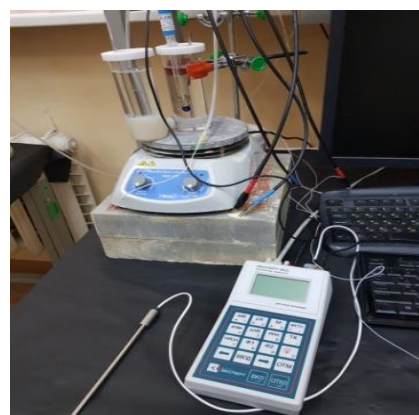
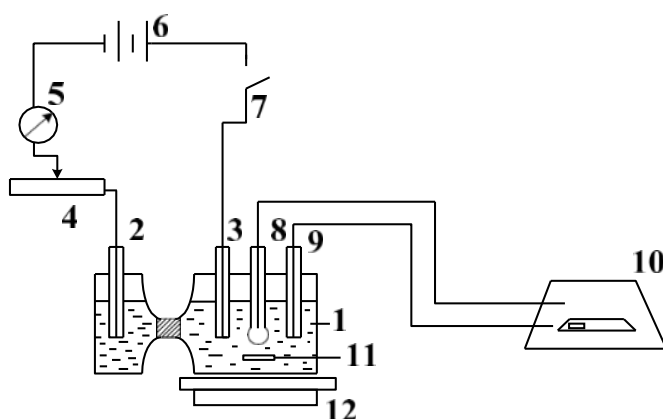
Объём раствора:



Основным аналитическим сигналом кулонометрического титрования служит уменьшение концентрации добавленной соляной кислоты, за счет кислотно-основной реакции ионов водорода H^+ с ионами гидроксида OH^- , выделяющегося на генерируемом катоде. В результате идёт полная «оттитровка» ионов H^+ с последующим увеличением значения pH.

При создании кулонометрической установки для определения концентрации соляной кислоты, за основу была взята электрохимическая ячейка горизонтального типа, которая успешно зарекомендовала себя при использовании в составе Государственного первичного эталона показателя ионов активности рХ ионов в водных растворах (ГЭТ 171-2011), для точного измерения концентрации веществ в моноэлементных растворах, воспроизводящих показатель активности рХ [421, 430-432].

Схема экспериментальной установки приведена на рисунке 5.2.



1 - электрохимическая ячейка горизонтального типа (ЭЯ); 2 - серебряный анод; 3 - платиновый катод; 4 - сопротивление; 5 - мультиметр; 6 - источник постоянного тока; 7 - ключ; 8 - стеклянный рН электрод; 9 - хлорсеребряный электрод; 10 - рН-метр; 11 - магнитик; 12 - магнитная мешалка.

Рисунок 5.2 – Электрическая схема и общий вид экспериментальной установки

Кулонометрическая установка состоит из электрохимической ячейки горизонтального типа (1), рабочего платинового электрода – катода (3), выполненного в виде согнутой пластины общей площадью 45 см² в катодной камере, и серебряного электрода площадью 30 см² – анода (2) в анодной камере.

Определение конечной точки титрования производится с помощью следующего комплекса средств измерений: стеклянный комбинированный рН-электрод ЭСК-10601/7 (8), подключенный к рН-метру «Эксперт-рН», сопряженный с компьютером, для записи показаний рН в реальном времени (10), и хлорсеребряный электрод сравнения (9). Последовательно с электродами в электрогенерирующую цепь были включены программируемый источник постоянного тока Yokogawa 7651 (6), мультиметр (5), сопротивление (4).

Для перемешивания исследуемой пробы соляной кислоты с целью повышения плотности тока, применяется магнитная мешалка (12) с «магнитиком» (11). Для точного взвешивания химических реактивов используются лабораторные весы марки «Sartorius», входящие в состав аппаратуры комплекса Государственных первичных эталонов рН и рХ. Для исключения влияния примесей, поступающих из окружающей среды (растворенный кислород и углекислый газ) все камеры ячейки были герметизируются. Герметизация обеспечивается за счет уплотнительных прокладок, прижимаемых крышками, изготовленных из тефлона. Для удаления из фонового электролита растворенных газов установка была снабжена системой барботирования, состоящей из баллона с аргоном, высокоточной системы подачи газов и двух стеклянных трубок, с рассекателями в виде фритт из спеченного стекла. Перед началом анализа проводится барботирование ячейки аргоном в течение 30 - 45 мин.

Гелевая пробка, соединяющая анодное и катодное пространство, приготавливается из 3 % раствора агар-агара и раствора хлорида калия с концентрацией 3 моль/л, путем нагревания до температуры, близкой к

кипению, с последующим охлаждением и затвердеванием в виде желе. В качестве фонового электролита в катодной и анодной камерах используют 3 молярный раствор хлорида калия.

Согласно определению водородного показателя рН:

$$pH = -\lg a_{H^+} \quad (5.1)$$

где a_{H^+} – активность ионов водорода H^+ в исследуемом растворе. Связь между активностью и концентрацией вещества в растворе выражается формулой:

$$a_{H^+} = \gamma \cdot m(B) \quad (5.2)$$

где $m(B)$ – концентрация ионов водорода, γ – коэффициент активности.

В диапазоне рН от 1 до 12 активность ионов H^+ достаточно хорошо совпадает с их концентрацией ($\gamma \approx 1$), следовательно рН определяется по следующей формуле:

$$pH = -\lg(m(B)) \quad (5.3)$$

Величина ошибки определения рН по этой формуле не превышает 1%. Однако, при выходе за границы этого диапазона расхождение между этими двумя величинами начинает быстро возрастать. Так, в 0,01 М растворе соляной кислоты рН уже составляет 2,05, а в 0,1 М – 1,11.

Для определения концентрации ионов водорода $m(B)$ используется следующий подход:

Масса соляной кислоты определяется по объединенному закону Фарадея:

$$M = \frac{Q A}{z F} \quad (5.4)$$

где M - масса вещества, участвующая в электрохимической реакции, г;

Q - количество электричества (электрический заряд), затраченное на электрохимическую реакцию, Кл;

A – молекулярная масса, г/моль;

z – кратность заряда ионов, участвующих в реакции;

F – постоянная Фарадея.

Количество электричества Q связано с силой электрического тока I , прошедшего через систему, следующим соотношением:

$$Q = I \cdot t \quad (5.5)$$

где t - время, с.

При известной массе M , определяется концентрация ионов водорода $m(B)$, моль/л в водном растворе по формуле:

$$m(B) = \frac{M}{A \cdot (M_{np} - M)} \quad (5.6)$$

где M_{np} - масса внесённой для анализа пробы, г.

Для более точного измерения заряда процесс титрования проводится при двух значениях силы тока. Вначале подается основной ток, $I_0 = 30$ мА и измеряется время $\Delta T_0 = t_0 - t_1$, в течение которого рН электролита в рабочей камере достигнет $\sim 4,5$, затем подается ток, $I_1 = 5$ мА и измеряется время $\Delta T_1 = t_1 - t_2$ до достижения точки эквивалентности, где t_1 и t_2 - время начала и окончания реакции электролиза, с.

Общий заряд Q рассчитывается по формуле:

$$Q = I_0 \cdot \Delta T_0 + I_1 \cdot \Delta T_1 \quad (5.7)$$

Затем, Q подставляется в формулу (5.4), рассчитывается масса вещества и концентрация ионов водорода $m(B)$ по формуле (5.6). После этого определяется активность ионов водорода по формуле (5.2), в которой используется значение коэффициента активности соляной кислоты для заданной концентрации (при $T = 25$ °С). рН меры кислотности определяется по уравнению (5.1).

Методика проведения экспериментов состояла в следующем – сначала включается рН-метр (10) в режим «Измерение», нажав клавишу «Ввод». Затем, электрохимическая ячейка (1) и электроды тщательно промываются деионизированной водой, после чего катодное и анодное пространство полностью заполняется фоновым электролитом и подается аргон для продувки.

Электрохимическая ячейка устанавливается на магнитную мешалку (12), помещая катодную часть в центре. В катодное пространство помещаются стеклянный рН электрод (8) и платиновый генерирующий катод (3). В анодное пространство ячейки помещается серебряный анод (2). Включается магнитная мешалка (12) и после установления постоянного значения рН при пропускании аргона измеряется значение водородного показателя pH_1 .

Для ввода меры кислотности в электрохимическую ячейку используется хроматографический шприц, который взвешивается на высокоточных аналитических весах, с последующей регистрацией значения массы отобранной пробы в шприце.

После этого в катодное пространство вводится аликвота меры кислотности до полного ее растворения, затем фиксируется значение водородного показателя pH_2 , а шприц снова взвешивается и рассчитывается масса введенной пробы.

Зная ориентировочную массу введенной пробы, проводится расчет количества затрачиваемого заряда Q_1 , приходящегося на основное титрование и количество заряда Q_2 идущего на конечное титрование, исходя из соотношения $Q_1 = 0,95(Q_1 + Q_2)$.

Далее включается мультиметр (5) и источник постоянного тока (6), и устанавливается значение силы тока 30 мА или 5 мА. Значение времени титрования устанавливается расчетным методом, с небольшим запасом.

Регистрация времени титрования проводится до полного получения кривой титрования зависимости $pH = f(\tau)$. После чего подача тока прекращается и выключается магнитная мешалка. Титрование выполняется не менее 5 раз для каждой меры кислотности, с учётом того, чтобы разница во времени в точке эквивалентности в серии экспериментов была минимальна. После окончания работы кулонометрическая ячейка промывается дистиллированной водой и заполняется 3 молярным раствором

хлорида калия во избежание высыхания агар-агаровой пробки. Затем выключается рН-метр нажатием клавиши «Выход».

5.3 Результаты экспериментов по определению рН мер кислотности

На основании полученных экспериментальных данных по кулонометрическому титрованию проводится математическая обработка результатов измерений, для чего строятся графики первой производной рН по времени, полученный пик в точке эквивалентности обрабатывается при помощи полиномиальной функции, после чего определяется фактическое время титрования в точке эквивалентности.

В таблице 5.2, в качестве примера, приведены исходные расчетные данные по вышеприведенной методике. На рисунке 5.3 наглядно показан типичный ход кривой титрования с двумя основными участками титрования при двух различных значениях токовой нагрузки.

Таблица 5.2 - Значения исходных и расчётных параметров кулонометрического титрования

	Атм. давление, кПа		Температура воздуха, °С		Влажность, %	
	98,9		24,1		39,6	
Масса образца, г	t_1 , с	t_2 , с	Q_1	Q_2	Q_{summ}	$m(B)$, моль/кг
0,9300	290,008	441,291	8695,6	2194,62	10890,22	1,20812

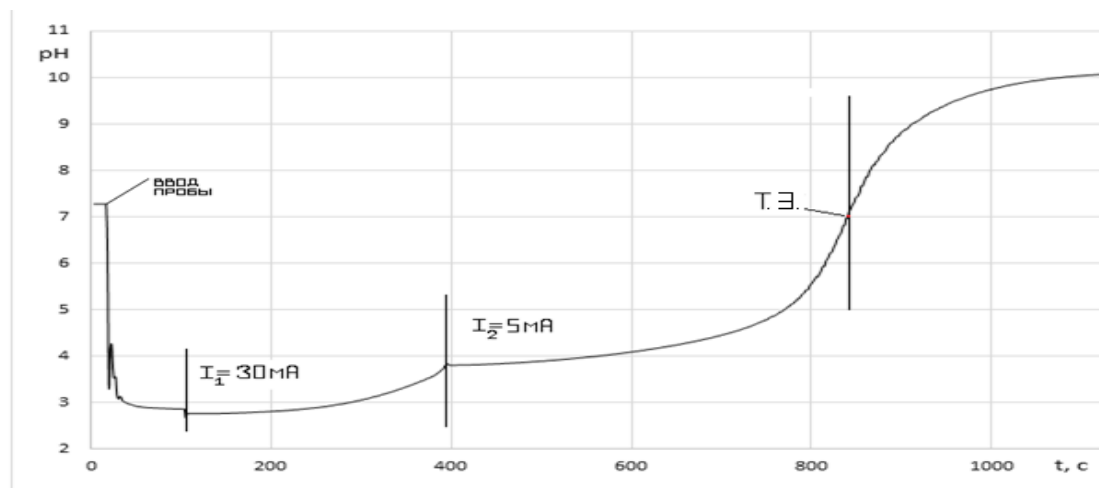


Рисунок 5.3 - Вид кривой титрования $pH=f(t)$ меры кислотности

Точка эквивалентности фиксируется при $pH=7$ титрованием сильной кислоты HCl сильным основанием OH^- , генерируемым на платиновом катоде с выделением водорода. Плавный ход кривой доказывает отсутствие побочной каталитической реакции восстановления ионов водорода H^+ . На рисунке 5.4 показана математическая обработка результатов эксперимента для точного определения второго временного участка этапа «дотитровки», и следовательно, общего времени кулонометрического титрования.

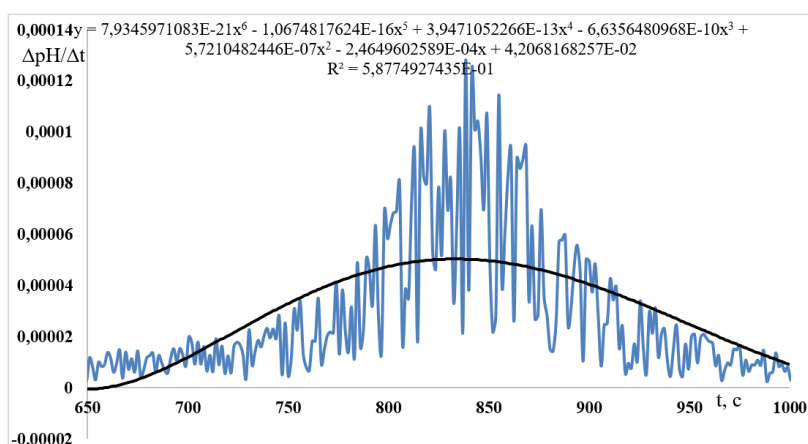


Рисунок 5.4 - Первая производная графика $pH=f(t)$ с построением усреднённой полиномиальной функции.

В момент завершения реакции нейтрализации вблизи точки эквивалентности значение потенциала скачкообразно изменяется за счет резкого изменения соотношения окисленной и восстановленной формы определяемого вещества, когда концентрация анализируемого иона H^+ становится равной нулю. Конечное время титрования фиксируется в точке максимума производной функции в уравнении полинома при подстановке массива значений аргумента в уравнение полиномиальной функции. С использованием кулонометрического титрования была проведена большая серия экспериментов. Каждая серия состояла из 5 экспериментов на каждое значение меры кислотности. В сводной таблице 5.3 представлены результаты всех экспериментов по определению pH мер кислотности со значениями (0,01; 0,1; 0,260; 0,528; 1,00; 1,20).

Таблица 5.3 - Результаты определения рН мер кислотности

№ п/п	m(B), моль/кг	γ [330]	V_{H^+} , моль/кг	pH
Эксперимент 1-1	1,208120	0,803	0,97012	0,01317
Эксперимент 2-1	1,210872		0,97233	0,01219
Эксперимент 3-1	1,209427		0,97117	0,01270
Эксперимент 4-1	1,209514		0,97124	0,01267
Эксперимент 5-1	1,210672		0,97217	0,01226
Среднее значение	1,209721		0,971406	0,012599
Ua				0,0015
Ub				0,0080
Uc				0,0082
Эксперимент 1-2	1,044876	0,765	0,79933	0,09727
Эксперимент 2-2	1,044431		0,79899	0,09746
Эксперимент 3-2	1,044967		0,79940	0,09726
Эксперимент 4-2	1,044693		0,79919	0,09735
Эксперимент 5-2	1,044784		0,79926	0,09731
Среднее значение	1,04475		0,799234	0,09733
Ua				0,0011
Ub				0,0080
Uc				0,0081
Эксперимент 1-3	0,72675	0,757	0,55015	0,25952
Эксперимент 2-3	0,726882		0,55025	0,25944
Эксперимент 3-3	0,726777		0,55017	0,25950
Эксперимент 4-3	0,727186		0,55048	0,25926
Эксперимент 5-3	0,726988		0,55033	0,25937
Среднее значение	0,726917		0,550276	0,259418
Ua				0,0012
Ub				0,0080
Uc				0,0081
Эксперимент 1-4	0,391316	0,760	0,29740	0,52665
Эксперимент 2-4	0,391211		0,29732	0,52677
Эксперимент 3-4	0,391342		0,29742	0,52663
Эксперимент 4-4	0,391671		0,29767	0,52626
Эксперимент 5-4	0,391513		0,29755	0,52644
Среднее значение	0,391411		0,297472	0,52655
Ua				0,0012
Ub				0,0080
Uc				0,0081
Эксперимент 1-5	0,125804	0,796	0,10014	0,99939
Эксперимент 2-5	0,125879		0,10020	0,99913
Эксперимент 3-5	0,125829		0,10016	0,99931
Эксперимент 4-5	0,126043		0,10033	0,99857
Эксперимент 5-5	0,125842		0,10017	0,99926
Среднее значение	0,125879		0,1002	0,999132
Ua				0,0011
Ub				0,0080
Uc				0,0081
Эксперимент 1-6	0,0726	0,827	0,06004	1,22156
Эксперимент 2-6	0,072721		0,06014	1,22083
Эксперимент 3-6	0,072733		0,06015	1,22076
Эксперимент 4-6	0,07283		0,06023	1,22018
Эксперимент 5-6	0,072672		0,06010	1,22113
Среднее значение	0,072711		0,060132	1,220892
Ua				0,0012
Ub				0,0080
Uc				0,0081

Из полученных результатов видно, что все полученные результаты хорошо согласуются между собой. Величина неопределенности измерений рН по типу А (U_a) не превышает 0,0015. Величина неопределенности измерений рН по типу В (U_b) не превышает $\pm 0,0080$. Суммарная стандартная неопределенность измерений рН (U_c) во всех экспериментах не превышает 0,0082. Это означает, что побочных электрохимических реакций на генераторном электроде не происходило и выход по току был равен $\sim 100\%$, что подтверждалось расчётами. Таким образом, кулонометрическая установка обеспечивает точное определение концентрации соляной кислоты, необходимой для точного определения водородного показателя мер кислотности косвенным методом и определения концентрации соляной кислоты при расчете стандартного потенциала хлорсеребряных электродов в составе ГПЭ рН. Полученные данные также подтверждаются результатами международных ключевых сличений CCQM-K73.2018 «Amount Content of H^+ in Hydrochloric Acid ($0.1 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$)» см. рисунок 5.5 [433].

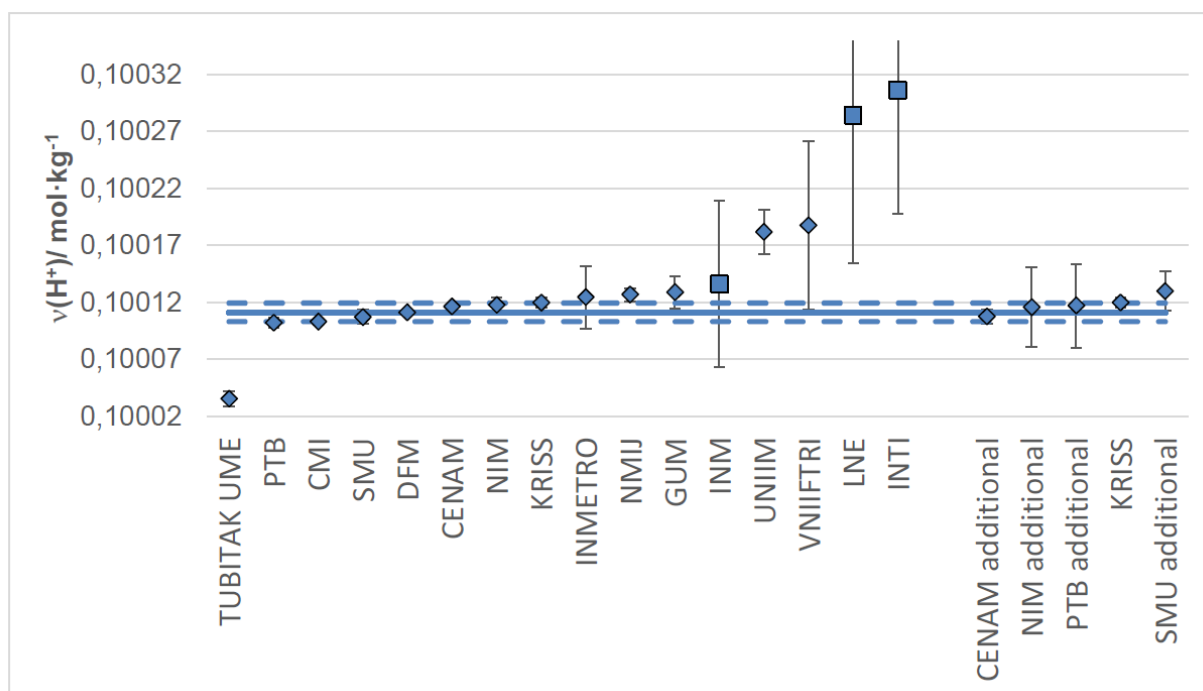


Рисунок 5.5 Результаты международных ключевых сличений CCQM-K73.2018

Следует также отметить, что созданная кулонометрическая установка хорошо зарекомендовала себя при проведении работ по гармонизации шкалы рН [104, 331, 423, 430], проведении международных сличений [434-436] и при пересмотре международного документа МОЗМ R54 «Шкала рН водных растворов» [437], где она применялась для определения точной концентрации соляной кислоты, необходимой для определения стандартного потенциала хлорсеребряных электродов. Немаловажным является то, что кулонометрическая установка, является универсальным комплексом для проведения электрохимических измерений, в частности, после ее создания были проведены работы по совершенствованию метрологического обеспечения рХ-измерений [438-440].

Следующий этап работы был направлен на проверку стабильности метрологических характеристик изготовленных мер кислотности во времени. В качестве примера, на рисунке 5.6 приведены результаты экспериментов для меры кислотности со значением рН=0,100.

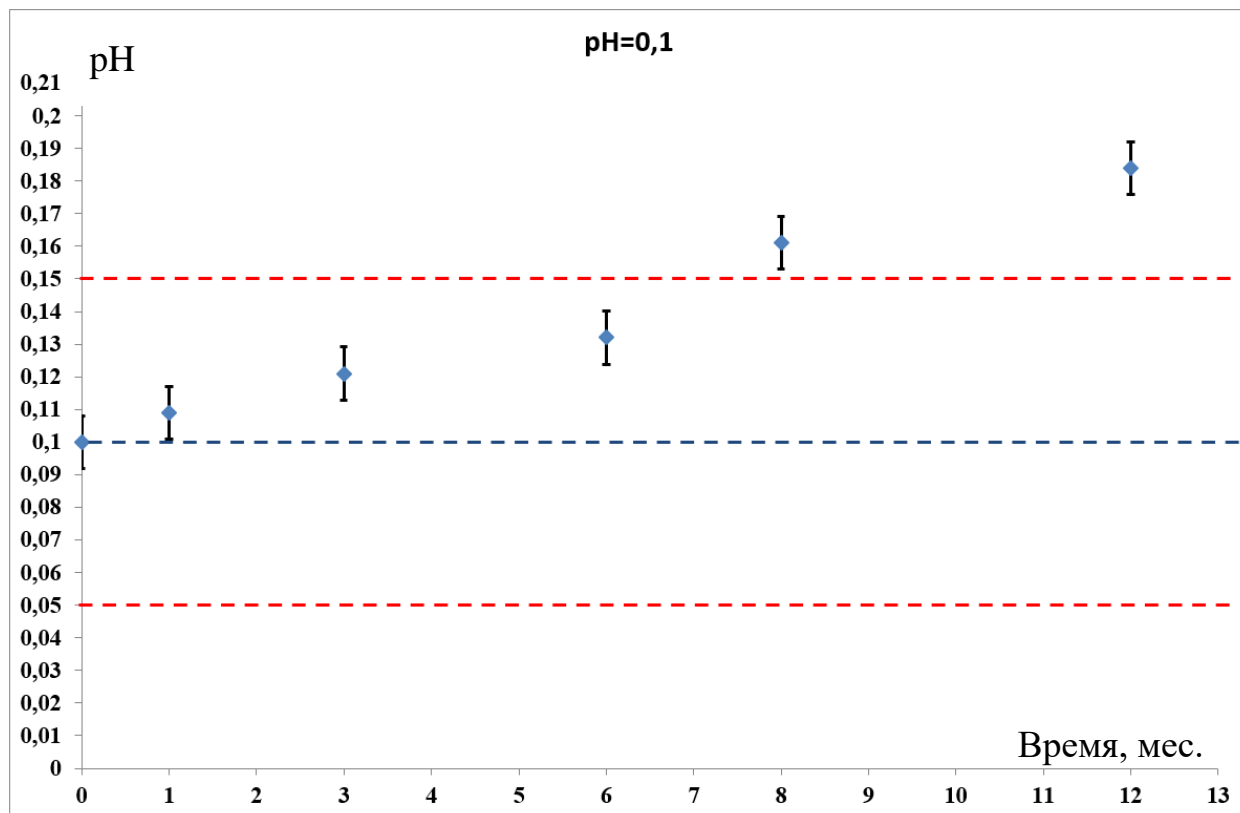


Рисунок 5.6 – Проверка стабильности метрологических характеристик для меры кислотности со значением рН=0,100

Метрологическая стабильность проверялась в течение 12 месяцев. В течение 6 месяцев все полученные значения рН не превышают допустимые пределы, установленные Государственной поверочной схемой для средств измерений рН. После 6 месяцев хранения мер, наблюдается отклонение метрологических характеристик от допустимых значений, в связи с повышенной летучестью соляной кислоты и диффузией меры в материал флакона. Поэтому можно сделать вывод о том, что изготовленные меры имеют стабильные метрологические характеристики в течение 6 месяцев.

Практическая реализация измерений рН в кислотной области очень сильно зависит от электродной системы, в которой будет проводиться определение потенциала. Представляется интересным проверить поведение различных измерительных электродов в сильнокислотной области, поэтому для проведения дальнейших экспериментов были выбраны три типа электродов:

1. Классический стеклянный комбинированный рН электрод;
2. Электрод на основе висмута. Система «Висмут-Платина»;
3. Хлорсеребряный электрод. Система «ХЭ-Платина».

Основным метрологическим критерием меры кислотности является воспроизводимость и стабильность значения рН. Для подтверждения воспроизводимости была проведена серия экспериментов с использованием классического стеклянного электрода, результаты которых представлены графически на рисунке 5.7. Эксперименты проводили при температуре $T=36,5$ °С. В качестве измерительного прибора применяли рН-метр со стеклянным электродом, аттестованный в качестве рабочего эталона рН 2 разряда с погрешностью измерения рН равной $\pm 0,02$ рН. Для градуировки рабочего эталона применяли стандарт-титр для приготовления буферного раствора – рабочего эталона рН 1 разряда, воспроизводимое значение рН при температуре $36,5 \pm 0,5$ °С 1,649; погрешность воспроизведения рН $\pm 0,006$.

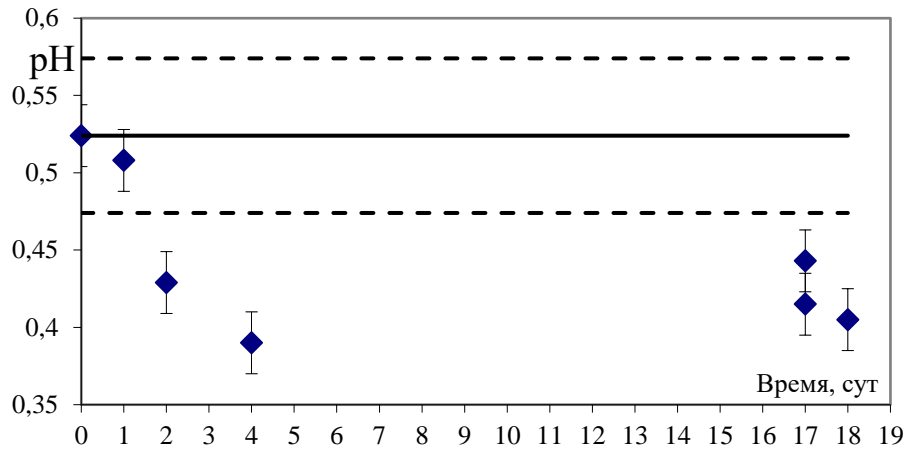


Рисунок 5.7 - «Проверка стабильности меры кислотности с pH= 0,524»

Как видно из представленных данных, полученные результаты метрологически не стабильны и выходят за допустимые пределы. Полученные данные были вполне ожидаемы из-за кислотной ошибки, вызванной применением стеклянной составляющей электрода в системе «соляная кислота–стекло». Кислотная ошибка, а именно отклонение от прямолинейного соотношения между водородным показателем и электродвижущей силой, возникает из-за понижения активности воды, что приводит к падению ЭДС электрода.

Следующий шаг в диссертационной работе, был направлен на исследование возможности применения электродов на основе висмута. Такой выбор был сделан ввиду значительной инертности и не токсичности данного химического элемента. При удовлетворительных показателях метрологических характеристик, такие электроды могли быть конкурентами у сурьмяных электродов, которые используются в настоящее время при клинической диагностике желудочно-кишечного тракта человека.

Висмут - это редкоземельный металл, который обладает пассивацией и более инертен к галогеноводородам и к кислотам окислителям, чем медь, за счет образования прочно сцепленной оксидной плёнки в присутствии влаги, и по сравнению с сурьмой, висмут менее токсичен по биологическому воздействию на организм. Помимо этого, висмут дешевле серебра и платины. Изготавливали партию висмутовых электродов методом плавления в тиглях в

муфельной печи. Расплав наносили на медные контакты в стекле и без стекла. Была приготовлена партия из 6-ти висмутовых электродов, вид которых представлен на рисунке 5.8.

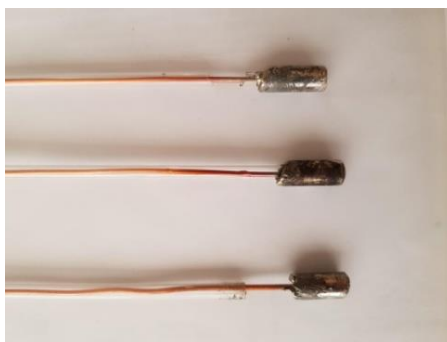


Рисунок 5.8 – Висмутовые измерительные рН электроды

В экспериментах исследовали влияние свойств висмута на стабильность потенциала в системе «Висмут-Платина». Несмотря на электроположительный потенциал в ряду напряжений металлов, чистый висмут даёт пассивирующую оксидную и гидроксидную плёнку, которую невозможно удалить при воздействии влаги. Важно было проверить насколько активно оксид и гидроксид висмута (Bi_2O_3 , $\text{Bi}(\text{OH})_3$) проводит электрический ток и насколько сильным будет отклонение напряжения в ту или иную сторону, чтобы потенциал считался нестабильным в нейтральной среде, а также измерить стандартный потенциал висмутовых электродов в мерах кислотности. Исследования проводили на электродах с изолированным токопроводником при помощи стеклянной трубки и без изоляции, в нейтральной среде при $\text{pH}=7$ в растворе хлорида натрия, а также в приготовленных мерах кислотности.

Перед проведением основных экспериментов были проведены предварительные опыты по отбору свежеизготовленных висмутовых электродов.

Для определения потенциала висмутовых электродов проводили эксперименты в 5 % растворе хлорида натрия, с подачей в качестве инертного газа - аргона.

Результаты эксперимента представлены на рисунке 5.9.

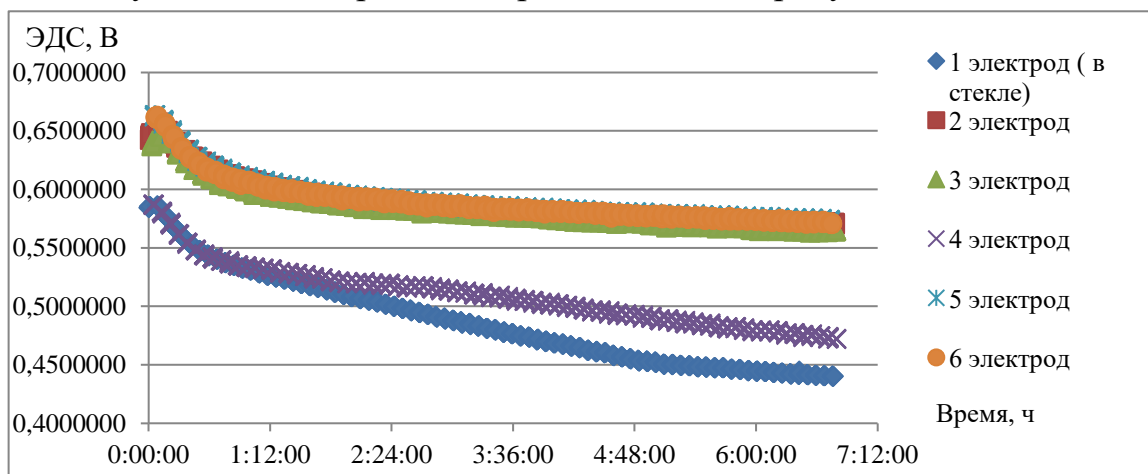


Рисунок 5.9 - Отбор изготовленных висмутовых электродов относительно водородного с подачей аргона в 5% хлориде натрия

Из полученных экспериментальных данных видно, что происходит резкое падение напряжения у электродов без стекла в диапазоне $\Delta E=0,05$ В, тогда как у электродов в стекле это происходит в диапазоне $\Delta E=0,15$ В. Причём один электрод без стекла имеет ярко выраженное падение напряжения по сравнению со своими аналогами. Полученные результаты являются неудовлетворительными, поскольку не попадают в нужный диапазон значений потенциала равного 30мкВ. Для подтверждения полученной зависимости провели ещё один эксперимент с теми же электродами, но в растворе фосфатного буфера при $pH=7,0$. Результаты эксперимента представлены на рисунке 5.10.

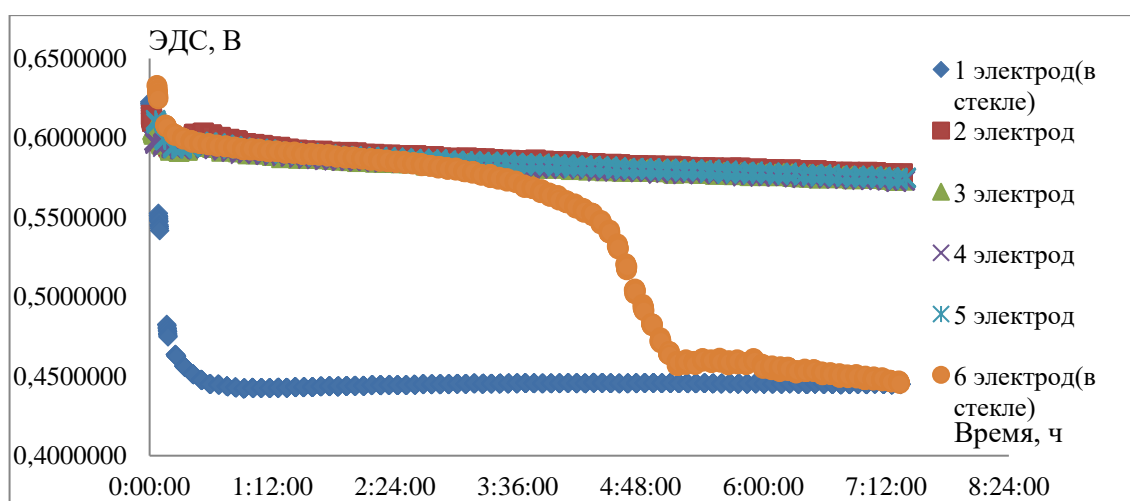


Рисунок 5.10 - Отбор изготовленных висмутовых электродов относительно водородного электрода с подачей аргона в 5-% хлориде натрия

Полученные на рисунке данные подтверждают результаты первого эксперимента. Падение напряжения у электродов без стекла составляет $\Delta E = 0,06$ В. Падение напряжения у электродов в стекле составляет $\Delta E = 0,17$ В. Эти результаты также не удовлетворяют требованиям отбора. Подводя итог, следует сказать, что несмотря на то, что реакция висмута с соляной кислотой не проходит, на воздухе и в сильноокислой среде висмутовый электрод не способен поддерживать постоянное значение потенциала, предположительно по причине протекания побочных реакций, а именно образования комплексных соединений висмута с водой (см. реакцию 5.8).



Таким образом, становится очевидным, что наиболее подходящей электродной системой является классическая система «ХС-Платина» и дальнейшие эксперименты были проведены именно на ней с использованием модернизированной ячейки Харнеда.

В перспективе создание мер кислотности планируется для повышения точности градуировки и калибровки приборов, используемых для определения рН желудочного сока, где используются сурьмяные электроды, поэтому дальнейшие работы будут направлены на выбор наиболее точного метода определения рН в сильноокислой среде и подбор химического состава мер кислотности. Дальнейшие эксперименты были проведены в системе «хлорсеребряный электрод–платиновая чернь». Результаты экспериментов представлены в таблицах 5.4–5.9 и рисунках 5.11–5.12. E^0 – стандартный потенциал ХС электрода.

Значение потенциала эталонного электрода сравнения $E_{\text{эт}}$, В, определяется по формуле:

$$E_{\text{эт}} = \Delta E - k \cdot \left[\text{pH} + \frac{1}{2} \cdot \lg \left(\frac{P_{\text{атм}} - P_{\text{H}_2\text{O}}}{P^0} \right) \right] = \Delta E - 58,168 \cdot \left[9,225 + \frac{1}{2} \cdot \lg \left(\frac{P_{\text{атм}} - 2333}{101325} \right) \right] \quad (5.7)$$

где k – коэффициент преобразования равный 58,168 мВ при температуре 20 °С;

pH – значение рН раствора тетрабората натрия с концентрацией 0,01 моль/кг равное 9,225 при температуре 20 °С по ГОСТ 8.134-2014 [74];

$P_{\text{атм}}$ – измеренное барометром атмосферное давление, при котором проводилось измерение, Па;

$P_{\text{H}_2\text{O}}$ – давление насыщенного пара воды, равное 2337 Па при температуре 20 °С;

P^0 – давление одной атмосферы в стандартных условиях, равное 101325 Па.

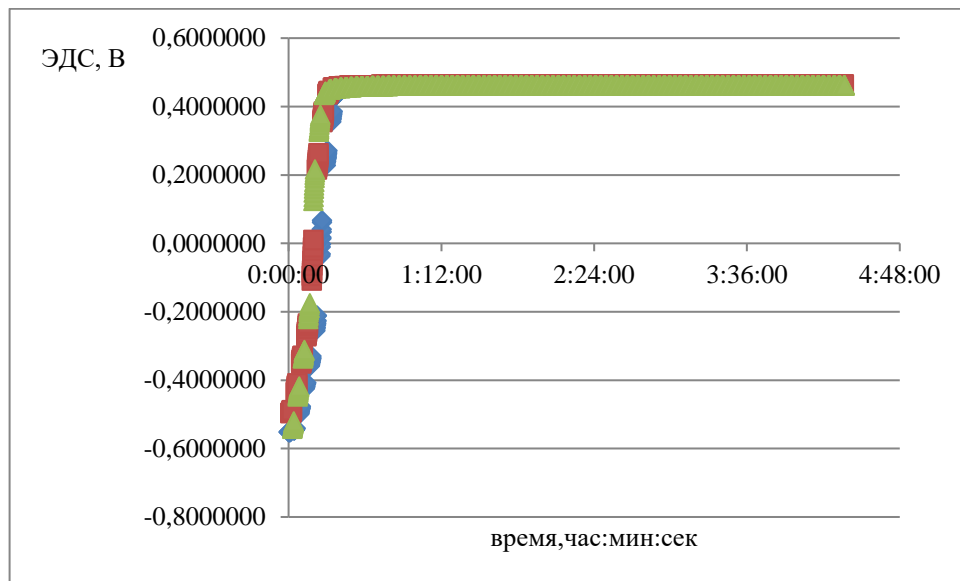


Рисунок 5.11 - Зависимость ЭДС от времени

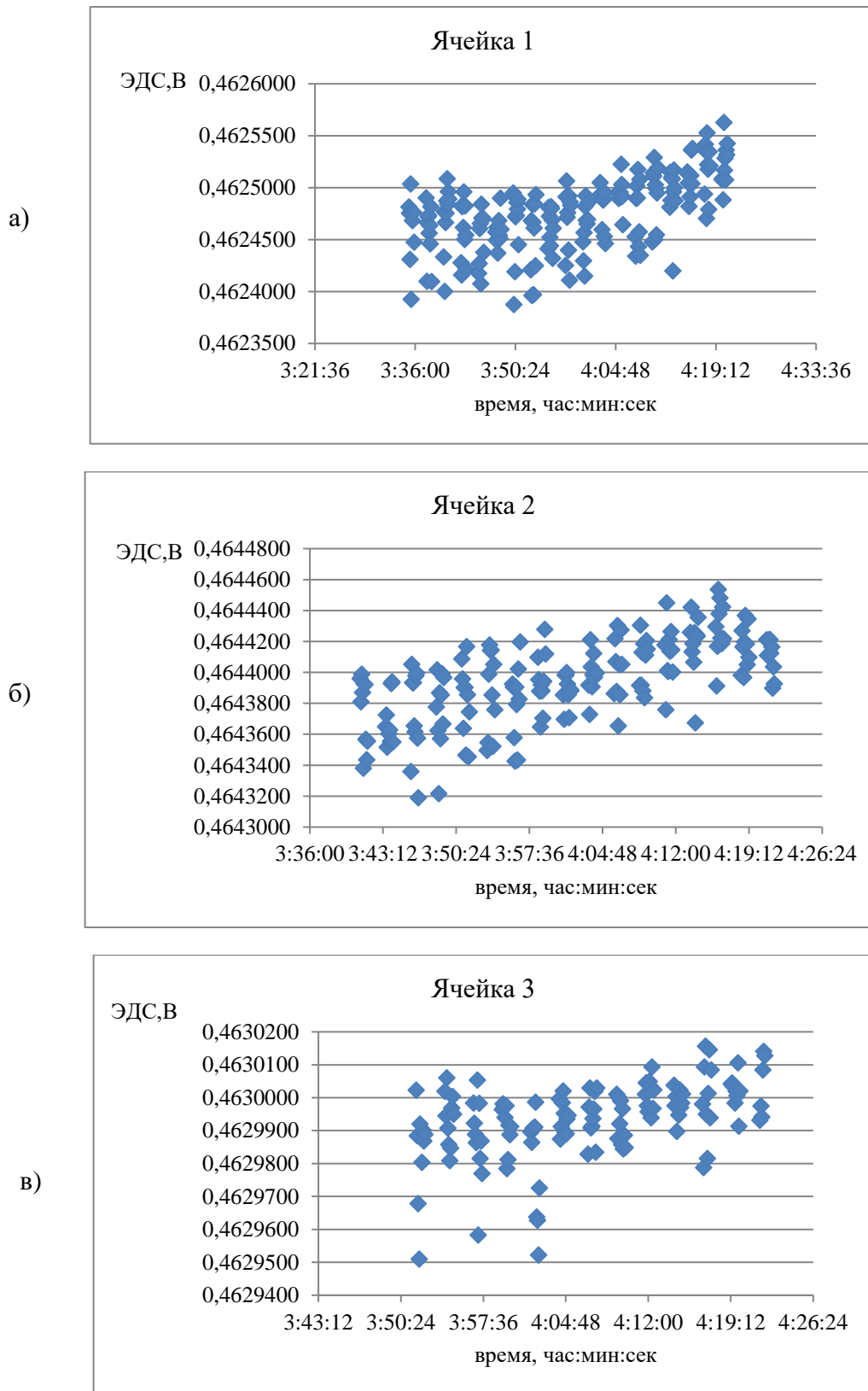


Рисунок 5.12 - Измерение меры кислотности с $pH = 0,01$ (а) –ячейка Харнеда №1, б) – ячейка Харнеда №2, в) – ячейка Харнеда №3)

Таблица 5.4 - Суммарные данные по определению стандартного потенциала меры кислотности с рН = 0,010

	Ячейка 1	Ячейка 2	Ячейка 3
E_{cp}, B	0,2650273	0,2650358	0,2650922
E', B	0,0426993	0,0427928	0,0422562
СКО	0,00020365		
НСП	0,000044		

Таблица 5.5 - Суммарные данные по определению стандартного потенциала меры кислотности с рН = 0,100

	Ячейка 1	Ячейка 2	Ячейка 3
E_{cp}	0,2788683	0,2793610	0,2793691
E', B	0,0562793	0,056795	0,0568011
СКО	0,0001656		
НСП	0,000044		

Таблица 5.6 - Суммарные данные по определению стандартного потенциала меры кислотности с рН= 0,260

	Ячейка 1	Ячейка 2	Ячейка 3
E_{cp}, B	0,3026083	0,3028873	0,3026981
E', B	0,0803753	0,0806743	0,0804891
СКО	0,000082227		
НСП	0,000044		

Таблица 5.7 - Суммарные данные по определению стандартного потенциала меры кислотности с рН= 0,528

	Ячейка 1	Ячейка 2	Ячейка 3
E_{cp}, B	0,3229134	0,3228653	0,3228896
E', B	0,1005912	0,1005444	0,1005746
СКО	0,000013886		
НСП	0,000044		

Таблица 5.8 - Суммарные данные по определению стандартного потенциала меры кислотности с рН = 1,00

	Ячейка 1	Ячейка 2	Ячейка 3
E_{cp}, B	0,3451214	0,3453524	0,3452958
E', B	0,1229204	0,1230414	0,1229828
СКО	0,000069514		
НСП	0,000044		

Таблица 5.9 - Суммарные данные по определению стандартного потенциала меры кислотности с рН = 1,20

	Ячейка 1	Ячейка 2	Ячейка 3
E_{cp}, B	0,35521	0,3553271	0,3553282
E', B	0,1327311	0,1327601	0,1327592
СКО	0,000000876		
НСП	0,000044		

$$E_{\text{ср}} = \frac{\sum_{i=0}^n E_i}{n}, \text{ n-число измерений}$$

$$E' = E_{\text{ср}} - E^0$$

Неисключенная систематическая погрешность (НСП) θ воспроизведения значений рН определяется по формуле:

$$\theta = k \cdot \sqrt{\theta_1^2 + \theta_2^2 + \theta_3^2 + \theta_4^2} \quad (5.8)$$

где: $k = 2$ – коэффициент охвата;

$\theta_1 = \frac{\partial E_{\text{эм}}}{\partial \Delta E} \cdot \theta_{\Delta E}$, где $\theta_{\Delta E}$ – стандартная неопределенность измерения разности потенциалов между водородным электродом и эталонным электродом сравнения;

$\theta_2 = \frac{\partial E_{\text{эм}}}{\partial k} \cdot \theta_k$, где θ_k – стандартная неопределенность коэффициента преобразования, зависящая от температуры проведения измерений;

$\theta_3 = \frac{\partial E_{\text{эм}}}{\partial \text{pH}} \cdot \theta_{\text{pH}}$, где θ_{pH} – стандартная неопределенность значения рН раствора тетрабората натрия, рабочего эталона рН 1 разряда;

$\theta_4 = \frac{\partial E_{\text{эм}}}{\partial P_{\text{атм}}} \cdot \theta_{P_{\text{атм}}}$, где $\theta_{P_{\text{атм}}}$ – стандартная неопределенность измерения атмосферного давления.

Пример результатов расчета неопределенности при атмосферном давлении $P_{\text{атм}} = 10^5$ Па приведен в таблице 5.10.

Таблица 5.10 - Вклад различных параметров в расширенную неопределенность потенциала эталонного электрода сравнения

Стандартная неопределенность	Коэффициент влияния $\frac{\partial E_{эм}}{\partial i}$	u_i
$\theta_{\Delta E} = 10^{-4}$ В	$\frac{\partial E_{эм}}{\partial \Delta E} = 1$	$\theta_1 = 10^{-4}$ В
$\theta_k = 1,1 \cdot 10^{-5}$ В	$\frac{\partial E_{эм}}{\partial \Delta E} = \left[pH + \frac{1}{2} \lg \left(\frac{P_{амм} - P_{H_2O}}{P^0} \right) \right] = 9,2$	$\theta_2 = 10^{-4}$ В
$\theta_{pH} = 0,003$	$\frac{\partial E_{эм}}{\partial pH} = k = 5,8 \cdot 10^{-3}$ В	$\theta_3 = 1,7 \cdot 10^{-4}$ В
$\theta_{P_{амм}} = 50$ Па	$\frac{\partial E_{эм}}{\partial P_{амм}} = \frac{k}{2P_{амм}} = 2,9 \cdot 10^{-8}$ В/Па	$\theta_4 = 1,4 \cdot 10^{-5}$ В
$\theta = k \cdot \sqrt{\theta_1^2 + \theta_2^2 + \theta_3^2 + \theta_4^2} = 4,4 \cdot 10^{-4}$ В		

Аналогичным образом проводили измерение меры кислотности с рН=0,1; 0,26; 0,528; 1,00; 1,20.

Концентрацию ионов водорода определяли кулонометрическим методом. Электродную функцию определяли в специально разработанной ячейке Харнеда. Результаты экспериментов представлены на рисунке 5.13.

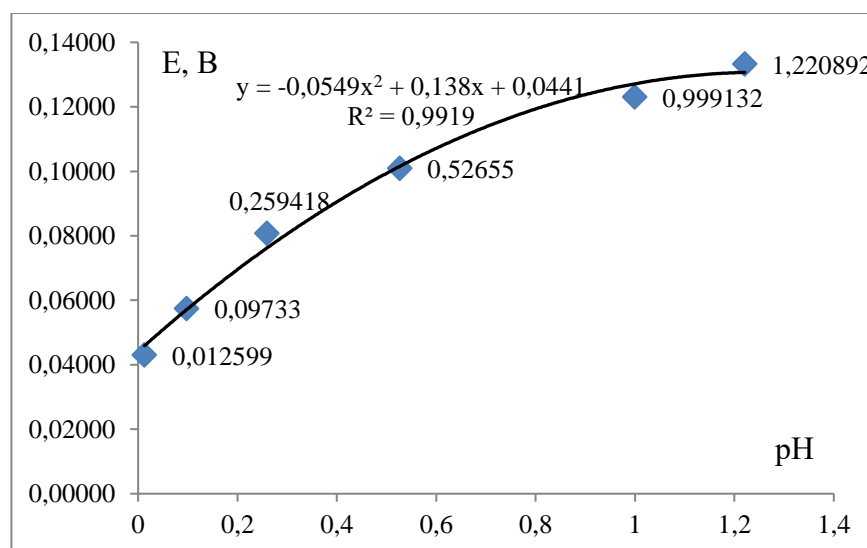


Рисунок 5.13 - Определение электродной функции в системе «Ag-Pt»

Как видно из графика на рисунке 5.13 вид функции носит нелинейный характер, так как свойства измеряемого раствора становятся все более «не идеальными» по мере приближения к нулевому значению рН, что приводит к нарушению линейности вследствие естественного возникновения кислотной ошибки по причине того, что в сильнокислых средах при рН=0,01÷1,00

коэффициент активности ионов $\gamma < 1$ [330]. Чем меньше коэффициент активности, тем больше отклонение от линейности.

В заключении главы, можно сделать вывод о том, что Выбранный научно-практический подход обеспечивает точное определение концентрации соляной кислоты и позволяет определять электродную функцию для различных измерительных систем, при условии, что изменение общего потенциала не выходит за 30 мкВ.

5.4 Выводы по главе 5

1. Проведены работы по подбору рецептуры и созданию 6 новых значений мер кислотности (0,01; 0,1; 0,260; 0,528; 1,00).
2. Разработанные меры кислотности и метод передачи водородного показателя в сильнокислотной области позволяют расширить диапазон воспроизведения рН до 0,01, с суммарной стандартной неопределённостью измерений рН не более 0,008. Меры кислотности обеспечивают стабильность метрологических характеристик в течении не менее 6 месяцев.
3. Создана кулонометрическая установка на основе горизонтальной электрохимической ячейки для определения основной доли вещества методом кулонометрического титрования.
4. Исследованы метрологические характеристики созданной кулонометрической установки для определения концентрации соляной кислоты. Неопределённости по типу А, по типу В и суммарная стандартная неопределенность измерений рН, удовлетворяют требуемой точности.
5. Изготовленные электроды методом плавления на основе чистого висмута нельзя применять в качестве измерительных полуэлементов, поскольку изменение потенциала не попадает в рамки требуемой точности. Причиной этому является недостаточная электрическая проводимость образующейся оксидной плёнки в гидратной оболочке при контакте с влагой в агрессивной коррозионной среде Cl^- .
6. Проведено исследование влияющих факторов на результаты измерений водородного показателя в сильнокислотной области. Применение электродной системы «ХС-Платина» показали успешные результаты, по которым при стабильном потенциале можно количественно оценить кислотную ошибку, которую нужно учитывать в сильнокислых средах для точного определения рН. Хлорсеребряные электроды могут использоваться для медицинских и аналитических измерений в сильнокислых средах.

ГЛАВА 6 СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ГОСУДАРСТВЕННОГО ПЕРВИЧНОГО ЭТАЛОНА ПОКАЗАТЕЛЯ АКТИВНОСТИ PH ИОНОВ ВОДОРОДА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ГЭТ 54-2011

6.1 Результаты международных сличений Государственного первичного эталона показателя pH активности ионов водорода в водных растворах

Участие ФГУП «ВНИИФТРИ» в международных сличениях позволяет оценить измерительные возможности эталона ГЭТ 54-2011 и проверить эквивалентность по сравнению с другими первичными эталонами мира. При положительных результатах сличений эталону присваиваются СМС строки, позволяющие получить право калибровать буферные растворы с выдачей международного сертификата калибровки. На сегодняшний день ФГУП «ВНИИФТРИ» имеет 7 СМС строк pH, данные сведены в таблице 6.1.

Таблица 6.1 – СМС строки полученные на Государственном первичном эталоне pH ГЭТ 54-2011 с 2011 по 2017 года [441]

NMI Service Identifier	Measurement Service Category	Matrix	Quantity	Dissemination Range of Measurement Capability		Range of Expanded Uncertainties as Disseminated			Range of Certified Values in Reference Materials		Range of Expanded Uncertainties for Certified Value			Mechanism(s) for Measurement Service Delivery	Comments
				From	To	From	To	Is the expanded uncertainty a relative one?	From	To	From	To	Is the expanded uncertainty a relative one?		
630-2	pH	aqueous buffer solution	pH	3.55	3.56	0.004	0.004	No	3.553	3.561	0.004	0.004	No	CRM 630-02: potassium hydrogen tartrate. Calibration	Temperature range 0 °C to 60 °C. Data given for 25 °C. Declared uncertainties do not include the uncertainty contribution due to the Bates-Guggenheim convention. Uncertainty convention 2. Approved on 06 December 2011
630-3	pH	aqueous buffer solution	pH	4.00	4.08	0.004	0.004	No	4.001	4.009	0.004	0.004	No	CRM 630-03: potassium hydrogen phthalate. Calibration	Temperature range 0 °C to 60 °C. Data given for 25 °C. Declared uncertainties do not include the uncertainty contribution due to the Bates-Guggenheim convention. Uncertainty convention 2. Approved on 06 December 2011
630-4	pH	aqueous buffer solution	pH	6.84	6.98	0.004	0.004	No	6.861	6.869	0.004	0.004	No	CRM 630-04a/b: disodium hydrogen phosphate + potassium dihydrogen phosphate. Calibration	Temperature range 0 °C to 60 °C. Data given for 25 °C. Declared uncertainties do not include the uncertainty contribution due to the Bates-Guggenheim convention. Uncertainty convention 2. Approved on 06 December 2011
630-5	pH	aqueous buffer solution	pH	8.95	9.47	0.008	0.008	No	9.176	9.184	0.008	0.008	No	CRM 630-05: disodium tetraborate. Calibration	Temperature range 0 °C to 60 °C. Data given for 25 °C. Declared uncertainties do not include the uncertainty contribution due to the Bates-Guggenheim convention. Uncertainty convention 2. Approved on 06 December 2011
630-3	pH	water	pH	3.8	4.2	0.0046	0.0046	0.0046	3.8	4.2	0.006	0.01	No	CRM: primary buffer solution (potassium hydrophthalate), measurement of solution	Temperature range 15 °C to 37 °C. Declared uncertainties do not include the uncertainty contribution due to the Bates-Guggenheim convention. The values are given for a temperature of 25°C. Uncertainty convention 1. Approved on 30 June 2017

The expanded uncertainties correspond to $k = 2$ (level of confidence 95%)

Ранее, в литературном обзоре, в таблице 1.6 приведены международные сличения, проводимые на Государственном первичном эталоне ГЭТ 54-2011 в период с 2000 по 2012 год [279-287]. В таблице 6.2 представлены сличения, проведенные с 2013 по 2020 года, непосредственно автором диссертации.

Таблица 6.2 – Международные сличения, проводимые на Государственном первичном эталоне ГЭТ 54-2011 в период с 2013 по 2020 год

Название сличений	Год проведения	Страна - организатор сличений	Страны -участники
ССQM-K99	2013	Германия	Болгария, Мексика, Чешская республика, Дания, Польша, Боливия, Перу, Бразилия, Израиль, Уругвай, Венгрия, Тайланд, США, Япония, Германия, Словакия, Украина, Турция, Россия
ССQM-P152	2014	Франция, Бразилия	Германия, Франция, Япония, Болгария, Россия, Тайланд, Бразилия.
АРМР QM.K-91	2015	Япония	Болгария, Бразилия, Венгрия, Германия, Дания, Мексика, Польша, Россия, Словакия, США, Тайланд, Турция, Украина, Франция, Япония
КООМЕТ 655/RU/15	2015	Россия	Германия, Казахстан, Киргизстан, Молдова, Турция, Грузия, Беларусь, Украина Россия (ВНИИФТРИ) – координатор
ССQM-K18.2016	2016	США	Бразилия, Болгария, Чехия, Дания, Франция, Германия, Венгрия, Япония, Мексика, Польша, Россия, Словакия, Таиланд, Турция, Украина, США, Колумбия, Перу, Уругвай
ССQM-P93	2018	Словакия	Венгрия, Болгария, Мексика, Чешская республика, Дания, Польша. Перу, Бразилия. Франция, Тайланд, США. Япония, Словакия, Украина, Турция, Россия
АРМР.QM-K18.2016	2019	Япония	Венгрия, Болгария, Мексика, Чешская республика, Дания, Польша. Перу, Бразилия. Франция, Тайланд, США. Япония, Словакия, Украина, Турция, Германия, Колумбия, Уругвай, Россия
ССQM-K19.2019	2019	Россия + Япония	Россия (ВНИИФТРИ) – координатор Япония, США, Словакия, Чешская республика

На рисунках 6.1–6.3 приведены результаты участия ФГУП «ВНИИФТРИ» из финального отчета международного сличения в рамках ССQM ВIRM – ССQM-K99, полученные при температурах 15, 25 и 37 °C [442].

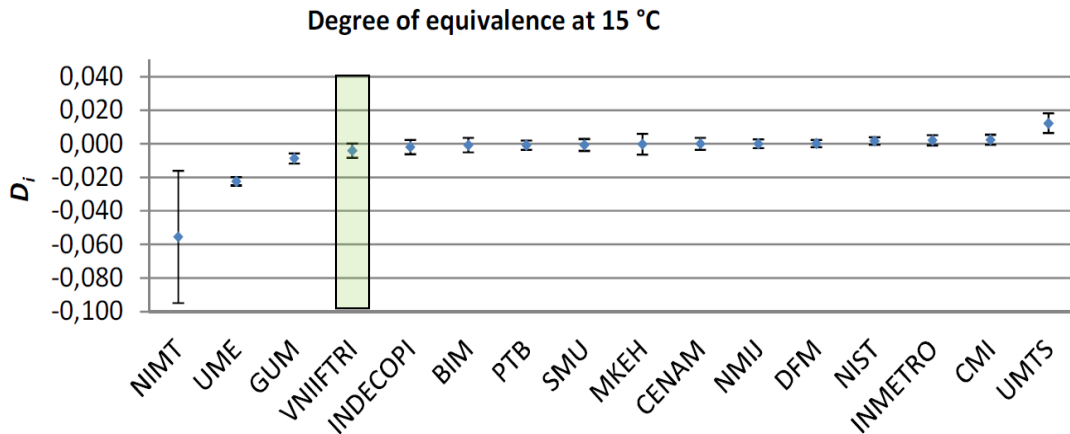


Рисунок 6.1 – Степень эквивалентности и неопределенность ($k=2$) при температуре $T=15$ °C

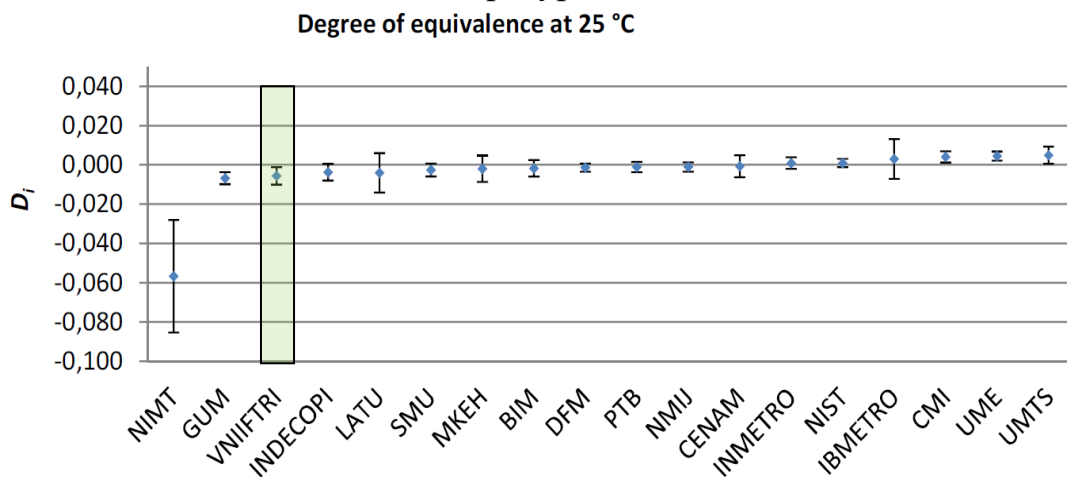


Рисунок 6.2 – Степень эквивалентности и неопределенность ($k=2$) при температуре $T=25$ °C

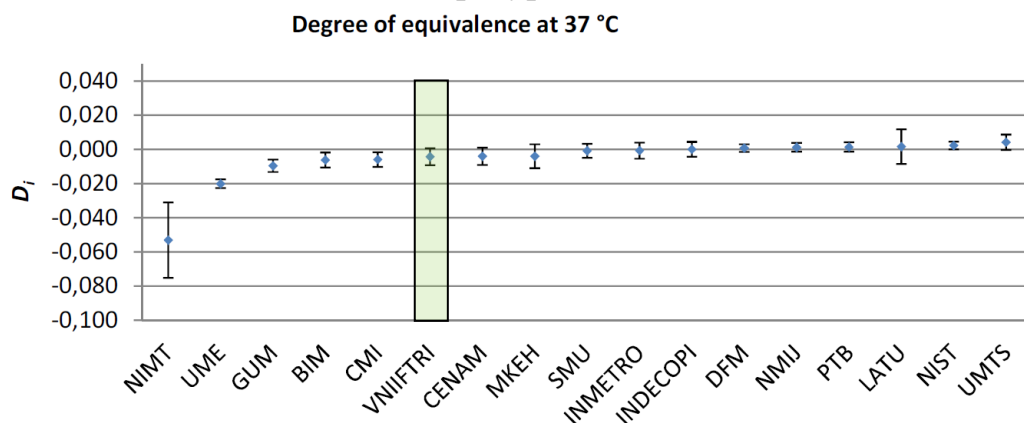


Рисунок 6.3 – Степень эквивалентности и неопределенность ($k=2$) при температуре $T=25$ °C

Как видно из представленных данных, полученные результаты при всех заявленных температурах находятся в пределах ошибки эксперимента. Следует отметить, что это было первое сличение, проведенное на первичном эталоне, после смены его ученого – хранителя.

После этого сличения, Французским метрологическим институтом (LNE) в 2014 году были предложены сличения на не традиционной матрице, основанной на водно-этанольной смеси с 50% содержанием этилового спирта [443]. Такой интерес был вызван, повышенным интересом к развитию отрасли по производству биоэтанольного топлива.

Результаты проверки стабильности проб, изготовленных для сличения ССQM-P152 представлены на рисунке 6.4.

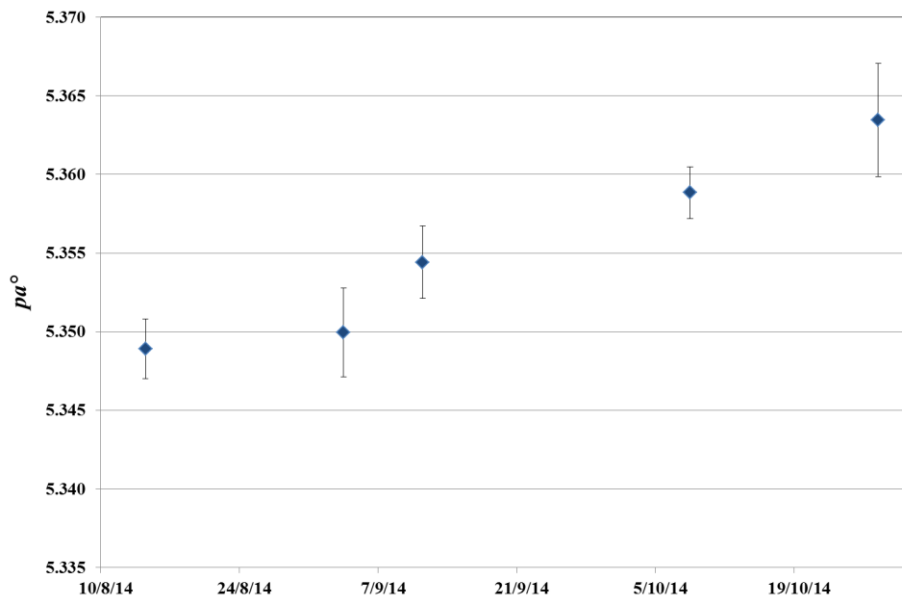


Рисунок 6.4 – Результаты определения стабильности изготовленных проб для сличения ССQM-P152

Как видно из представленных данных на рисунке наблюдается нестабильность значений, по нашему мнению, связанная с повышенной фугитивностью этилового спирта.

На графике, представленном, на рисунке 6.5 представлены значения функции кислотности, полученные участниками сличений. К сожалению, эти данные не корректны, так как было сказано выше, стабильность проб не была подтверждена. Однако, координатором сличений была предпринята попытка

математической коррекции, с учетом влияния летучести образцов, которая представлена на рисунке 6.6.

По результатам проведенной математической обработки, оказалось, что данные также неадекватно описывают полученные результаты. В настоящее время проведение данного сличения приостановлено, отчета Б от координирующей лаборатории получено не было.

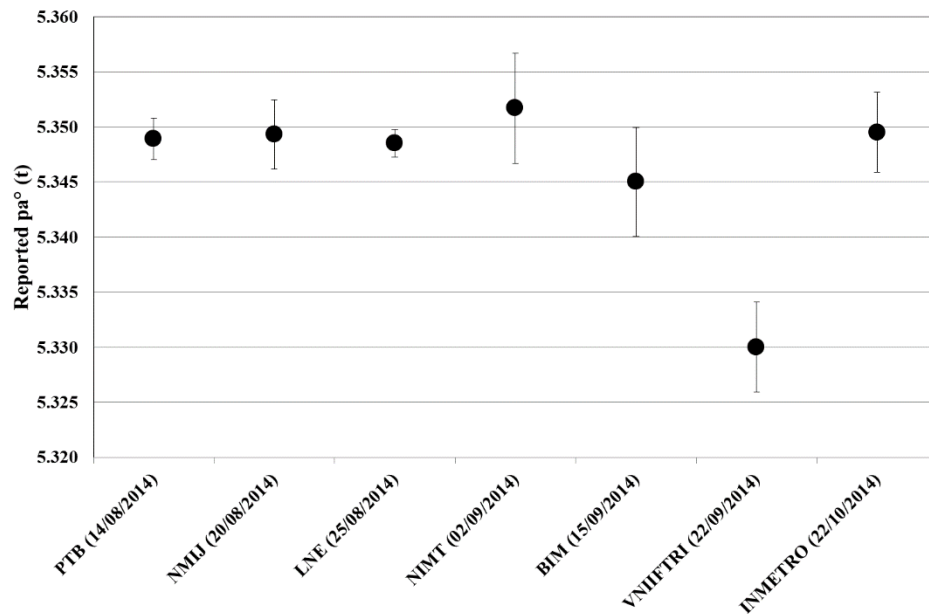


Рисунок 6.5 - Результаты определения функции кислотности образцов сличения CCQM-P152

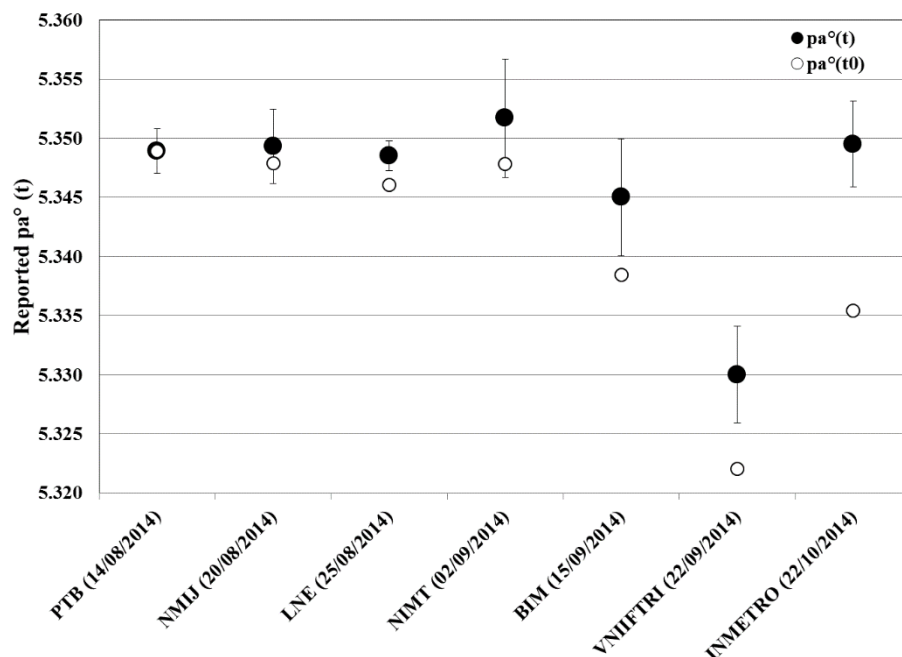


Рисунок 6.6 – Результаты математической коррекции функции кислотности с учетом временной нестабильности проб для сличений

Сразу после проведения сличения ССQM-P152, учеными из Японского метрологического института было организовано ключевое сличение по определению рН фталатного буферного раствора (рН~4,00) АРМР.QM.К-91 [412]. В сличениях приняли участие более 10 национальных метрологических институтов со всего мира. Результаты сличений при температурах 15, 25, 37 °С представлены на рисунках 6.7–6.8.

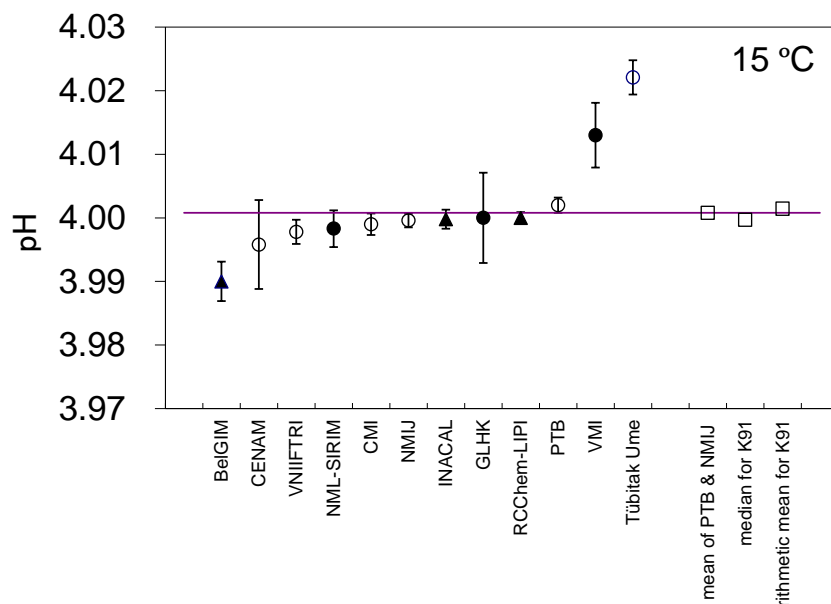


Рисунок 6.7 – Результаты определения водородного показателя фталатного буферного раствора при температуре $T=15\text{ °C}$, сличение АРМР.QM-К91 [412]

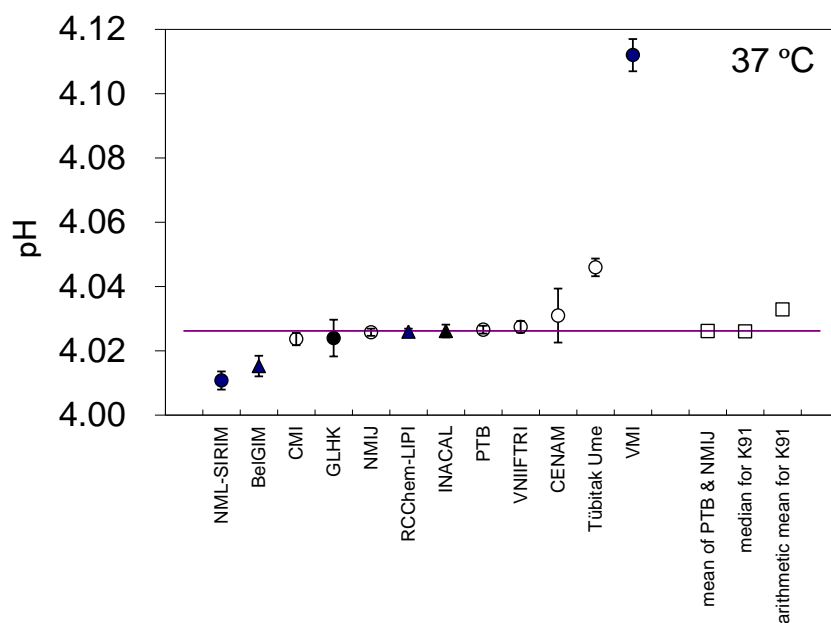


Рисунок 6.8 – Результаты определения водородного показателя фталатного буферного раствора при температуре $T = 37\text{ °C}$, сличение АРМР.QM-К91 [412]

Как видно из представленных данных все полученные значения, при всех температурах, близки к опорному значению, определенному на основании усредненных значений, что подтверждает эквивалентность государственного первичного эталона рН ГЭТ 54-2011 с другими мировыми эталонами рН. Результатом этой работы стало получение СМС в диапазоне значений от 3,8 до 4,2 рН [441].

Результаты по сличениям COOMET 655/RU/15 приведены и подробно описаны в разделе 4.6, поэтому в этом разделе представлены не будут.

Не менее интересными и практичными с точки зрения реализации буферных растворов является пилотное сличение CCQM-P93 «Preparative pilot study for phosphate рН CRMs» по определению рН в фосфатном буферном растворе. Организатором сличений выступил Словацкий метрологический университет (SMU). В сличении приняло участие 16 участников из различных метрологических институтов. Результаты сличения приведены на рисунке 6.9.

Так как результаты сличений на сегодняшний день не опубликованы, все участники сличений, кроме ВНИИФТРИ представлены в зашифрованном виде.

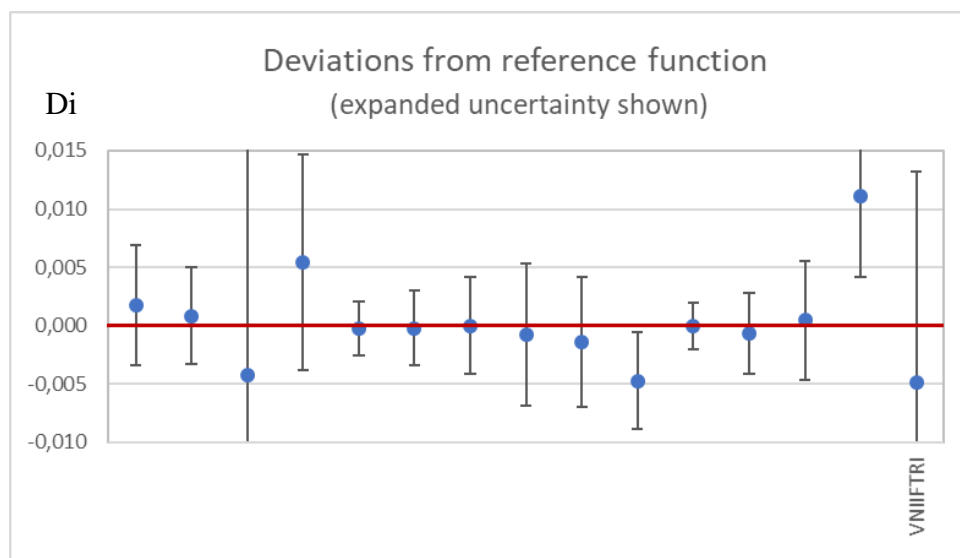


Рисунок 6.9 – Отклонение значения рН от опорного значения, при $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$

Как видно из представленных данных, заявленные значения ФГУП «ВНИИФТРИ», подтверждают измеренные в SMU, что говорит о хорошем качестве реализуемых фосфатных буферных растворов. Следует отметить, что при проведении измерений присланных проб был задействован рабочий метод

определения рН с использованием стеклянного электрода, чтобы максимально приблизить измерения рН к традиционно рутинным.

В 2020 году завершились ключевые сличения АРМР.QM-K18.2016 «Key Comparison on pH Measurement of Carbonate Buffer». Полученные результаты представлены на рисунке 6.10 [444].

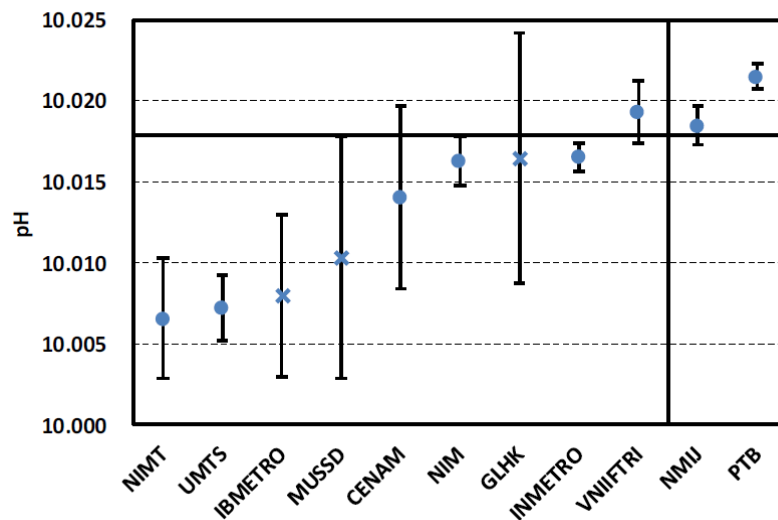


Рисунок 6.10 – Результаты определения водородного показателя карбонатного буферного раствора при температуре $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$

Как видно из присланных результатов, полученные значения лежат вблизи опорного, что подтверждает отличные показатели измерительных возможностей первичного эталона рН России. Результатом этой работы стало получение СМС-строки в диапазоне значений от 9,5 до 10,5 рН.

В завершении раздела следует привести результаты сличений ССQM-K19.2018 «Key Comparison on pH of an unknown Borate Buffer», координатором которых впервые за всю историю ГЭТ 54-2011 выступил ФГУП «ВНИИФТРИ» совместно с коллегами из Японского национального метрологического института. Результаты сличений представлены на рисунке 6.11 [445].

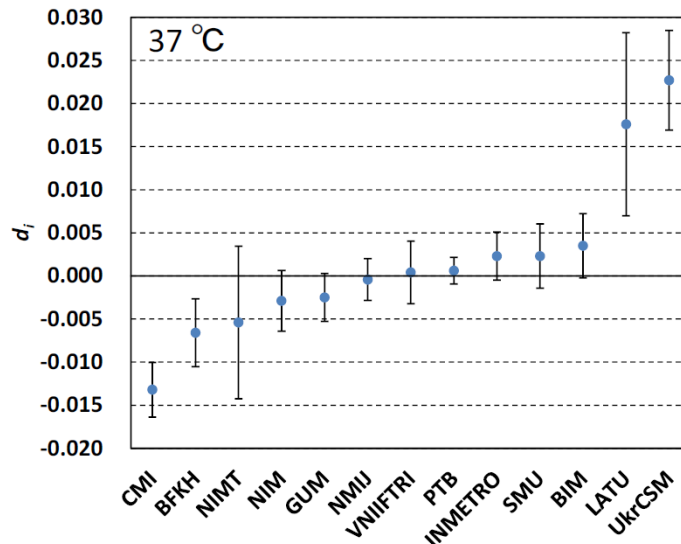


Рисунок 6.11 - Степень эквивалентности и неопределенность ($k=2$) при температуре $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$

Полученные результаты сличений положительные. По результатам получена новая СМС-строка в диапазоне значений от 8,95 до 9,47 рН.

В заключении следует отметить, что все проведенные на эталоне ГЭТ 54 научные исследования изложенные в главах 2–5 подтверждены международными сличениями, проводимыми результаты которых представлены в настоящей главе.

6.2 Результаты совершенствования Государственного первичного эталона показателя рН активности ионов водорода в водных растворах ГЭТ 54-2011

Совершенствование Государственного первичного эталона рН предусмотрено Стратегией обеспечения единства измерений в Российской Федерации до 2025 года. Согласно распоряжению Правительства Российской Федерации [446] в России активно ведутся работы по обновлению эталонной базы, востребованной промышленностью, наукой и техникой. Внедрение и освоение новых наукоемких инновационных технологий предъявляют повышенные требования к точности и диапазонам проводимых измерений. Поэтому важной характеристикой базы государственных первичных эталонов является средний возраст эталона. База государственных первичных эталонов

постоянно обновляется как за счет совершенствования существующих эталонов, так и в результате создания новых эталонов [446].

Периодичность обновления национальных эталонов передовых стран составляет сегодня 5-7 лет. В Российской Федерации лишь 50 % эталонов имеют срок службы менее 5 лет, а средний возраст Государственных первичных эталонов составляет около 10 лет.

Актуальность совершенствования эталона обусловлена:

- Необходимостью разработки метода и средств воспроизведения, хранения и передачи показателя рН активности ионов водорода в сильнокислотном диапазоне рН от 0 до 1,0;

- Необходимостью расширения диапазона измерений водородного показателя в области рН от 0 до 1,0 для метрологического обеспечения средств измерений в сильнокислотной области, включая медицинское оборудование;

- Необходимостью совершенствования системы метрологического обеспечения в области рН-метрии, с учетом комплексного развития промышленности.

Из приведенного анализа можно сформулировать требования к метрологическому обеспечению измерений рН на современном этапе.

В основе системы метрологического обеспечения электрохимических измерений водородного показателя должен находиться Государственный первичный эталон рН, от которого значения рН передаются рабочим средствам измерений и рабочим эталонам 1, 2, 3 разрядов. Значения рН должны воспроизводиться эталонными растворами, а контроль параметров растворов должен производиться измерительными установками, входящими в состав эталонов по методикам, соответствующим рекомендациям МОЗМ и ИЮПАК.

Целями совершенствования являлись:

- совершенствование системы обеспечения единства измерений рН с учетом перспектив развития промышленности на ближайшие 7-10 лет.

- расширение диапазона измерений рН от 0,01 до 1,0.

Поставленные цели достигнуты модернизацией основных измерительных составляющих эталона и введением в состав эталона шести новых мер кислотности со значениями рН, равными 0,01; 0,10; 0,260; 0,528; 1,00 и 1,20.

Хронология всех проводимых работ на государственном первичном эталоне рН представлена на рисунке 6.12.



Рисунок 6.12 – Хронология работ проводимых на ГЭТ 54 в рамках совершенствования

В рамках совершенствования ГЭТ 54 были проведены работы по модернизации измерительного оборудования в части: хлорсеребряных, водородных электродов, высокоточной системы подачи газов, разработки буферных растворов и созданию мер кислотности. По результатам проведенных работ суммарную стандартную неопределенность измерений рН удалось снизить на 40 % и расширить диапазон воспроизведения значений рН на ГЭТ 54 до 0,01. Полученные результаты подтверждаются успешным участием в международных сличениях на каждом этапе работы.

Усовершенствованный Государственный первичный эталон показателя рН активности ионов водорода в водных растворах воспроизводит, хранит и передает показатель рН активности ионов водорода в водных растворах в диапазоне значений от 0,01 до 12,00 в интервале температур от 0 до + 95 °С.

Первичный эталон состоит из комплекса следующих технических средств:
набора (20 шт.) электрохимических ячеек без переноса с водородными и хлорсеребряными электродами;

набора расходуемых и возобновляемых 9 эталонных буферных растворов, воспроизводящих рН в диапазоне от 1,69 до 12,45;

набора расходуемых и возобновляемых 6 эталонных мер кислотности, воспроизводящих рН в диапазоне от 0,01 до 1,2;

вольтметров универсальных «Keithley 2002» – 5 шт.;

измерителя температуры прецизионного «МИТ 8.03» в комплекте с датчиком температуры «ТСПН-5В»;

термометров цифровых «ТЦМ 1520-02-ТС21» – 2 шт.;

барометра «БРС-1-3М»;

потенциостата Р-30J;

частотомера «Tektronix» FCA3003;

персональных компьютеров – 2 шт.;

весов аналитических «Sartorius» MSA224S;

весов аналитических «Sartorius» MSA2203S;

весов аналитических «Sartorius» ED224S-RCE.

и вспомогательных устройств:

термостата водяной прецизионного Hart 7008 – 2 шт.;

источника постоянного тока Keithley 2450;

рабочей станций для системы подачи газов - 2 шт.;

системы подачи газов (водорода и аргона) в электрохимические ячейки, Bronkhorst F-201CM-020-RAD-88-K;

вытяжных шкафов – 2 шт.;

вентиляционной системы «СовПлим»;

перемешивающего устройства «GFL 3005»;

магнитной мешалки «BioSan MSH-300»;

рН-метра «Эксперт 001-1-0.1»;

катушка электрического сопротивления Р 321 10 Ом;

сушильного шкафа «Binder»;
сушильного шкафа «LF-240/300»;
сканера температуры «Fluke 1586A»;
антистатического рабочего места с вертикальным модулем;
системы очистки кислот «BSB-939-IR-BERG»;
измерителя температуры и влажности окружающей среды «ИТВ 1522D».

Общий вид усовершенствованного эталона представлен на рисунке 6.13.
Структурная схема ГПЭ рН приведена в Приложении Б.



Рисунок 6.13 – Общий вид Государственного первичного эталона ГЭТ 54-2019

Для воспроизведения значений рН в диапазоне от 0,01 до 1, используются меры кислотности приготовленные из очищенной соляной кислоты. Молярная концентрация мер кислотности находится в интервале от 1,0 до 0,1 моль/кг, что соответствует значениям рН от 0,01 до 1,20.

Стандартная неопределенность измерения показателя рН активности ионов водорода в водных растворах, в диапазоне значений рН от 1 до 12:

оцененная по типу А составляет 0,001;

оцененная по типу В составляет 0,0007;

суммарная стандартная неопределенность составляет 0,0012;

расширенная неопределенность составляет 0,0024 при $k = 2$.

Стандартная неопределенность измерения показателя рН активности ионов водорода в водных растворах, в диапазоне значений рН от 0,01 до 1,00:

оцененная по типу А составляет 0,0015;

оцененная по типу В составляет 0,0083;

суммарная стандартная неопределенность составляет 0,0084;

расширенная неопределенность составляет 0,0168 при $k = 2$.

Сравнение характеристик эталонов с зарубежными аналогами приведено в таблице 6.3.

Таблица 6.3 - Сравнение эталонов рН зарубежных НМИ

	ГЭТ 54-2011	ГЭТ 54-2019 после модернизации	NIST (США)	NMIJ (Япония)	РТВ (Германия)
Диапазон рН	1 - 12	0,01 - 12	1,2 - 12	1,18 - 12	1,00 - 12
Расширенная неопределенность ($k=2, 0,95\%$)	0,0040	0,0024 – рН 1 – 12 0,0168 – рН 0,01 – 1,00	0,0010	0,0030	0,0020

Выводы: Метрологические характеристики Государственного первичного эталона рН ГЭТ 54-2019 находятся на уровне лучших первичных эталонов рН, эксплуатирующихся зарубежом.

Разработка Государственной поверочной схемы для СИ рН явилась одним из ключевых звеньев создания системы обеспечения единства измерений в области рН-метрии как в России, так и в странах СНГ. Схема учитывает состояние и ближайшую перспективу развития рН-метрии в России. Она составлена таким образом, что для каждого измерительного прибора установлен порядок и способ соподчинения в единой Государственной системе поверок.

Необходимость в обновлении документа на поверочную схему связана с возникновением потребности метрологического обеспечения нового парка средств измерений рН, отличающихся прежде всего высокой точностью, во многих отраслях науки и техники: в клинической диагностике, микробиологии, производстве лекарств, пищевых продуктов и т.д.

Государственная поверочная схема для средств измерений рН устанавливает порядок передачи рН от Государственного первичного эталона при помощи рабочих эталонов рабочим средствам измерений с указанием погрешности и основных методов поверки (см. рисунок 6.14).

6.3 Выводы по главе 6

1. Усовершенствован Государственный первичный эталон показателя рН активности ионов водорода в водных растворах ГЭТ 54-2011 (Приказ Росстандарта № 3387 от 27.12.2019 г. «Об утверждении государственного первичного эталона показателя рН активности ионов водорода в водных растворах);

2. Метрологические характеристики усовершенствованного эталона ГЭТ 54-2019 удовлетворяют требованиям, предъявляемым к аналогичным первичным эталонам рН ведущих НМИИ мира;

3. Приведены результаты международных ключевых и пилотных сличений на каждом этапе работ по совершенствованию. Результаты всех сличений проведенных на ГЭТ 54 положительные;

4. ГЭТ 54-2019 позволит обеспечить единство измерений водородного показателя в сильнокислотной области в диапазоне рН от 0,01 до 1,0;

5. Внедрено 6 новых значений мер кислотности (0,01; 0,1; 0,260; 0,528; 1,00; 1,20);

6. Совместное применение усовершенствованных методов и средств воспроизведения, хранения и передачи водородного показателя на Государственном первичном эталоне рН, позволяет расширить диапазон измерений рН до 0,01 и снизить суммарную стандартную неопределенность измерений рН на 40 %;

7. Разработана методика вычисления неопределенности измерений рН, которая входит в эксплуатационные документы на ГЭТ 54-2019;

8. После совершенствования ГЭТ 54-2019 актуализирована ГПС рН, учитывающая появление новых и усовершенствованных СИ водородного показателя. Государственная поверочная схема утверждена Приказом Росстандарта № 324 от 09.02.2022 года.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В процессе исследования были получены следующие научные результаты:

1. Из анализа научных публикаций выявлены основные проблемы в области рН-метрии, нерешенные в настоящее время. Проведено сравнение метрологических характеристик ГПЭ рН с зарубежными первичными эталонами рН. Исходя из этого, были сформулированы основные цели и задачи настоящей работы.

2. Исследованы метрологические характеристики Государственного первичного эталона рН и обнаружено, что метрологические характеристики хлорсеребряных электродов находятся на грани выработки их ресурса, поэтому возникла потребность в обновлении их парка.

3. Разработана программа рНох 1.0. для автоматизации сбора первичных данных при измерении водородного показателя. Использование программы позволило значительно упростить эксплуатацию эталона и повысить точность измерения водородного показателя, за счет большего количества регистрируемых значений. Программа зарегистрирована в Федеральной службе по интеллектуальной собственности под номером RU 2021681535.

4. Усовершенствован метод изготовления хлорсеребряных электродов. Проведена успешная апробация партии изготовленных электродов, в том числе в ключевых международных сличениях. Неопределённость измерений рН по типу В снизилась на 16 %.

5. Предложен усовершенствованный метод изготовления водородных электродов с учетом требований к минимизации количества нанесенной платиновой черни. Проведены работы по уменьшению времени платинирования водородного электрода до 7 минут, что позволило снизить расходы платины на 140 г в год при нормальном цикле эксплуатации первичного эталона рН.

6. Модернизирована система подачи водорода в электрохимические ячейки. Проведена оптимизация необходимого потока водорода в интервале от 1 до 20

мл/мин. Полученные данные при автоматическом режиме обладают меньшим разбросом и пульсацией потока, что приводит к уменьшению суммарной стандартной неопределенности измерений рН на 15 %.

7. Проведены исследования влияния химических примесей в эталонных буферных растворах. Найдены методы очистки и получения химических веществ, необходимых для изготовления эталонных буферных растворов рН. Разработано и утверждено 7 эталонов сравнения в виде высокочистых веществ. Внедрение методов очистки химических веществ позволило снизить неопределенность измерений рН по типу В на 33 %.

8. Разработан рабочий эталон рН со значением рН=7,00 в виде стандарт-титра и буферного раствора рН. Проведены работы по внесению разработанного эталона в Государственный реестр средств измерений.

9. Проведены работы по расширению шкалы рН в сильнокислотной области. Созданы 6 мер кислотности воспроизводящих значения рН в диапазоне от 0,01 до 1,0.

10. Проведены работы по совершенствованию Государственного первичного эталона с целью поддержания измерительных возможностей в области рН-метрии на уровне ведущих метрологических институтов мира. Суммарная стандартная неопределенность измерений рН уменьшилась на 40 %. Все результаты работы апробированы в международных ключевых сличениях, проводимых в рамках работ Международного Бюро Мер и Весов.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

АЭС – атомная электростанция;

БР – буферный раствор рН;

БПДУ – блок преобразования данных и управления;

ВИНИТИ - Всероссийский институт научной и технической информации;

ВОИС - Всемирная организация интеллектуальной собственности;

ВПТБ - Всероссийская патентно-техническая библиотека;

ВЭ – водородный электрод;

ГК РФ – Гражданский кодекс Российской Федерации;

ГПНТБ - Государственная публичная научно-техническая библиотека;

ГПС – Государственная поверочная схема;

ГСИ – Государственная система обеспечения единства измерений;

ГЭТ, ГПЭ – Государственный первичный эталон;

ЕАПВ - Евразийское патентное ведомство;

МОЗМ, OIML – Международная организация законодательной метрологии;

МПК - Международная патентная классификация;

НмПВ – наименьший предел взвешивания;

НИР – научно-исследовательская работа;

НМИ – национальный метрологический институт;

НПВ – наибольший предел взвешивания;

НСП – неисключенная систематическая погрешность;

ОВП – окислительно-восстановительный потенциал;

ОВР – окислительно-восстановительная реакция;

ПАВ – поверхностно-активное вещество;

ПИД - пропорционально-интегрально-дифференцирующий;

ПИП –первичный измерительный преобразователь;

ПК – персональный компьютер;

ПНД Ф – природоохранный нормативный документ федерального уровня;

ПО – программное обеспечение;

РБР – реперный буферный раствор;

РЭ – рабочий эталон;

СИ – средство измерений;

СКО - среднеквадратическое отклонение

СНГ - содружество независимых государств;

СО – стандартный образец;

ТЭС - тепловая электростанция;

ЭДС – электродвижущая сила;

ХЭ – хлорсеребряный электрод;

ЭС – эталон сравнения;

ЭУ – эталонная установка;

ЭЯ – электрохимическая ячейка;

ЭДС – электродвижущая сила;

ЯМР – ядерно-магнитный резонанс;

CCQM (Consultative Committee for Amount of Substance: Metrology in Chemistry and Biology) – Консультативный комитет по количеству вещества: Метрология в химии и биологии;

СМС - Calibration and Measurement Capabilities - калибровочные и измерительные возможности;

EAWG - Electrochemical Analysis Working Group - группа по электрохимическому анализу;

EURAMET - European Association of National Metrology Institutes - Европейская ассоциация национальных метрологических институтов;

HPLC - High-performance liquid chromatography (Высокоэффективная жидкостная хроматография);

JCGM - Joint Committee for Guides in Metrology - Объединенный комитет по руководствам в метрологии;

GPIB - General Purpose Interface Bus - интерфейсная шина общего назначения;

GUM – Guide to the expression of uncertainty in measurement - Руководство по выражению неопределенности;

ICP-MS – масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой;

pH – водородный показатель;

PTB - Physikalisch-Technische Bundesanstalt – Метрологический институт Германии;

RV - reference value – опорное значение.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kuselman, I. IUPAC/CITAC Guide: Classification, modelling and quantification of human errors in a chemical analytical laboratory (IUPAC Technical Report) / I. Kuselman, F. Pennechi // Pure Appl. Chem. – 2016. – Vol. 88, No. 5. – P. 477-515.
2. Вилкова, Н. Г. Влияние водородного показателя среды на свойства и устойчивость пен, содержащих диоксид титана в качестве стабилизатора / Н. Г. Вилкова, С. И. Мишина, Е. Д. Депутатов // В сб: Общие вопросы мировой науки «Collection of scientific papers on materials IX International Scientific Conference. International United Academy of Sciences». - 2019. - С. 50-53.
3. Баранов, Н. А. Методы потенциметрического измерения водородного показателя воды при высоких термических параметрах среды / Н. А. Баранов, М. Р. Белинский // В кн: Радиоэлектроника, Электротехника и Энергетика. Тез. докл. - 2019. - 856 с.
4. Гришин, П. В. Исследование влияния водородного показателя среды на агрегативную устойчивость наноструктурных частиц диоксида кремния / П. В. Гришин, Е. С. Раббаниева, Н. А. Ромахин, И. В. Габдрахманов, В. Е. Катнов // Вестник Технологического университета. - 2017. - Т. 20, № 24. - С. 8-9.
5. Мануйлов, А. В. Химия без логических разрывов кислотно-основное равновесие в растворах и шкала рН / А. В. Мануйлов // Журн. Химия в школе. - 2017. - № 6. - С. 45-52.
6. Фазуллин, Д. Д. Влияние рН эмульсии на процесс ультрафильтрации нефтепродуктов и неионогенных ПАВ / Д. Д. Фазуллин, Г. В. Маврин // Журн. Мембраны и мембранные технологии. - 2017. - Т. 7, № 5. - С. 352-357.
7. Огородникова, Н. П. Влияние кислотности среды на процесс окислительного растворения меди в водных растворах глицина / Н. П. Огородникова, Н. Н. Старкова, Ю. И. Рябухин // Вестник АГТУ. – 2009. - № 1 (48). - С. 110-114.

8. Wiesner, A. D. The impact of ionic strength and background electrolyte on pH measurements in metal ion adsorption experiments / A. D. Wiesner, L. E. Katz, C. C. Chen // *J. Colloid and Interface Science.* – 2006. - Vol. 301, No. 1. - P. 329-332.
9. Tishchenko, P. Ya. Standardization of pH measurements with the use of the Pitzer method and the phosphate buffer / P. Ya. Tishchenko, A. S. Bychkov, G. Yu. Pavlova, R. V. Chichkin // *Russian Journal of Physical Chemistry A.* – 1998. - Vol. 72, № 6. - P. 935-943.
10. Tishchenko, P. Ya. Standardization of pH measurements based on the ion interaction approach / P. Ya. Tishchenko // *Russian Chemical Bulletin.* – 2000. - Vol. 49, № 4. - P. 680-684.
11. Яковлева, Э. Д. Цифровой измеритель кислотности среды по водородному показателю / Яковлева Э. Д. // В кн: XXIV Региональная конф. молодых учёных и исследователей Волгоградской области Сб. мат. конф. – 2020. - С. 258-259.
12. Моисеев, Д. Н. Из опыта создания регистрирующего USB pH-метра, сопряженного с компьютером, в химической лаборатории / Д. Н. Моисеев, С. И. Подшибякин, Т. Б. Черткова // *Автоматика и программная инженерия.* – 2017. - № 2 (20). - С. 90-100.
13. Жабенцова, О. А. Влияние pH воды в колбе кальяна на содержание никотина во влажном конденсате дыма / О. А. Жабенцова // В сб.: *Инновационные исследования и разработки для научного обеспечения производства и хранения экологически безопасной сельскохозяйственной и пищевой продукции. Сборник материалов II Международной научно-практической конф.* – 2017. - С. 495-499.
14. Жабенцова, О. А. Основные тенденции развития методологий в исследованиях определения pH дыма / О. А. Жабенцова, Т. В. Филимонова // В сб.: *Инновационные исследования и разработки для научного обеспечения производства и хранения экологически безопасной*

- сельскохозяйственной и пищевой продукции Сб. материалов II Международной науч.-практ. конф. – 2017. - С. 500-503.
15. Guiomar, M. J. Reassessment of pH Reference Values with Improved Methodology for the Evaluation of Ionic Strength' / M. J. Guiomar, H. M. Lito, M. Filomena, G. F. C. Camoes // *J Anal. Chim. Acta.* – 2005. – Vol. 531. – P. 141-146.
 16. Marion, G. M. pH of seawater / G. M. Marion, F. J. Millero, M. F. Camoes, P. Spitzer, R. Feistel, C.C Chen // *J. Marine Chemistry.* – 2011. – Vol. 126, Issues 1-4. - P. 89-96.
 17. Kakiuchi, T. Salt bridge in electro analytical chemistry: past, present, and future / T. Kakiuchi // *J. Solid State Electrochem.* – 2011. – Vol. 15. – P. - 1661-1671.
 18. Карпов, О. В. Об утверждении государственного первичного эталона pH / О. В. Карпов, Н. Н. Здориков, А. И. Копанева, И. И. Максимов, Е. Е. Сейку, В. В. Соболев // *Журн. Законодательная и прикладная метрология.* – 1998. - № 5. - С. 7.
 19. Карпов, О. В. Государственные первичные эталоны ВНИИФТРИ в области физико-химических измерений для метрологического обеспечения наукоемких отраслей промышленности / О. В. Карпов, Д. М. Балаханов, В. А. Звездина, В. Д. Кутовой, Е. В. Лесников // В кн: Научная сессия НИЯУ МИФИ-2012. Аннотации докладов: в 3 томах. – 2012. - С. 227.
 20. Sorensen, S. P. L. *Biochem.* – 1909. - С. R. Trav. Lab. Carlsberg, 8, 1 - Z. 21, 131, 201 p.
 21. Харнед, Г. Физическая химия растворов электролитов / Г. Харнед, Б. Оуэн ; пер. И. И. Липниной, М. С. Стахановой. – М. : Изд. иностранной литературы, 1952. – 630 с.
 22. Himmel, D. A Unified pH Scale for All Phase // D. Himmel, S. K. Goll, I. Leito, I. Krossing // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2010. – Vol. 49. – P. 6885 – 6888.
 23. CODATA recommended values of the fundamental physical constants: 2018 NIST SP 961 (May 2019) [Электронный ресурс] // NIST. – 2019. – Режим доступа: <https://physics.nist.gov/cuu/Constants/index.html>.

24. Бейтс, Р. Определение рН. Теория и практика / Р. Бейтс. – Л. : Химия Ленинградское отделение, 1972. – 400 с.
25. Измерительные технологии рН : Практическое руководство / сост. Б. Кноспе, Л. Валлесер, М. Винкле [Электронный ресурс] // Testo. – 2012. – Режим доступа: https://www.testo.kiev.ua/docs/meas_pH_rus.pdf.
26. Курносов, Д. А. Исследование изменения водородного показателя водного раствора метилового оранжевого / Д. А. Курносов, Э. С. Мкртчян, О. А. Лагутина, И. В. Романцова, А. Е. Бураков // В сб.: Современные твердофазные технологии: теория, практика и инновационный менеджмент. Материалы VIII Межд. науч.-инновационной молодёжной конф. – 2016. - С. 238-239.
27. Фаттахов, Р. А. Колористическое определение водородного показателя раствора с использованием природных красящих веществ / Р. А. Фаттахов, А. В. Колядо. — Текст : непосредственный // Юный ученый. - 2020. - № 5 (35). - С. 64-67.
28. Основные методы титриметрического анализа. Расчёты по данным титриметрического анализа // Лекция №1 курса «Общая химия» // Лектор: проф. Иванова Н. С. [Электронный ресурс]. – Режим доступа : <https://studfile.net/preview/6686749/>.
29. Применение колориметрического метода и определения рН отбракованных грудных частей куриного мяса в связи с темным цветом // Реф. журн.: Ветеринария (США). – 2002. - № 1. - С. 10.
30. Смелов, С. Д. Определение водородного показателя воды / С. Д. Смелов, А. А. Чигулина, П. Б. Молоков, П. Т. Циркунов, С. С. Семенов // В сб.: Актуальные проблемы инновационного развития ядерных технологий мат. Конф.: научная сессия НИЯУ МИФИ. – 2017. - С. 151-152.
31. Lindfors, T. Raman based pH measurements with polyaniline / T. Lindfors, A. Ivaska // J. Electro anal. Chem. – 2005. - Vol. 580, No. 2. - P. 320-329.

32. Safavi, A. Dynamic method as a simple approach for wide range pH measurements using optode / A. Safavi, A. Banazadeh // *J. Analytica Chimica Acta.* – 2007. - Vol. 583, No. 2. - P. 326-331.
33. Best, Q. A. Design and investigation of a series of rhodamine-based fluorescent probes for optical measurements of pH // Q. A. Best, R. Xu, M. E. McCarroll, L. Wang, D. J. Dyer // *J. Organic Letters.* – 2010. - Vol. 12, No. 14. - P 3219-3221.
34. Cox, N. Integrated pH measurement during reaction monitoring with dual-reception ^1H – ^{31}P NMR Spectroscopy / N. Cox, R. Kuemmerle, P. Millard, E. Cahoreau, J. - M. François, J. - L. Parrou, G. Lippens // *Analytical Chemistry.* – 2019. - Vol. 91, No. 6. - P 3959-3963
35. Orgován, G. NMR-Based Determination of pH, Free of Electrodes and Reference Compounds / G. Orgován, B. Noszál // *J. Anal. Chem.* – 2018. – Vol. 90, No. 20. - P.12075-12080.
36. Wong, F. H. C. Simultaneous pH and temperature measurements using pyranine as a molecular probe / F. H. C. Wong, C. Fradin // *Journal of Fluorescence.* – 2011. - Vol. 21, No. 1. - P. 299-312.
37. Yao, W. Impurities in indicators used for spectrophotometric seawater pH measurements: assessment and remedies / W. Yao, X. Liu, R. H. Byrne // *J. Marine Chemistry.* – 2007. - Vol. 107, No. 2. - P. 167-172.
38. Yang, B. Seawater pH measurements in the field: a diy photometer with 0.01 unit pH accuracy / B. Yang, M. C. Patsavas, R. H. Byrne, J. Ma // *J. Marine Chemistry.* – 2014. - Vol. 160. - P. 75-81.
39. Lackey, H. E. Reimagining pH Measurement: Utilizing Raman Spectroscopy for Enhanced Accuracy in Phosphoric Acid Systems / H. E. Lackey, G. L. Nelson, A. M. Lines, S. A. Bryan // *J. Anal. Chem.* – 2020. – Vol. 92, No. 8. - P. 5882-5889.
40. Takeshita, Y. Assessment of pH dependent errors in spectrophotometric pH measurements of seawater / Y. Takeshita, K. S. Johnson, L. J. Coletti, H. W. Jannasch, P. M. Walz, J. K. Warren // *J. Marine Chemistry.* – 2020. - Vol. 223. – Art. 103801.

41. Loucaides, S. Characterization of meta-Cresol Purple for spectrophotometric pH measurements in saline and hypersaline media at sub-zero temperatures / S. Loucaides, V. M. C. Rérolle, S. Papadimitriou, H. Kennedy, M. C. Mowlem, A. G. Dickson, M. Gledhill, E. P. Achterberg // *Scientific Reports*. – 2018. – Vol. 7. – P. - 2481.
42. Полонский, А. Б. Пространственно-временная изменчивость водородного показателя вод ч  рного моря / А. Б. Полонский, Е. А. Гребнева // *Доклады Академии наук*. - 2019. - Т. 486, № 4. - С. 494-499.
43. Гребнева, Е. А. Характеристики водородного показателя вод черного моря и тенденции его изменений / Е. А. Гребнева, А. Б. Полонский // В кн.: *Моря России: фундаментальные и прикладные исследования Тез. докл. Всероссийской науч. конф.* - 2019. - С. 59-61.
44. Парада, С. Г. Аномалии водородного показателя в донных осадках шельфа черного моря как признак наличия углеводородных залежей / Парада С. Г. // *Журн. Нефтяное хозяйство*. - 2020. - № 2. - С. 8-11.
45. Смешливая Н. В. Влияние водородного показателя среды на диаметр оводненных яиц сиговых рыб рода *coregonus* / Н. В. Смешливая, С. М. Семенченко // *Вестник рыбохозяйственной науки*. - 2014. - Т. 1, № 4 (4). - С. 73-77.
46. Полонский, А. Б. О долгопериодной изменчивости величины pH в глубоководной части черного моря / Полонский А.Б., Гребнева Е.А. // *Системы контроля окружающей среды*. - 2019. - № 1 (35). - С. 63-71.
47. Маккавеев, П. Н. Особенности связи величины pH и растворенного кислорода на полигоне чистая банка в Северном Каспии / П. Н. Маккавеев // *Журн. Океанология*. - 2009, Т. 49, № 4. - С. 508-515.
48. Шуваев, А. В. Величины pH буферной системы: трис - HCl – морская вода при различных температурах и давлениях / А. В. Шуваев, С. А. Зарубина // *Вестник СГУПС*. - 2012. - № 28. - С. 238-249.
49. Waters, J. F. The free proton concentration scale for seawater pH / J. F. Waters, F. J. Millero // *J. Marine Chemistry*. - 2013. – Vol. 149. – P. 8-22.

50. Camões, F. Assessment of H^+ in complex aqueous solutions approaching seawater / F. Camões, B. Anes, H. Martins, C. Oliveira, P. Fisticaro, D. Stoica, P. Spitzer // *J. Electro anal. Chem.* - 2016. – Vol. 764. - P. 88-92.
51. Dickson, A G Metrological challenges for measurements of key climatological observables. Part 3: seawater pH / A G Dickson, M F Camões, P Spitzer, P Fisticaro, D Stoica, R Pawlowicz, R Feistel // *J. Metrologia.* - 2015. – Vol. 53, No. 1. – P. 26–39.
52. Mueller, J. Metrology for pH Measurements in Brackish Waters-Part 1: Extending Electrochemical pH(T) Measurements of TRIS Buffers to Salinities 5-20. / J. Mueller, F. Bastkowski, B Sander, S. Seitz, D. Turner, A. Dickson, G Rehder. // *Frontiers in Marine Science.* - 2018. - Report #: ARTN 176.
53. Ma, J. Spectrophotometric determination of pH and carbonate ion concentrations in seawater: Choices, constraints and consequences / J. Ma, H. Shu, B. Yang, R. H. Byrne, D. Yuan // *Analytica Chimica Acta.* - 2019. – Vol. 1081. – P. 18-31.
54. Takeshita, Y. Characterization of an Ion Sensitive Field Effect Transistor and Chloride Ion Selective Electrodes for pH Measurements in Seawater / Y. Takeshita, T. R. Martz, K. S. Johnson, A. G. Dickson // *Anal. Chem.* - 2014. - Vol. 86, No. 22. – P. 11189–11195.
55. Rérolle, V. Measuring pH in the Arctic Ocean: Colorimetric method or SeaFET? / V. Rérolle, D. Ruiz-Pino, M. Rafizadeh, S. Loucaides, S. Papadimitriou, M. Mowlem, J. Chen // *Methods in Oceanography.* - 2016. - Vol. 17. – P. 32-49.
56. Шуваев, А. В. Возможности использования электрохимической ячейки для измерений температуры и давления морской воды *in situ* / А. В. Шуваев // *Вестник Сибирского государственного университета путей сообщения.* - 2017. - № 3 (42). - С. 43 – 54.
57. РД 52.10.735-2018 «Водородный показатель морских вод. Методика измерений потенциометрическим методом». Разработан Федеральным государственным учреждением "Государственный океанографический институт имени Н.Н.Зубова" (ФГБУ "ГОИН"). – 2019. – 22 с.

58. Flecha, S. Decadal acidification in Atlantic and Mediterranean water masses exchanging at the Strait of Gibraltar / S. Flecha, F. F. Pérez, A. Murata, A. Makaoui, I. E. Huertas // *Scientific Reports*. - 2019. - Vol. 9, Art. No. : 15533.
59. Seitz, S. Proposed CCQM pilot study: Determination of Practical Salinity and of seawater composition / S. Seitz, P. Spitzer // Presentation, IAWG/EAWG Meeting [Электронный ресурс] // BIPM. - 2007. – Режим доступа:https://www.bipm.org/wg/CCQM/EAWG/Restricted/October_2007/CCQM_proposal_salinit_charleston_2007.pdf.
60. Seitz, S. CCQM P-111 study on traceable determination of practical salinity and mass fraction of major seawater components / S. Seitz, P. Spitzer, R. J. C. Brown // *Accred. Qual. Assur.* - 2010. - Vol. 15. - P. 9-17.
61. Demuth, C. Novel probes for pH and dissolved oxygen measurements in cultivations from millilitre to benchtop scale / C. Demuth, J. Varonier, V. Jossen, R. Eibl, D. Eibl // *Applied Microbiology and Biotechnology*. - 2016. - Vol. 100. No. 9. - P. 3853-3863.
62. Diculescu, V. C. Palladium/palladium oxide coated electrospun fibers for wearable sweat pH-sensors. / V. C. Diculescu, M. Beregoi, A. Evangelidis, R. F. Negrea, N. G. Apostol, I. Enculescu // *Sci Rep.* - 2019. – Vol. 9, No. 1. - P. 8902.
63. Qiu, X. pH measurements with ZnO based surface acoustic wave resonator / X. Qiu, R. Tang, H. Yu, S.J. Chen, H. Zhang, W. Pang // *Electrochemistry Communications*. - 2011. – Vol. 13, No. 5. – P. 488-490.
64. Яровой, В. О. Определение водородного показателя среды на основе измерения электропроводности прямой и h-катионированной пробы / В. О. Яровой // В кн.: Радиоэлектроника, электротехника и энергетика 23 межд. науч.-техн. конф. студентов и аспирантов. - 2017. - С. 162.
65. Ларин, Б. М. Расчетная методика для определения величины pH по измерению электропроводности исходной и H-катионированной проб / Б. М. Ларин, А. И. Пирогов, Е. В. Козюлина // «Вестник ИГЭУ» Вып. 2. - 2007. - С. 1-4.

66. Verein Deutscher Ingenieure (2000) Anforderungen an Speisewasser, Kesselwasser und Dampf von Dampferzeugern. In: Verein Deutscher Ingenieure (eds) Energietechnische Arbeitsmappe. VDI-Buch. Springer, Berlin, Heidelberg VGB-Richtlinie für Kesselspeisewasser, Kesselwasser und Dampf von Dampferzeugern über 68 bar zulässigen Betriebsdruck. – VGB Kraftwerkstechnik GmbH Energietechnische Arbeitsmappe. - 2000. – P. 206-213.
67. Paranjape, S. M. Method to check secondary system pH, specific and cation conductivities vor PWR nuclear power plants / S. M. Paranjape // Ultrapure water. - 1988. Vol. 5, No. 12.
68. Buck, R. P. Measurement of pH. Definition, standards and procedures / R. P. Buck, S. Rondinini, A. K. Covington, F. G. K. Baucke, C. M. A. Brett, M. F. Camoes, M. J. T. Milton, T. Mussini, R. Naumann, K. W. Pratt, P. Spitzer, G. S. Wilson // Pure Appl. Chem. - 2002. - Vol. 74, No. 11. P. 2169–2200.
69. Maksimov, I. pH determination on a carbonate buffer by Harned cells of different designs / I. Maksimov, M. Ohata, S. Nakamura, A. Hioki, K. Chiba, P. Spitzer // J. Accreditation and Quality Assurance. - 2008. – Vol. 13. – P. 381–387.
70. Brown, R. J. C. On the validity of acidity function extrapolation to zero added ionic strength and its impact on the uncertainty of primary pH measurements using the Harned cell / R. J. C. Brown, P. J. Brewer, M. J. T. Milton // J. Measurement. - 2013. – Vol. 46, Issue 5. – P. 1726-1733.
71. Brewer, P. J. Effect of silver annealing conditions on the performance of electrolytic Silver/Silver chloride Electrodes used in Harned Cell Measurements of pH / P. J. Brewer, R. J. C. Brown // Sensors. - 2010. – Vol. 10, No. 3. – P. 2202-2016.
72. Fisicaro, P. Role of the activity coefficient in the dissemination of ph: comparison of primary (Harned cell) and secondary (glass electrode) measurements on phosphate buffer considering activity and concentration scales / P. Fisicaro, E. Ferrara, E. Prenesti, S. Berto // Analytical and Bioanalytical Chemistry. - 2005. - Vol. 383, No. 2. - C. 341-348.

73. Brewer, P. J. Sensitivities of key parameters in the preparation of Silver/Silver chloride electrodes used in Harned cell measurements of pH. / P. J. Brewer; D. Stoica; R. J. C. Brown // *Sensors*. - 2011. – Vol. 11. - P. 8072-8084.
74. ГОСТ 8.134-2014 Метод измерений pH на основе ячеек Харнеда. – М. : Стандартиформ, 2014. - 19 с.
75. Международная рекомендация МОЗМ Р 54 Шкала pH водных растворов (International recommendation OIML R 54: 1981 (E) pH SCALE for AQUEOUS SOLUTIONS). [Электронный ресурс] // OIML. - 1981. – Режим доступа: https://www.oiml.org/en/files/pdf_r/r054-e81.pdf.
76. Duewer, D. L. Degrees of equivalence for chemical measurement capabilities: primary pH / D. L. Duewer, K. W. Pratt, C. Cherdchu, N. Tangpaisarnkul, A. Hioki, M. Ohata, P. Spitzer, M. Máriássy, L. Vyskočil // *Accreditation and Quality Assurance*. - 2014. – Vol. 19. – P. 329–342.
77. Spitzer, P. The history and development of a rigorous metrological basis for pH measurements / P. Spitzer, K. W. Pratt // *Journal of Solid State Electrochemistry*. - 2011. - Vol. 15, No 1. - С. 69-76.
78. Spitzer, P. Improved reliability of pH measurements / P. Spitzer, B. Werner // *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. - 2002. - Vol. 374, No. 5. - С. 787-795.
79. Máriássy, M. Major applications of electrochemical techniques at national metrology institutes / M. Máriássy, K. W Pratt, P. Spitzer // *Metrologia*. - 2009. - Vol. 46, No. 3. - P. 199 – 214.
80. Laongsri, B. Development of metrology for pH measurement in Thailand / B. Laongsri, C. Boonyakong, , N. Tangpaisarnkul [et al.] // *Accred. Qual. Assur.* - 2007. – Vol. 12. – P. 194–200.
81. «Компаратор pH К pH-01» : Руководство по эксплуатации МГФК.41438.001 РЭ / Утверждено генеральным директором ФГУП «ВНИИФТРИ» П.А. Красовским. – Менделеево. - 2004 г. – 25 с.
82. Дихно, Д. И. Вопросы повышения надежности измерения водородного показателя / Д. И. Дихно, В. Е. Быданов // В кн: Неделя науки-2018 Сб. тез. VIII науч.-тех. Конф. студентов, аспирантов и молодых ученых, в рамках

- мероприятий, посвященных 190-летию со дня основания Технологического института (с международным участием). - 2018. - С. 317.
83. Levie, R. A pH centenary / R. Levie // *Electrochimica Acta*. - 2014. – Vol. 135. P - 604-639.
84. Naumann, R. Traceability of pH measurements by glass electrode cells: performance characteristic of pH electrodes by multi-point calibration / R. Naumann, Ch. Alexander-Weber, R. Eberhardt, J. Giera, P. Spitzer // *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. - 2002. - Vol. 374, No. 5. - С. 778-786.
85. Glasoe, P. K., Long F. A. Use of glass electrodes to measure acidities in deuterium oxide / P. K. Glasoe, F. A. Long // *J. Phys. Chem.* - 1960. – Vol. 64. P. 188-189.
86. Карпов, О. В. Сличения рабочих эталонов pH национальных метрологических институтов КОOMET / О. В. Карпов, В. Д Кутовой, В.А. Звездина, И.А. Лукашов, М.В. Казакова // *Измерительная техника*. - 2010. - № 1. - С. 27-33.
87. DIN 19268-2007 pH-measurement - pH-measurement of aqueous solutions with pH measuring chains with pH glass electrodes and evaluation of measurement uncertainty. - Berlin : Deutsches Institut fur Normung E.V. (DIN), 2007. – 16 p.
88. Graham, D. J. Development of the Glass Electrode and the pH Response / D. J. Graham, B. Jaselskis, C. E. Moore // *Journal of Chemical Education*. - 2013. – Vol. 90 No. 3. P. 345-351.
89. Covington, A. K. Use of the glass electrode in deuterium oxide and the relation between the standardized pD (paD) scale and the operational pH in heavy water / A. K. Covington, M. Paabo, R. A. Robinson, G. Bates // *Anal. Chem.* - 1968. – Vol. 40, No. 4. P. 700–706.
90. Bastkowski, F. Pitzer ion activities in mixed electrolytes for calibration of ion-selective electrodes used in clinical chemistry / F. Bastkowski, P. Spitzer, R. Eberhardt, B. Adel, S. Wunderli, D. Berdat, H. Andres, O. Brunshwig, M. Máriássy, R. Fehér, C. Demuth, F. B. Gonzaga, P. P. Borges [et. all] // *Accreditation and Quality Assurance*. - 2013. – Vol. 18. P. 469–479.

91. Kadis, R. Evaluation of the residual liquid junction potential contribution to the uncertainty in pH measurement: A case study on low ionic strength natural waters / R. Kadis, I. Leito // *Analytica Chimica Acta*. - 2010. – Vol. 664, Issue 2. – P. 129-135.
92. Belyustin, A. A. The centenary of glass electrode: FROM Max Cremer to F. G. K. Baucke / Belyustin, A. A. // *J. of Solid State Electrochemistry*. - 2011. - Vol. 15, No. 1. - С. 47-65.
93. Wunderli, S. Combined measurement uncertainty for pH-values using certified reference materials in potentiometric measurements with glass electrodes / Wunderli, S. // Сб. тез. докл. III Международной научной конференции "Стандартные образцы в измерениях и технологиях", Издательство: Уральский научно-исследовательский институт метрологии (Екатеринбург). - 2018 г. - С. 60-61.
94. Salis, A. Specific anion effects on glass electrode pH measurements of buffer solutions: bulk and surface phenomena / A. Salis, M. C. Pinna, D. Bilaničová, M. Monduzzi, P. L. Nostro, B. W. Ninham // *J. Phys. Chem. B*. - 2006. – Vol. 110, No. 6. – P. 2949-2956.
95. Шейнин, В. Б. pH-функция стеклянного электрода в водном ацетонитриле / В. Б. Шейнин, Ю. Б. Иванова, Б. Д. Березин / *Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология*. - 2000. - Т. 43, № 5. - С. 120-123.
96. Киприанов, А. А. Об устойчивости стеклянного электрода к действию фторидсодержащих растворов / А. А. Киприанов, И. А. Пономарёв // *Вестник Санкт-Петербургского университета. Физика и химия*. - 2013. - № 3. - С. 63-71.
97. Дятлова, Е. М. Керамические материалы на основе системы $Al_2O_3 - SiO_2$ для спаев с электровакуумными стеклами в стеклянных электродах pH-метрических приборов / Е. М. Дятлова, Е. С. Какошко, К. Б. Подболотов // *Стекло и керамика*. - 2013. - № 2. - С. 39-44.

98. Симонова, О. Р. Градуировочные характеристики стеклянного электрода в диметилсульфоксиде в интервале 298-318 К / О. Р. Симонова, В. Б. Шейнин, Б. Д. Березин // Журнал аналитической химии. - 2007. – Т. 62, № 7. - С. 757-760.
99. Выскубова, Е.Н. Оптимизация условий потенциометрического контроля продуктов переработки природного сырья / Е.Н. Выскубова, Е.И. Баранова, Т.П. Бажина // Успехи современного естествознания. - 2018. - № 11-2. - С. 205-209.
100. Негреева, М. Ю. Применение стеклянного электрода для исследования буферных растворов / М. Ю. Негреева, В. А. Дозоров // В сб.: Интеграция науки и практики в современных условиях. - 2016. - С. 99-104.
101. Covington, A. K. Determination of pH values over the temperature range -60°C for some operational reference standard solutions and values of the conventional residual liquid-junction potentials / A. K. Covington, M. J. F. Rebelo // *Analytica Chimica Acta*. - 1987. - Vol. 200. - С. 245-260.
102. ГОСТ 8.135-2004 Стандарт-титры для приготовления буферных растворов - рабочих эталонов pH 2-го и 3-го разрядов. Технические и метрологические характеристики. Методы их определения. – М. : Стандартинформ, 2005. - 9 с.
103. ТУ 2642-006-02567567-2010 Стандарт-титры для приготовления буферных растворов - рабочих эталонов pH 1 и 2 разрядов СТ-pH. Технические условия.
104. Звездина, В. А. Рабочие эталоны pH. методы и средства метрологического обеспечения величины водородного показателя в водных растворах / В. А. Звездина, И. В. Морозов, С. В. Прокунин, А. Н. Щипунов // Научно-практический журнал Чистые помещения и технологические среды. - 2018. - № 3. - С. 48 -49.
105. Звездина, В. А. Рабочие эталоны pH. методы и средства метрологического обеспечения величины водородного показателя в водных растворах / В. А.

- Звездина, И. В. Морозов, С. В. Прокунин, А. Н. Щипунов // Альманах современной метрологии. - 2018. - № 14. - С. 23-25.
106. Dobrovolskii, V. I. Investigation of metrological characteristics of buffer solutions in pH measurements / V. I. Dobrovolskii, V. A. Zvezdina, S. V. Prokunin, A. N. Shchipunov // Measurement Techniques. - 2018. - Vol. 61. No. 1. - С. 85-89.
107. Звездина, В. А. Рабочие эталоны pH второго разряда. Специфика применения и пути развития / В. А. Звездина, С. В. Прокунин, И. В. Морозов // Альманах современной метрологии. - 2016. - № 6. - С. 64-65.
108. Звездина, В. А. Рабочие эталоны pH второго разряда. Специфика применения и пути развития / В. А. Звездина, С. В. Прокунин, И. В. Морозов // В кн: Метрология физико-химических измерений. Тезисы докладов Всероссийской науч.-техн. конф.. Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии (РОССТАНДАРТ), ФГУП "ВНИИФТРИ", ЗАО "Инновационные технологии "Тест-прибор", Менделеево. - 2015. - С. 22-24.
109. ГОСТ 8.450 Государственная система обеспечения единства измерений (ГСИ). Шкала окислительных потенциалов водных растворов. — М. : Государственный комитет СССР по стандартам, 1981. — 7 с.
110. Байт-Саид, О. Измерение водородного показателя (pH) щелочного композита в различных буферных емкостях (in vitro) / О. Байт-Саид // В кн.: Актуальные вопросы стоматологии сборник тезисов межвузовской конференции. Российский университет дружбы народов. - 2019. - С. 26-28.
111. Льянов, Т.Б. Определение водородного показателя крови методом нечеткой логики / Т.Б. Льянов, Ю.Г. Древис, А.И. Денисов // E-Scio. - 2020. - № 3 (42). - С. 310-314.
112. Харьковская, Е. Е. Влияние механической нагрузки на работу изолированного сердца в зависимости от водородного показателя перфузионного раствора / Е. Е. Харьковская, В. Э. Малков, А. А. Куликова, Р. Д. Катаев, О. В. Другова, Г. В. Осипов В сб.: Науч. форум:

- Инновационная наука. Сб. статей по мат. VIII международной науч.-практ. конф. - 2017. - С. 5-10.
113. Винник, Ю. С. Влияние водородного показателя на результаты лечения инфицированных ран на фоне хвн с применением бактериальной целлюлозы в эксперименте и клинике / Ю. С. Винник, Е. И. Шишацкая, Н. М. Тюхтева, А. А. Захарченко, Н. С. Соловьева, И. П. Шидловский // В сб.: Хирургия и онкология: эксперимент и клиника. Сб. научн. трудов и мат. Науч.-практ. конф. с международным участием «Эксперимент в хирургии и онкологии». - 2019. - С. 14-17.
114. Бойко, К. В. Влияние водородного показателя на здоровье школьников / К. В. Бойко // В сб.: Идеи и проекты молодежи России. В мире исследований. Материалы Всероссийской науч.-практ. конф. и Международного форума студенческой и учащейся молодежи. - 2016. - С. 47-50.
115. Долгих, О. В. Влияние ионов никеля на буферную емкость водных растворов глицина / О. В. Долгих, Т. З. Ву, Н. В. Соцкая // Журнал физической химии. - 2009. - Т. 83, № 3. - С. 463-467.
116. McGuigan, J. A. Ionised concentrations in calcium and magnesium buffers: Standards and precise measurement are mandatory / J. A. McGuigan, J. W. Kay, H. Y. Elder // Progress in Biophysics and Molecular Biology. - 2017. – Vol. 126. P. 48-64.
117. Dai, C. A route to un buffered pH monitoring: A novel electrochemical approach. / C. Dai, C.-W. I. Chan, W. Barrow, A. Smith, P. Song, F. Potier, J. D. Wadhawan, A. C. Fisher, N. S. Lawrence // Electrochemical Acta. - 2016. – Vol. 190. - P. 879-886.
118. Bates, R. G. Mold growth and pH of tartrate buffer solutions. / R.G. Bates // Analytical Chemistry. - 1951. – Vol. 23, No. 5. – P. 813-814.
119. Guiomar, M. J. Effect of citrate impurities on the reference pH value of potassium dihydrogen buffer solution / M. J. Guiomar, H. M. Lito, M. Filomena, G. F. C Camões, A. K Covington // Analytica Chimica Acta. - 2003. – Vol. 482, Issue 1. – P. 137-146.

120. Barriada, J. L. // pH standardization of 0.05 mol·kg⁻¹ tetraoxalate buffer: application of the Pitzer formalism / J. L. Barriada, I. Brandariz, R. Katakya, A. K. Covington, M. E. Sastre de Vicente // J. Chem. Eng. - 2001. Vol. 46, No. 5. – P. 1292–1296.
121. Gonzaga, F. B. Long-term stability monitoring of pH reference materials using primary pH method / F. B. Gonzaga, J. C. Dias // Analytical and Bioanalytical Chemistry. - 2015. – Vol. 407. – P. 3249–3252.
122. Gallego-Urrea, J. A. Determination of pH in estuarine and brackish waters: Pitzer parameters for Tris buffers and dissociation constants for m-cresol purple at 298.15 K / J. A. Gallego-Urrea, D. R. Turner // Marine Chemistry. - 2017. – Vol. 195. - P. 84-89.
123. Partanen, J. I. Re-evaluation of the first and second stoichiometric dissociation constants of oxalic acid at temperatures from 0 to 60 °C in aqueous oxalate buffer solutions with or without sodium or potassium chloride. / J. I. Partanen, P. M. Juusola, A. K. Covington // J. Solution Chem. - 2009. Vol. 38. P. 1385–1416.
124. Liv, L. Production of certified pH buffer solutions at National Metrology Institute of Turkey / L. Liv, E. Uysal // Erzincan University Journal of Science and Technology. - 2019. – Vol. 12, No. 3. – P. 1747-1758.
125. Красовский, П. А. Рабочие эталоны для потенциометрии/ Методы оценки соответствия. / Красовский П. А., Звездина В. А., Карпов В. О. // – 2010. - № 8.- с. 10-11.
126. Протокол изготовления буферных растворов [Электронный ресурс]. - 2013. – Режим доступа: https://www.bio.vu.nl/~microb/Protocols/Media_and_solutions/Most_Used_Solutions.pdf.
127. Пат. на промышленный образец RU 49410 Российская Федерация. Набор стандарт-титров для приготовления рабочих эталонов рН 2 и 3-го разрядов / Н.Н. Здориков, О.В. Карпов, патентообладатель ФГУП «ВНИИФТРИ»; заявл. № 2000500380 от 16.03.2000, опубл. 2001.
128. Шуваев, А. В. Стандартизация измерений величин рН морской воды по ацетатному буферному раствору / А. В. Шуваев, С. А. Зарубина // Вестник

- Сибирского государственного университета путей сообщения. - 2014. - № 30. - С. 97-107.
129. Taylor, G. A. pH Measurement IoT System for Precision Agriculture Applications / G. A. Taylor [et al.] // IEEE Latin America Transactions. – 2019. - Vol. 17, No. 05. - P. 823-832.
130. Каталог приборов НПП «Автоматика» [Электронный ресурс] // НПП «АВТОМАТИКА». - 2019. – Режим доступа: <http://www.avtomatica.ru/catalog/ru/devices-ph.htm>.
131. Каталог электродов НПП «Автоматика» [Электронный ресурс]. - 2019. – Режим доступа: [http://www.avtomatica.ru/catalog/ru-phsensors.htm?yclid=3929914580020785200](http://www.avtomatica.ru/catalog/ru/phsensors.htm?yclid=3929914580020785200).
132. Осипова, О. Ю. pH в живых организмах / О. Ю. Осипова, Т. Л. Микова // Вестник научных конференций. – 2016. – Т. 8, №. 4– 5. – С. 156– 158.
133. Водородный показатель (pH) и окислительно-восстановительный потенциал (ОВП) воды и водных растворов. Аномальные отклонения pH и ОВП водных сред при электрохимической активации [Электронный ресурс] – 2020. – Режим доступа: <https://water-ionizer.ru/useful-information/uroven-ph>.
134. EURAMET. Realisation of a Unified pH Scale // Publishable Summary for 17FUN09 UnipHied. [Электронный ресурс] // EURAMET. – 2018. – Режим доступа: https://www.ppm.unifreiburg.de/uniphied/summarydownload/at_download/file.
135. Шумкова, И. Н. Влияние температуры обжига отхода водоочистки на изменение значения водородного показателя водной вытяжки / И. Н. Шумкова, И. Г. Шайхиев // В сб.: Наука, образование, инновации: апробация результатов исследований. Материалы Международной (заочной) научно-практической конференции. - 2020. - С. 208-211.
136. Подкидышева, К. А. Водородный показатель промышленных сточных вод предприятия цветной металлургии до и после очистки методом флокуляции / К. А. Подкидышева, В. Б. Шеметова // Молодой ученый. - 2018. - № 21 (207). - С. 194-196.

137. Перельгин, Ю. П. Расчет оптимальных значений водородного показателя при осаждении ионов тяжелых металлов в сточных водах промышленных предприятий / Ю. П. Перельгин, М. В. Бикунова, Н. Н. Ласьков, А. И. Шеин // Региональная архитектура и строительство. - 2017. - № 4 (33). - С. 111-115.
138. ГОСТ 33776-2016 Методы испытаний химической продукции, представляющей опасность для окружающей среды. Определение рН, кислотности и щелочности. – М. : Стандартиформ, 2016. - V, 5, [1] с.
139. ГОСТ 33213-2014 (ISO 10414-1:2008). Контроль параметров буровых растворов в промысловых условиях. Растворы на водной основе. – М. : Стандартиформ, 2016. - V, 74 с.
140. Рядчиков, В. Г. Значение водородного показателя мочи при характеристике физиологических показателей коров / В. Г. Рядчиков, О. Г. Шляхова // Ветеринария Кубани. - 2018. - № 1. - С. 15-17.
141. Ксёنز, Н. В. Влияние водородного показателя рН электроактивированной воды на посевные показатели качества семян зерновых культур / Н. В. Ксёنز, А. А. Парфенюк, Е. А. Кияшко // Международный технико-экономический журнал. - 2010. - № 3. - С. 64-66.
142. Митрофанов, Д. В. Водородный показатель и свободная кислотность определяют качество и стабильность продуктов на основе трутневого расплода / Д. В. Митрофанов, Н. В. Будникова, О. В. Серебрякова // Пчеловодство. - 2019. - № 9. - С. 54-56.
143. Луговой, М. М. Значимость поддержания водородного показателя в организме коров для профилактики метаболических нарушений и повышения молочной продуктивности / М. М. Луговой, Т. О. Азарнова, В. Е. Подольников, И. С. Луговая // Аграрная Россия. - 2019. - № 12. - С. 3-7.
144. Самшорина, А. А. Экспериментальное определение влияния сероводорода на водородный показатель коры зеленых насаждений / А. А. Самшорина // В сб.: Наука, образование, инновации: апробация результатов исследований. Материалы Международной (заочной) научно-практической конференции. Под общ. ред. А. И. Вострецова. - 2019. - С. 66-71.

145. Коржаков, А. В. Результаты экспериментальных исследований влияния акустомагнитного поля на электропроводность и водородный показатель гидропонного раствора / А. В. Коржаков, В. И. Лойко, С. В. Оськин, С. А. Коржакова, В. Е. Коржаков // Политематический сетевой эл. науч. журнал Кубанского государственного аграрного университета. - 2015. - № 110. - С. 518-530.
146. Коржаков, А. В. Результаты экспериментальных исследований влияния акустомагнитного поля на электропроводность и водородный показатель гидропонного раствора / А. В. Коржаков, С. А. Коржакова // Евразийский союз ученых. - 2015. - № 5-3 (14). - С. 80-84.
147. Корецкая, А. С. Воздействие ионов тяжелых металлов и водородного показателя талой воды на прорастание семян *raphanus sativus* var. *radicularpers* / А. С. Корецкая // В сб.: Школа молодых ученых Материалы областного профильного семинара по проблемам естественных наук. - 2019. - С. 137-142.
148. Сагитова, Э. Р. Влияние рН почвенного раствора на энергию прорастания семян и начальные стадии роста сельскохозяйственных культур / Э. Р. Сагитова, А. Н. Салахутдинова // В сб.: Актуальные проблемы науки в студенческих исследованиях. Сборник материалов VII Всероссийской студенческой научно-практической конференции. Под общ. ред. С. В. Юдиной. - 2017. - С. 212-214.
149. Afsahi, A. Comparative evaluation of urinary dipstick and pH-meter for cattle urine pH measurement / A. Afsahi, M. Ahmadi-hamedani, M. Khodadi // Heliyon. 2020. – Vol. 6, Issue 2. P. e03316.
150. Трифонов, М. М. Первый отечественный опыт двухканальной периферической электрогастроэнтерографии лошадей / М. М. Трифонов, Е. В. Рустамова, А. Г. Михеев, Н. И. Лаврова // [Электронный ресурс] – 2014. – Режим доступа: <https://www.gastroscan.ru/literature/authors/7366>.
151. Трифонов, М. М. Первая в России накожная электрогастроэнтерография лошади / М. М. Трифонов, Е. В. Рустамова, А. Г. Михеев, Б. В. Ракитин //

- Сб. тр. науч.-техн. конф. «Мед.-техн. технол. на страже здоровья» («МЕДТЕХ-2014»). Греция. М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана. - 2014. - С. 118-120.
152. Жаргалов, Ц. Ж. Исследования желудочной секреции при коликах у лошадей / Ц. Ж. Жаргалов, А. С. Тарнуев, Д. Лхамсайзмаа. // Ветеринарная медицина и морфология животных. - 2011. - №4 (25). - С. 10–14.
153. Сеин, О. Б. Коррекция сократительной функции желудка и кишечника у собак с использованием транскраниальной электростимуляции / О. Б. Сеин, Д. А. Григорьев, А. Н. Зохиров // Вестник Курской государственной сельскохозяйственной академии. [Электронный ресурс] – 2013. – Режим доступа: <https://www.gastroscan.ru/literature/authors/9894>
154. Kvetina, J. Preclinical electrogastrography in experimental pigs / J. Kvetina, J. E. Varayil, S. M. Ali, M. Kunes, J. Bures, I. Tacheci, S. Rejchrt, M. Kopačova // Interdisc Toxicol. - 2010. - Vol. 3, No. 2. С. 53–58.
155. Шабшаевич, М. Л. Определение кислотности молока и молочных продуктов / М. Л. Шабшаевич // Молочная промышленность. – 2009. - № 1. - С.58-62.
156. Колосова, П. И. Определение кислотности продуктов питания / П. И. Колосова // В сб.: Наука молодых - будущее России. Сборник научных статей 4-й Международной науч. конф. перспективных разработок молодых ученых. В 8-ми томах. Отв. ред. А. А. Горохов. - 2019. - С. 273-275.
157. Нийонсаба, Т. Процесс главного брожения пива как многопараметрический технологический процесс / Т. Нийонсаба // Современные тенденции развития науки и технологий. - 2016. - № 8-2. - С. 44-48.
158. ГОСТ Р 51478-99 (ИСО 2917-74) Мясо и мясные продукты. Контрольный метод определения концентрации водородных ионов (рН). – М. : Стандартиформ, 2010. - III, 3, [1] с.
159. ГОСТ 31764-2012 Пиво. Метод определения рН. – М. : Стандартиформ, 2013. - II, 4 с.
160. ГОСТ 32892-2014 Молоко и молочная продукция. Метод измерения активной кислотности. – М. : Стандартиформ, 2015. - II, 9 с.

161. Осадченко И. М. Определение электрохимических свойств некоторых видов вод и пищевых жидкостей, реализуемых в торговых сетях / И. М. Осадченко, И. Ф. Горлов, М. И. Сложенкина, Н. И. Мосолова, Д. В. Николаев // Хранение и переработка сельхозсырья. - 2016. - № 3. - С. 10-12.
162. Quevauviller, P. Analytical Methods for Drinking Water: Advances in Sampling and Analysis Edited. / P. Quevauviller, Thompson K. C. // John Wiley & Sons Ltd, The Atrium, Southern Gate, Chichester, West Sussex PO19 8SQ, England [Электронный ресурс] – 2006. – Режим доступа: <http://www.amac.md/Biblioteca/data/30/14/10/21.2.pdf>
163. French, C. R. Spectrophotometric pH measurements of freshwater / C. R. French, J. J. Carr, E. M. Dougherty, L. A. K. Eidson, J. C. Reynolds, M. D. DeGrandpre // Analytica Chimica Acta. - 2002. - Vol. 453, No. 1. - С. 13-20.
164. Pan, Z.-H. A simple BODIPY-aniline-based fluorescent chemosensor as multiple logic operations for the detection of pH and CO₂ gas. / Z.-H. Pan, G.-G. Luo, J.-W. Zhou, J.-X. Xia, K. Fang, R.-B. Wu // Dalton Trans. – 2014. - Vol. 43 (22). - P. 8499-8507.
165. Таипова, Р. Н. Определение органолептических и водородного показателей шампуней для волос // Р. Н. Таипова, В. М. Дедешин, И. В. Габдрахманов // В сб.: Научное сообщество студентов XXI столетия. Естественные науки. Сборник статей по материалам LXXII студенческой международной научно-практической конференции. - 2019. - С. 44-47.
166. Акулова, П. Е. Исследование показателей безопасности гелей для душа / П. Е. Акулова, Г. М. Бельшева В сб.: Экологическая безопасность в техносферном пространстве сборник материалов Второй Всероссийской с международным участием научно-практической конференции молодых ученых и студентов. - 2019. - С. 20-24.
167. ГОСТ 29188.2-2014 Продукция парфюмерно-косметическая. Метод определения водородного показателя pH. – М. : Стандартинформ, 2016. - III, 5 с.

168. Хазова А. Б. Оценка потребительских свойств косметического геля "Меллисол" путем исследования базовых физико-химических параметров / А. Б. Хазова, Д. А. Заярский // В сб.: Техника и технологии: пути инновационного развития сборник научных трудов 8-й Международной науч.-практ. конф. Юго-Западный государственный университет. - 2019. - С. 137-139.
169. Дмитриева, Г. Е. Экспертиза состава косметических кремов на установление соответствия их назначению / Г. Е. Дмитриева, М. В. Севостьянова, А. В. Богатырев // В сб.: Дни науки-2016. Сб. трудов VII всероссийской науч.-практ. конф. с международным участием, посвященной 60-летию Сибирского университета потребительской кооперации в 2-ух частях. Частное образовательное учреждение высшего образования Центросоюза РФ "Сибирский университет потребительской кооперации". - 2016. - С. 173-177.
170. ТР ТС 009/2011 «О безопасности парфюмерно-косметической продукции». М.: Изд-во стандартов, 2011 – 255 с.
171. Хамитова, А. Р. Результаты исследования качества зубных паст / А. Р. Хамитова // В сб.: Современные проблемы товароведения, экономики и индустрии питания сборник научных статей. Саратов. - 2018. - С. 187-189.
172. Севбитов, А. В. Роль водородного показателя анестетика в эффективности местного обезболивания / А. В. Севбитов, А. С. Браго, Ю. Л. Васильев, М. Ю. Кузнецова // Журнал Стоматология. – 2016. – Т. 95 № 6-2. – С. 49-50.
173. Yang, X. Wearable Iridium Oxide pH Sensors for Sweat pH Measurements / X. Yang, K. Chawang, J. Chia // IEEE SENSORS, Montreal, QC, Canada. 2019. - P. 1-4.
174. Полозова, Н. С. Оценка показателей здоровья полости рта при изменении обратного водородного показателя под влиянием табакокурения / Н. С. Полозова, В. А. Тишкина, М. Б. Сувырина, Д. О. Запасных // В сб.: Актуальные проблемы и перспективы развития стоматологии в условиях севера. Сб. статей межрегиональной науч.-практ. конф., посвященной 60-

- летию ГАУ РС «Якутский специализированный стоматологический центр».
- 2019. - С. 54-57.
175. Духанин, А. С. Водородный показатель (рН) основы топического лекарственного препарата: выбор оптимального значения и роль буферной системы / А. С. Духанин // Клиническая дерматология и венерология. - 2016. - Т. 15, № 2. - С. 47-52.
176. Кулябина, Е. В. Разработка методов и средств метрологического обеспечения измерений каталитической активности биологических и химических веществ. Часть 1. Трудности и методические решения при измерении каталитической активности фермента α -амилазы / Е. В. Кулябина, С. В. Прокунин, А. Н. Тевяшова, С. Е. Соловьева, Д. Н. Калюжный // Законодательная и прикладная метрология. – 2017. - №2. - С. 21 – 27.
177. Рахматуллина, А. С. Роль буферных систем в организме человека / А. С. Рахматуллина, Т. Ф. Дехтярь // Современные научные исследования и разработки. - 2018. - Т. 1, № 12 (29). - С. 528-530.
178. А. С. SU 119374 А1, Российская Федерация. Водородный электрод для микроопределения рН и других показателей в биологических и иных жидкостях / Давыдов Л.Н.; Заявл. № 606225 от 20.08.1958, опубл. 01.01.1959.
179. Юсупова, Р. З. Изучение влияния водородного показателя на бактериофаги *bacillus mycoides* / Р. З. Юсупова, В. С. Алексеенко, М. И. Сулейманова // В сб.: Молодежь и наука XXI века Материалы Международной науч. конф. - 2018. - С. 526-529.
180. Першина, Е. Д. Моделирование кинетики изменения водородного показателя и окислительно-восстановительного потенциала в аэрированной воде // Е. Д. Першина, И. В. Алексашкин, К. А. Каздобин // Геополитика и экогеодинамика регионов. - 2010. - Т. 6, № 1-2. - С. 59-63.
181. Громова, О. Сравнительный анализ растворимости различных препаратов кальция в зависимости от кислотности среды / О. Громова, А. Волков, А.

- Торшин, А. Громов, В. Носиков, И. Гоголева // Журнал Врач Издательство: Издательский дом "Русский врач" (Москва). – 2013. - № 7. - С. 18-24.
182. Carr, C. Nutritional and pharmaceutical aspects of calcium supplementation / C. Carr, R. Shangraw // Am. Pharm. – 1987. – No. 27 (49–50, 54–7): 3565251;
183. Налапко, Ю. И. Диагностические возможности эндоскопической клинической рН-метрии / Ю. И. Налапко, Л. А. Болотина, А. В. Ли, Э. А. Дикая // Журнал Медицина неотложных состояний. - 2013. - № 6 (53) - С. 129-133.
184. Потахин, С. Н. Мониторинг желудочной секреции и ранняя диагностика рецидива кровотечения при язвенных гастродуоденальных кровотечениях / С. Н. Потахин, Ю. Г. Шапкин, П. В. Решетов, С. В. Капралов, В. Ю. Климашевич, А. В. Беликов // Саратовский научно-медицинский журнал. - 2011. - Т. 7, № 4. - С. 957–962.
185. Конорев, М. Р. Особая форма хронического дуоденита: геликобактерный дуоденит / М. Р. Конорев // Журнал иммунопатология, аллергология, инфектология Изд.: Общероссийская общественная организация "Общественная национальная академия микологии" (Москва). – 2000. - № 2. - С. 81-87.
186. Лукушкина, Е. Ф. Оценка секреторной функции желудка у детей с иммунопатологическими состояниями / Е. Ф. Лукушкина, Е. Е. Ларионова, Ю. Г. Кузьмичёв, Л. А. Беленцова // Журнал Доктор.ру. – 2013. - № 3. - С. 45-47.
187. Рапопорт, С. И. рН-метрия пищевода и желудка при заболеваниях верхних отделов пищеварительного тракта / С. И. Рапопорт, А. А. Лакшин, Б. В. Ракитин, М. М. Трифионов. - М. : ИД МЕДПРАКТИКА-М. Под ред. акад. РАМН Ф.И. Комарова, 2005. – 208 с.
188. Лея, Ю. Я. рН-метрия желудка / Ю. Я. Лея. – Л. : Медицина, 1987. – 144 с.
189. Михеев, А. Г. Функциональная диагностика в гастроэнтерологии / А. Г. Михеев, Б. В. Ракитин, М. М. Трифионов. - М. : ИД «МЕДПРАКТИКА-М», 2014. - 28 с.

190. Маев, И. В. Болезни желудка / И. В. Маев, А. А. Самсонов, Д. Н. Андреев. - М. : ГЭОТАР-Медиа, 2015. - 967 с.
191. Циммерман, Я. С. Нерешенные и спорные проблемы современной гастроэнтерологии / Я. С. Циммерман. - М. : МЕДпресс-информ, 2013. - 224 с.
192. Яковлев, Г. А. Основы зондовой рН-метрии в гастроэнтерологии / Г. А. Яковлев. - М. : ОАО "Издательство "Медицина", 2009. - 176 с.
193. Саблин, О. А. Функциональная диагностика в гастроэнтерологии / О. А. Саблин, В. Б. Гриневич, Ю. П. Успенский, В. А. Ратников. – СПб. : ВМедА, 2002. – 88 с.
194. Яковлев, Г. А. Суточная рН-метрия пищевода и желудка: ошибки интерпретации и их клиническое значение / Г. А. Яковлев, В. О. Кайбышева, Е. Л. Никонов, Л. Е. Мишулин, Е. Л. Федоров, С. Г. Шаповальянц // Доказательная гастроэнтерология. - 2018. - № 3. - С. 11–17.
195. Яковлев, Г. А. Оригинальный показатель оценки воздействия кислых гастроэзофагеальных рефлюксов на слизистую оболочку пищевода / Г. А. Яковлев, Л. Е. Мишулин // Экспериментальная и клиническая гастроэнтерология. - 2018. - № 158(10). - С. 110–114.
196. Яковлев Г. А. Современные отечественные рН-зонды для гастроэнтерологии (конструкционные, анатомо-физиологические и другие особенности их применения) / Г. А. Яковлев. - М. : Миклош, 2007. - 104 с.
197. Бунова, С. С. Лабораторные и инструментальные методы диагностики заболеваний желудочно-кишечного тракта : учебное пособие для студентов / С. С. Бунова, Л. Б. Рыбкина, Е. В. Усачева. - Омск : Изд-во ОмГМА, 2014. - 57 с.
198. Яковлев, Г. А. Новый критерий оценки кислотности суточной рН-граммы пищевода / Г. А. Яковлев // РЖГГК. - 2018. - Т. 29, № 5. - С. 93.
199. Луцевич, Э. В. рН-метрия верхних отделов пищеварительного тракта / Э. В. Луцевич, Д. Д. Бершаденко. Под ред. член.-корр. РАМН, профессора Э.В. Луцевича. - М. : ФГОУ "ВУНМЦ Росздрава", 2005. – 96 с.

200. Kosenko, P. M. Electrogastroenterography in patients with complicated peptic ulcer disease / Kosenko P. M., S. A.Vavrinchuk. - Yelm, WA, USA: Science Book Publishing House, 2013. – 142 p.
201. Афонин, Б. В. Первые эксперименты по электрогастроэнтерографии желудочно-кишечного тракта у космонавтов на Международной космической станции / Б. В. Афонин, Б. В. Ракитин, С. В. Коргун, С. В. Журова // [Электронный ресурс] – 2014. – Режим доступа: <http://www.imbp.ru/WebPages/win1251/Science/articlies/2014/Splanh.pdf>.
202. Афонин, Б. В. Эксперименты по электрогастроэнтерографии желудочно-кишечного тракта в космическом полете с участием женщины-космонавта / Б. В. Афонин // [Электронный ресурс] – 2016. – Режим доступа: <https://www.gastroscan.ru/literature/authors/8832>
203. Мишулин, Л. Е. Первые эксперименты по электрогастроэнтерографии в космическом полете / Л. Е. Мишулин, Б. В. Ракитин, М. М. Трифонов [и др.] // Сб. тр. науч.-техн. конф. «Мед.-техн. технол. на страже здоровья» («МЕДТЕХ-2014»). Греция. М. : МГТУ им. Н.Э. Баумана. - 2014. - С. 115-116.
204. Михеев, А. Г., Яковлев Г. А. Рекомендации по эксплуатации рН-зондов и ZpH-зондов / А. Г. Михеев, Г. А. Яковлев. – М. : ИД «МЕДПРАКТИКА-М», 2013. - 28 с.
205. Ступин, В. А. Функциональная гастроэнтерология. Инструментальные методы исследования : Пособие для врачей / В. А. Ступин. – М. : ИД «МЕДПРАКТИКА-М», 2009. – 28 с.
206. Сторонова, О. А. Нужны ли нам сегодня рН-метрия и исследование двигательной функции пищевода для постановки диагноза и выбора терапии? / О. А. Сторонова, А. С. Трухманов, В. Т. Ивашкин // РЖГГК. - 2010. - Т.20, №2. - С. 73-83.
207. Кудряшова, Н. Е. Внутрижелудочная рН-метрия у больных с рефлюкс-эзофагитом / Т. П. Пинчук, М. М. Абакумов, А. Н. Погодина // Российские Медицинские Вести. – 2002. – Т. 7. – № 2.

208. Валитова, Э. Р. Функциональные методы исследования пищевода / Э. Р. Валитова, Д. С. Бордин, О. Б. Янова, О. С. Васнев, А. А. Машарова // Экспериментальная и клиническая гастроэнтерология. – 2010. – № 10. – С. 71–74.
209. Аксенчик, М. Г. Современные методы функциональной диагностики патологии пищевода / М. Г. Аксенчик // Сборник материалов Республиканской НПК. Лаборатория интеллекта. - 2018. - С. 37-42.
210. Трухан, Д. И. Боль в области желудка: вопросы дифференциальной диагностики / Д. И. Трухан, Л. В. Тарасова // Справочник поликлинического врача. - 2013. - № 2. - С. 7–10.
211. Шамсутдинова, Р. А. Современные методы исследования кислотообразующей функции желудка / Р. А. Шамсутдинова, А. Я. Чепурных, Е. А. Савиных // Вятский медицинский вестник. - 2011. - № 3-4. - С. 20–27.
212. Трусов, П. В. Течение в антродуоденальной области пищеварительного тракта: математическая модель и некоторые результаты / П. В. Трусов, Н. В. Зайцева, М. Р. Камалтдинов // Математическая биология и биоинформатика. - 2015. - Т. 10, № 1. - С. 34-53.
213. Вологжанина, Л. Г. Методика синхронной рН-метрии, ГЭГ и кардиоинтервалографии в диагностике различных вариантов моторной и секреторной дисфункции ВО ЖКТ / Л. Г. Вологжанина [и др.] // Гастроэнтерология Санкт-Петербурга. - 2011. - № 2-3. - С. М15.
214. Ивашкин В. Т., Маев И. В., Трухманов А. С. Справочник по инструментальным исследованиям и вмешательствам в гастроэнтерологии / В. Т. Ивашкин, И. В. Маев, А. С. Трухманов. – М. : ГЭОТАР-Медиа, 2015. – 560 с.
215. Zhang, M. Assessing different diagnostic tests for gastroesophageal reflux disease: a systematic review and network metaanalysis / M. Zhang, J. E. Pandolfino, X. Zhou [et al.] // Ther Adv Gastroenterol. – 2019. - Vol. 12:1 – P. 17.

216. Rogers, B. et al. Abnormal post reflux swallow induced peristaltic wave (PSPW) index on pH-impedance monitoring associates with hypomotile esophageal motor patterns on esophageal high resolution manometry (HRM) / B. Rogers [et al.] // OP233. UEG Jour. – 2019. - Vol.7(8S).
217. Вагнер, Д. О. Результаты интрагастральной рН-метрии у пострадавших с обширными ожогами / Д. О. Вагнер, К. М. Крылов, В. Г. Вербицкий, М. И. Сафоев, И. В. Шлык // Журнал им. Н.В. Склифосовского. Неотложная медицинская помощь. – 2018. - № 7(3). - С. 222–225.
218. Яковлев, Г. А. Коэффициенты для расчета нового критерия оценки кислотности суточной рН-граммы пищевода / Г. А. Яковлев // РЖГТК. - 2018. - Т. 29, № 5. - С. 93.
219. Алексеева, Е. В. Анализ изменений электрической активности желудочно-кишечного тракта у больных в критических состояниях / Е. В. Алексеева, Т. С. Попова, П. С. Сальников, Г. А. Баранов, И. Н. Пасечник // Общая Реаниматология. - 2013. Т. IX, № 5. - С. 45–55.
220. Бордин, Д. С. Методика проведения и клиническое значение импеданс-рН-мониторинга. Методические рекомендации. / Д. С. Бордин, О. Б. Янова, Э. Р. Валитова. – М. : ИД «МЕДПРАКТИКА-М», 2013. - 27 с.
221. Потахин, С. Н. Мониторинг желудочной секреции и ранняя диагностика рецидива кровотечения при язвенных гастродуоденальных кровотечениях / С. Н. Потахин, Ю. Г. Шапкин, П. В. Решетов, С. В. Капралов, В. Ю. Климашевич, А. В. Беликов // Саратовский научно-медицинский журнал. - 2011. - Т. 7, № 4. - С. 957–962.
222. Рапопорт, С. И. рН-метрия пищевода и желудка при заболеваниях верхних отделов пищеварительного тракта : Руководство по гастроэнтерологии / С. И. Рапопорт, Б. В. Ракитин; Под ред. Ф. И. Комарова, С. И. Рапопорта. — М.: Медицинское информационное агентство, 2010. — 859 с.
223. Афендулов, С. А. Суточная рН-метрия у больных язвенной болезнью / С. А. Афендулов, Г. Ю. Журавлев // Вестник хирургической гастроэнтерологии. – 2010. - №1. - С. 55-60.

224. Щербенков, И. М. рН-метрия в хирургической практике / И. М. Щербенков // *Consilium Medicum. Хирургия.* – 2009. – №. 02. – С. 41– 44.
225. Максимов, И. И. Разработка, создание и внедрение в метрологическую практику России и стран СНГ государственного первичного эталона шкалы рН нового поколения : дис. ... канд. техн. наук : 05.11.15 / Максимов Иван Иванович ; ГП «ВНИИФТРИ» ; науч. рук. О.В. Карпов. - М., 2000. - 90 с.
226. Агбалян, Е. В. Оценка зависимости концентраций тяжелых металлов от водородного показателя в малых озерах бассейна реки Надым / Е. В. Агбалян, Е. В. Шинкарук // *Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований.* - 2015. - № 6-3. - С. 457-459.
227. Кундиев, В. А. Газовый режим и водородный показатель нерестилищ фитофильных видов рыб кременчугского водохранилища / В. А. Кундиев, С. В. Кружилина // *Рибогосподарська наука України.* - 2011. - № 3 (17). - С. 23-29.
228. Полонский, А. Б. Климатические характеристики водородного показателя вод приустьевой акватории у р. Дунай и его сезонная изменчивость / А. Б. Полонский, Е. А. Гребнева // *Системы контроля окружающей среды.* - 2020. - Т. 39, № 1. - С. 109-116.
229. Коробов, В. Б. Учет достоверности определения статистических характеристик величины рН в поверхностных водах / В. Б. Коробов, И. В. Мискевич, А. С. Лохов, К. А. Середкин // *Инженерные изыскания.* - 2019. - Т. 13, № 2. - С. 52-59.
230. Иванов, В. Б. Динамика водородного показателя и концентрации хлорид-ионов в рекультивированных нефтезагрязненных почвах / В. Б. Иванов, Д. В. Казначеев, А. В. Иванова // *Siberian Journal of Life Sciences and Agriculture.* - 2019. - Т. 11, № 3-2. - С. 29-35.
231. Липченко, А. Е. Мониторинг атмосферных осадков по водородному показателю (рН) в г. Севастополе в 2000 - 2003 гг / А. Е. Липченко, Л. Б. Жидкова, А. И. Рябинин, Е. С. Шакалова // *Экологическая безопасность*

- прибрежной и шельфовой зон и комплексное использование ресурсов шельфа. - 2003. - № 8. - С. 69-73.
232. Михеев, М. А. Влияние водородного показателя среды на проявление токсичности алюминия для микроводорослей / М. А. Михеев, В. И. Ипатова // Экологические системы и приборы. - 2019. - № 4. - С. 3-11.
233. Бордина, Г. Е. Водородный показатель атмосферных осадков как критерий оценки экологической ситуации в Твери и Тверской области // Г. Е. Бордина, Н. П. Лопина, Е. Г. Некрасова, О. В. Долгасова, Е. М. Баранова // Верхневолжский медицинский журнал. - 2017. - Т. 16, № 2. - С. 40-43.
234. Долгасова, О. В. Определение водородного показателя атмосферных осадков / О. В. Долгасова, Е. М. Баранова, Г. Е. Бордина, Н. П. Лопина, Н. В. Беличенко // В сб.: Актуальные проблемы безопасности жизнедеятельности и экологии Сборник научных трудов и материалов III Международной научно-практической конференции с научной школой для молодежи. Тверской государственный технический университет. - 2017. - С. 201-204.
235. Эпштейн, С. И. Определение водородного показателя воды в системах газоочистки доменных печей при наличии в газе диоксидов углерода и серы / С. И. Эпштейн // Экология и промышленность. - 2016. - № 1 (46). - С. 52-58.
236. Pratt, K. W. Measurement of pH Values of Tris Buffers in Artificial Seawater at Varying Mole Ratios of Tris:Tris HCl / K. W. Pratt // Marine Chemistry. – 2014. – Vol. 162. – P. 89-95.
237. Ларин, Б. М. Определение концентрации солевых компонентов в котловой воде по результатам измерения удельной электрической проводимости и pH / Б. М. Ларин, А. Б. Ларин, Е. Н. Бушуев // Теплоэнергетика. - 2019. - № 8. - С. 74-80.
238. Ларин, А. Б. Совершенствование химического контроля водно-химического режима ТЭС на основе измерений удельной электрической проводимости и pH / А. Б. Ларин, Б. М. Ларин // Теплоэнергетика. - 2016. - № 5. - С. 70-74.

239. Ларин, А. Б. Методика расчета рН и концентраций ионных примесей питательной воды на ТЭС по измерениям удельной электропроводности / А. Б. Ларин, А. Я. Сорокина // Вестник Ивановского государственного энергетического университета. - 2016. - № 5. - С. 10-15.
240. Ларин, А. Б. Измерение рН в условиях сверхчистой среды конденсата и питательной воды энергоблоков / А. Б. Ларин, Б. М. Ларин, А. Я. Сорокина, С. В. Киет // Теплоэнергетика. - 2018. - № 11. - С. 97-102.
241. Пат. RU 177955 U1 Российская Федерация, МПК G01N 27/00. Устройство калибровки рН-метров / В. Г. Киет, С. В. Киет, Б. М. Ларин, А. Б. Ларин. - Заявка № 2017125376 от 14.07.2017. опубл. 2018.
242. Пат. RU 2659333 C1 Российская Федерация, МПК G01N 27/416. Способ калибровки рН-метров // В. Г. Киет, С. В. Киет, Б. М. Ларин, А. Б. Ларин. - Заявка № 2017125410 от 14.07.2017. опубл. 2018.
243. Ларин, А. Б. Измерение рН питательной воды и пара современных энергоблоков / А. Б. Ларин, А. Я. Сорокина // В сб.: Состояние и перспективы развития электро- и теплотехнологии (XIX Бенардосовские чтения). Материалы Международной науч.-техн. конф., посвященной 175-летию со дня рождения Н.Н. Бенардоса. - 2017. - С. 128-131.
244. Ларин, Б. М. Развитие автоматического химконтроля на ТЭС на основе измерений электропроводности и рН / Б. М. Ларин, А. Я. Сорокина // Энергосбережение и водоподготовка. - 2017. - № 4 (108). - С. 15-19.
245. Larin, A. B. Improvement of chemical monitoring of water-chemistry conditions at thermal power stations based on electric conductivity and pH measurements / A. B. Larin, B. M. Larin // Thermal Engineering. - 2016. - Vol. 63, No. 5. - P. 374-378.
246. Чапаев, Д. Б. Уравнение зависимости растворимости магнетита в теплосетевой воде от температуры и водородного показателя теплоносителя / Д. Б. Чапаев, А. А. Оленников // В сб.: Энергосбережение и энергоэффективность на промышленных предприятиях и в жилищно-коммунальном хозяйстве материалы I Всероссийской науч.-техн. конф.,

- посвящённой памяти д-ра техн. наук, профессора, А. А. Сандера. - 2017. - С. 69-73.
247. Яровой, В. О. Зависимость водородного показателя от температуры / В. О. Яровой, О. В. Егошина, И. А. Табаков // Энергосбережение и водоподготовка. - 2017. - № 4 (108). - С. 9-14.
248. Котенков, В. Н. Применение методов нейросетевого моделирования для непрерывного контроля высокотемпературных значений водородного показателя рНТ теплоносителя АЭС / В. Н. Котенков, В. Ф. Тяпков // Теплоэнергетика. - 2004. - № 7. - С. 36-40.
249. Ершова, И. Г. Экспериментальные исследования теплофизических и электрофизических свойств теплоносителя при электрогидравлическом воздействии / И. Г. Ершова, А. Н. Васильев, Г. Н. Самарин, Д. В. Поручиков // Электротехнологии и электрооборудование в АПК. - 2019.- № 4 (37). - С. 13-18.
250. Брагин, А. С. О перспективах рынка конденсационной техники в российской федерации / А. С. Брагин, Д. С. Катков // В сб.: Исследования в строительстве, теплогазоснабжении и энергообеспечении Материалы межд. науч.-практ. конф. Под редакцией Ф.К. Абдразакова. - 2016. - С. 39-43.
251. Soleimani, M. Engine oil acidity detection using solid state ion selective electrodes / M. Soleimani, M. Sophocleous, M. Glanc, J. K. Atkinson, L. Wang, , R. J. K. Wood, R. I. Taylor // Tribology International. – 2013. – Vol. 65. – P. 48-56.
252. Жабенцова, О. А. Этапы исследования влияния водородного показателя (рН) на безопасность и качество табачной продукции / О. А. Жабенцова, Т. В. Филимонова // ВНИИ табака, махорки и табачных изделий. Вопросы. Гипотезы. Ответы: наука XXI века. Коллективная монография. – 2017. – Т. 17. – С. 75– 94
253. Васильев, А. А. Экспресс-метод определения водородного показателя водной вытяжки цементного камня (показателя рН) / А. А. Васильев // В сб.:

- European Scientific Conference сборник статей XVI Межд. Науч.-практ. конф. - 2019. - С. 52-57.
254. Абдуллоев, Р. Т. Исследование влияния водородного показателя грунта на процесс коррозии заземляющих устройств / Р. Т. Абдуллоев, А. И. Сидоров, А. И. Солдатов, А. Б. Тряпицын // *Электробезопасность*. - 2015. - № 4. - С. 54-63.
255. Михеева, А. А. К вопросу повышения прочностной характеристики бетонной крепи подземных сооружений / А. А. Михеева, С. В. Борщевский // *Проблемы горного давления*. - 2015. - № 27. - С. 59-73.
256. Traynor, B. Methodology for pH measurement in high alkali cementitious systems / B. Traynor, H. Uvegi, E. Olivetti, B. Lothenbach, R. J. Myers // *Cement and Concrete Research*. 2020. – Vol. 135. – P. 106122.
257. Pfeiffer, R. M. Calculating leakage in emulsion liquid membrane systems from pH measurements / R. M. Pfeiffer, A. L. Bunge // *Separation and Purification Technology*. - 2020. - Vol. 235. - P. 116162.
258. Черепяхин, С. О. Оценка служебных свойств товарных моторных масел по водородному показателю / С. О. Черепяхин, А. М. Попов, М. А. Додонов, В. В. Вахрушев, А. В. Егоров, Е. В. Зубова // В сб.: *Достижения науки - агропромышленному производству материалы LV межд. науч.-техн. конф. ФГБОУ ВО «Южно-Уральский государственный аграрный университет»*. - 2016. - С. 23-30.
259. Муравьева, И. В. Метрологическое обеспечение определения водородного показателя / И. В. Муравьева, Д. И. Благовещенский // *Известия Тульского государственного университета. Технические науки*. - 2017. - № 12-2. - С. 37-42.
260. Torres, H. Implementation of the primary pH-measurement system and its uncertainty estimation / H. Torres, R. O. Cristancho // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2018. – Vol. 1119. – P. 012011.

261. Bouchalkha, A. Planar microstrip antenna sensor for pH Measurements / A. Bouchalkha, R. Karli // Conference: 2019 International Conference on Electrical and Computing Technologies and Applications (ICECTA). – 2019 – P. 1-5.
262. Hall, D. M. COPPER-COPPER Sulfate reference electrode for operating in high temperature and high pressure aqueous environments / Hall D. M., Beck J. R., Brand E., Lvov S. N., Ziomek-Moroz M.// *Electrochimica Acta.* - 2016. - Vol. 221. - P. 96-106.
263. Galuszka-Muga, B. The effect of gamma radiation on the stability of miniature reference electrodes / B. Galuszka-Muga, M. L. Muga, R. J. Hanrahan // *Radiation Physics and Chemistry.* - 2006. - Vol. 75, No. 9. - P. 927-931.
264. Glanc, M. Performance of miniaturized thick-film solid state pH sensors. *Sensors and Actuators* / M. Glanc, M. Sophocleous; J. Atkinson, E. Garcia-Breijo // *A: Physical.* – 2013. – Vol. 202, No. 2. – P. 7.
265. Kang, W. Lab-on-a-Chip Sensor with Evaporated Bismuth Film Electrode for Anodic Stripping Voltammetry of Zinc / W. Kang, X. Pei, W. Yue, A. Bange, W. R. Heineman, I. Papautsky // *Electroanalysis.* – 2013. – Vol. 25, No. 12. – P. 2586-2594.
266. Hegarty, C. Disposable solid state pH sensor based on flavin polymer-ferrocyanide redox couples / C. Hegarty, S. Kirkwood, M. F. Cardosi, C. L. Lawrence, C. M. Taylor, R. B. Smith, J. Davis // *Microchemical Journal.* – 2018. – Vol. 139. - P. 210-215.
267. Kurzweil, P. Metal Oxides and Ion-Exchanging Surfaces as pH Sensors in Liquids: State-of-the-Art and Outlook. / P. Kurzweil // *Sensors (Basel).* – 2009. – Vol. 9, No. 6. – P. 4955-4985.
268. Liu, T. Smartphone-Based Hand-Held Optical Fiber Fluorescence Sensor for On-Site pH Detection. / T. Liu, W. Wang, H. Ding, D. Yi, // *IEEE Sensors Journal.* – 2019. – Vol. 19, No. 20. – P. 9441-9446.
269. Hashimotoa, T. pH sensors using 3d-block metal oxide-coated stainless steel electrodes / T. Hashimotoa, M. Miwaa, H. Nasua, A. Ishiharaa, Y. Nishiob // *Electrochimica Acta.* – 2016. – Vol. 220 - P. 699–704.

270. Макаров, А. Г. Сенсоры рН на основе халькогенидов железа / А. Г. Макаров, Д. А. Раздобреев, М. О. Сагида // Вестник ОГУ. – 2014. - №6 (167) - С. 224-228.
271. Лежнина, И. А. Метрологическое обеспечение производства : учебное пособие / И. А. Лежнина, А. А. Уваров. — Томск : изд-во Томского политехнического университета, 2014. – 120 с.
272. ГОСТ Р 8.857-2013 рН-метры. Методика поверки. – М. : Стандартиформ, 2014. - 9 с.
273. ГОСТ 8.120-2014 Государственная поверочная схема для средств измерений рН. – М. : Стандартиформ, 2015. - 5 с.
274. Добровольский, В. И. Метрологическое обеспечение ионометрических измерений. государственный первичный эталон рН / В. И. Добровольский, С. В. Прокунин // Альманах современной метрологии. - 2019. - № 1 (17). - С. 72-78.
275. Karpov, O. V. Aqueous-solution pH scales / O. V. Karpov, I. I. Maksimov, A. L. Seifer // Measurement Techniques. - 2000. - Vol. 43, No. 11. - P. 998-1003.
276. Doinikov, A. S. The pH scale for aqueous solutions as an international standard. / A. S. Doinikov, N. N. Zdorikov, O. V. Karpov, I. I. Maksimov, E. E. Seiku, V. V. Sobol' // Measurement Techniques. – 1999. – Vol. 42 (10). – P. 987-993.
277. Zdorikov, N. N. State primary standard for the pH scale / N. N. Zdorikov, O. V. Karpov, I. I. Maksimov, E. E. Seiku, V. V. Sobol' // Measurement Techniques. - 1998. - Vol. 41 (6). – P. 499-503.
278. Дойников, А. С. Комментарии к введению межгосударственного стандарта ГОСТ 8.134-98 «Шкала рН водных растворов» / А. С. Дойников, Н. Н. Здориков, О. В. Карпов, И. И. Максимов, Е. Е. Сейку, В. В. Соболев // Электрохимия. - 2000. - Т. 36, № 3. - С. 374.
279. Doinikov, A. The results of the CCQM-K9 key international comparisons of national standards of pH measurements. / A. Doinikov, N. Zdorikov, O. Karpov, V. Lakhov, I. Maksimov, E. Seiku // Measurement Techniques. - 2002. – Vol. 45. – P. 214-222.

280. Spitzer, P. Final report for CCQM-K17: pH determination on a phthalate buffer by Harned cell measurements / P. Spitzer, X. Hongyu, C. Dazhou, [et. all] // Metrologia. – 2003 – Vol. 40. – P. 08006.
281. Zdorikov, N. N. Comparison of the primary methods for pH measurement of the VNIIFTRI and the PTB / N. N. Zdorikov [et. all] // Metrologia. – 2003. – Vol. 35, No. 5. – P.781.
282. Spitzer, P. Final report of EUROMET Project 696: pH determination of a phthalate buffer / P. Spitzer, P. Charlet, R. Eberhard, O. V Karpov, R. Philippe, C. Rivier, I. Maximov, U. Sudmeier // Metrologia. - 2005. - Vol. 42. No. Suppl.. - P. 08001.
283. Spitzer, P. Key comparison CCQM-K19 on pH: final report / P. Spitzer // Metrologia. – 2006. – Vol. 43 – P. 08015.
284. Spitzer, P. Final report on CCQM-K9.2: Subsequent key comparison on pH determination of phosphate buffer by Harned cell measurements / P. Spitzer, J. Giera, I. C. Fraga, P. T. Jakobsen, H. D. Jensen, P. Hyllested, O. Karpov, V. Kutovoy, S. Nakamura, A. Vospelova // Metrologia. – 2008. - Vol. 45. – P. 08006.
285. Pratt, K. W. Final report on key comparison CCQM-K20: pH of tetroxalate buffer / K. W Pratt // Metrologia. – 2009. – Vol. 46. – P. 08022.
286. Karpov, O. V. Comparisons of working pH standards of national metrological institutes in COOMET / Karpov O. V., Kutovoy V. D., Zvezdina V. A., Lukashov I. A., Kazakova M. V. // Measurement Techniques. - 2010. - Vol. 53, No. 1. - P. 40-50.
287. Spitzer, P. Final report on CCQM-K91: Key comparison on pH of an unknown phthalate buffer / P Spitzer [et. all] // Metrologia. – 2013. – Vol. 50. - P. 08016.
288. Зарубин, Д. П. Размер ионов и решение уравнение Пуассона – Больцмана в теории Дебая – Хюккеля / Д. П. Зарубин // Химия и химическая технология. – 2011. – Т. 54. - С. 36-39.
289. Нечепуренко, Г. Н. Стандартизация шкалы кислотности в толуольно-этанольной среде / Г. Н. Нечепуренко, И. М. Кутырёв, Ю. А. Гайдукова, Н.

- Н. Басаргин // Журнал аналитической химии. – 2011. – Т. 66, № 2. - С. 129–134.
290. Багоцкий, В. С. Основы электрохимии / В. С. Рябков. – М.: Химия, 1988. – 400 с.
291. Falciola, L. Medium Effects and Determination of Primary and Secondary Standards for pH Measurements in (Glycerol + Water) Solvent Media at Normal and Subzero Temperatures, With Characterization of Appropriate Salt Bridges / L. Falciola, A. Fierro, P. R. Mussini, T. Mussini, M. Rossi, D. Dumitrel // Journal of Chemical & Engineering. – 2009. – Vol. 54, No. 2. – P. 286-293.
292. Falciola, L. Determination of Primary and Secondary Standards and Characterization of Appropriate Salt Bridges for pH Measurements in Formamide / L. Falciola, P. R. Mussini, T. Mussini, P. Pelle // Analytical Chemistry. – 2004. – Vol. 76, No. 3. – P. 528-535.
293. Camões, M. F. Traceability of pH to the Mole. / M. F. Camões, B. Anes // Water. – 2015. – Vol. 7. – P. 4247-4255.
294. Kahlert, H. Generalization of acid-base diagrams based on the unified pH-scale / H. Kahlert, I. Leito // ChemPhysChem. – 2019. – Vol. 20. – P. -1779.
295. Heering, A. Symmetric Potentiometric Cells for the Measurement of Unified pH Values / A. Heering [et. all] // Symmetry. – 2020. – Vol. 12(7). - P. 1150.
296. Radtke, V. The Inverted Philosopher's Stone: how to turn silver to a base metal / V. Radtke, K. Pütz, D. Himmel, I. Krossing, // J. Solid State Electrochem. - 2020. – P. 1-6.
297. Veigure, R. Retention of acidic and basic analytes in reversed phase column using fluorinated and novel eluent additives for liquid chromatography-tandem mass spectrometry / R. Veigure, K. Lossmann, M. Hecht, E. Parman, R. Born, I. Leito, K. Herodes, K. Kipper // J. Chromatogr. A. – 2020. – Vol. 1613. – P. 460667.
298. Wu, Y.C., Koch W.F. and Durst R.A. // Standardization of pH Measurements, USA Dept. Commerce, Washington DC, NBS Special Publ. No. 260-53, 1988
299. BS 1647: Part 1: 1984. pH measurement, Specification for pH scale / BSI. – 1984. – 16 p.

300. BS 1647: Part 2: 1984. Specification for reference value standard solution and operational reference standard solution / BSI. – 1984. – 22 p.
301. Maas, A. H. J. Approved IFCC methods. Reference method for pH measurement of blood / A. H. J. Maas, H. F. Weiberg, R. W. Burnett // Clin. Chem. Clin. Biochem. – 1987. - Vol. 25. - P. 281-289.
302. Covington, A. K. Definition of pH scales, standard reference values, measurement of pH and related terminology (Recommendations 1984) / A. K. Covington, R. G. Bates, R. A. Durst // Pure and Applied Chemistry. – 1985. - Vol. 57, Issue 3. - P. 531-542.
303. ГОСТ 10170-62 Шкала pH водных растворов. — М. : Государственный комитет СССР по стандартам, 1963. — 5 с.
304. ГОСТ 8.134-74 Государственная система обеспечения единства измерений (ГСИ). Шкала pH водных растворов. — М. : Государственный комитет СССР по стандартам, 1976. — 6 с.
305. Roger, G. Bates. Definitions of pH Scales / G. Roger // Chem. Rev. – 1948. – Vol. 42, No. 1. - P. 1–61.
306. Kristensen, H. B. International pH Scales and Certification of pH / H. B. Kristensen, A. Salomon, G. Kokholm // Anal. Chem. – 1991. – Vol. 63, No. 18. – P. 885A–891A.
307. Kadis, R. Secondary pH standards and their uncertainty in the context of the problem of two pH scales / R. Kadis // Analytical and Bioanalytical Chemistry. – 2002. – Vol. 374. – P. 817–823.
308. Guiomar, M. J. Improving the quality of potentiometric pH measurements. / Guiomar, M. J., Lito, H. M., Camões, M. F. [et all] // Accred. Qual. Assur. – 2007. – Vol. 12. – P. 447–453.
309. ISO 10523:2008 Water quality—Determination of pH. – Geneva : ISO Copyright office, 2008. – 20 p.
310. Spitzer, P Traceable measurements of pH / P. Spitzer // Accred. and Qual. Assur. : Journal for Quality, Comparability and Reliability in Chemical Measurement. - 2001. - Vol. 6, No. 2. - P. 55-60.

311. Meinrath, G. Traceability of pH in a metrological context / G. Meinrath, P. Spitzer, M. Mariassy K. W. Pratt [et. all] // In book: combining and Reporting Analytical Results Chapter: Royal Society of Chemistry Publishers Editors: A Fajgelj, M Belli, U Sansone. - 2007. – P. 85 – 91.
312. Lito, M. J. G. Effect of condensation phenomena on potentiometric measurements / M. J. G. Lito, M. F. Camões, C. M. Viçoso // *Analytica Chimica Acta*. – 2006. – Vol. 575, Issue 1. – P. 45-51.
313. ГОСТ 8.134-98 Государственная система обеспечения единства измерений. Шкала pH водных растворов. – М. : ИПК Изд-во стандартов, 1999 г. - III, 7 с.
314. Popovych, O. Correlation between apparent pH and acid or base concentration in the ASTM medium. / O. Popovych // *Anal. Chem.* – 1964. – Vol. 36, No. 4. – P. 878 -882.
315. Bag, R. A versatile quinoxaline derivative serves as a colorimetric sensor for strongly acidic pH. / R. Bag, Y. Sikdar, S. Sahu, D. K. Maiti, A. Frontera, A. Bauzá, M. G. B. Drew, S. Goswami // *Dalton Transactions*. – 2018. – Vol. 47, No. 47. – P. 17077-17085.
316. Shibata, M. Potentiometric determination of pH values of dilute sulfuric acid solutions with glass combination electrode equipped with ionic liquid salt bridge / M. Shibata, M. Kato, Y. Iwamoto, S. Nomura, T. Kakiuchi. // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2013. – Vol. 705. – P. 81-85.
317. Tan, Y. A fluorescent pH chemosensor for strongly acidic conditions based on the intramolecular charge transfer (ICT) effect. / Y. Tan, J. Yu, J. Gao, Y. Cui, Z. Wang, Y. Yang, G. Qian // *RSC Advances*. – 2013. – Vol. 3, No. 15. - P. 4872.
318. Nesbitt, H. W. pH-electrode measurements of single-ion activity coefficients consistent with a pH convention / H. W. Nesbitt // *Chemical Geology*. – 1981. – Vol. 32 (1-4). - P. 207-219.
319. Partanen, J. I. Re-evaluation of the second stoichiometric dissociation constants of phosphoric acid at temperatures from (0 to 60) °C in aqueous buffer solutions with or without NaCl or KCl. 2. Tests and Use of the Resulting Hückel Model

- Equations / J. I. Partanen, A. K. Covington // *J. Chem. Eng. Data.* – 2005. – Vol. 50, No. 6. – P. 2065–2073.
320. Partanen, J. I. Re-Evaluation of the activity coefficients of aqueous hydrochloric acid solutions up to a molality of 2.0 using two-parameter Hückel and Pitzer equations. Part I. Results at 25°C / J. I. Partanen, A. K. Covington // *Journal of Solution Chemistry.* 2002. – Vol. 31. – P. 187–196.
321. Partanen, J. I. Re-Evaluation of the activity coefficients of aqueous hydrochloric acid solutions up to a molality of 2.0 using two-parameter Hückel and Pitzer equations. Part II. Results from 0 to 95°C / J. I. Partanen, A. K. Covington // *Journal of Solution Chemistry.* 2002. – Vol. 31. – P. 197–210.
322. Chan, C.-Y. Re-determination of mean ionic activity coefficients for the system HCl+KCl+water at 298.15 K and correlations between Harned and Pitzer equations / C.-Y. Chan, K. H. Khoo // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* – 1979. – Vol. 1, No. 75, P. 1371-1379.
323. Partanen, J. I. Re-evaluation of the activity coefficients of aqueous hydrochloric acid solutions up to a molality of 16.0 mol·kg⁻¹. Using the Hückel and Pitzer equations at temperatures from 0 to 50 °C. / J. I. Partanen, P.M. Juusola, K. P. Vahteristo [et. all] // *J Solution Chem.* - 2007. – Vol. 36. – P. 39–59.
324. Anes, B. Compatibility of activity coefficients estimated experimentally and by Pitzer equations for the assessment of seawater pH. / B. Anes, R. J. N. Bettencourt da Silva, H. F. P. Martins, [et. all] // *Accred. Qual. Assur.* – 2016. – Vol. 21. – P. 1–7.
325. Робинсон, Р. А. Растворы электролитов / Р. А. Робинсон, Р. Г. Стокс. – М. : Из-во иностр. лит. Под ред. А.Н. Фрумкина, 1963 д. акад. А. Н. Фрумкина. - Москва : Изд-во иностр. лит., 1963. - 646 с.
326. Skoog, D. A. Fundamentals of Analytical Chemistry. / D. A. Skoog, D. M. West, J. F. Holler, S. R. Crouch. – Brooks / Cole, 2004. - 992 p.
327. Профос, П. Измерения в промышленности Книга 3. Способы измерения и аппаратура : Справочник / П. Профос. - М. : Металлургия, 1990.- 344 с.

328. Гаррелс, Р. М. Растворы, минералы, равновесия (перевод с английского И. Витовской) / Р. М. Гаррелс, Ч. Л. Крайст. - М. : Мир. Под ред. И. Рябчикова и В. Щербины, 1968. – 371 с.
329. Рабинович, В. Краткий химический справочник / В. Рабинович, З. Хавин. - Л. : Химия. Год ред. А. Потехина, А. Ефимова. - 3-е изд., 1991. – 432 с.
330. Activity coefficients in electrolyte solutions. / Ed. K. Pitzer, 2nd ed., CRC Press, 1991. – 552 p.
331. Добровольский, В.И. Метрологическое обеспечение показателя активности ионов водорода в сильнокислотной области / В. И. Добровольский, В. А. Звездина, С. В. Прокунин, А. Н. Щипунов // Законодательная и прикладная метрология. – 2018. - № 1 (152). - С. 22-23.
332. Комиссаренков, А. А. Кулонометрические методы анализа учебное пособие / А. А. Комиссаренков, И. Н. Дмитриевич, О. В. Федорова. – СПб. : Изд. СПбГТУРП, Н.70, 2009. – 52 с.
333. Агасян, П. К. Кулонометрический метод анализа / П. К. Агасян, Т. К. Хамракулов. — М. : Изд. Химия, 1984. — 168 с.
334. QUAM:2000.P1, Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement [Электронный ресурс] // EURACHEM/CITAC Guide. – 2000. – Режим доступа: <http://www.citac.cc/QUAM2000-1.pdf>.
335. CCQM13-22 CCQM Guidance note: Estimation of a consensus KCRV and associated Degrees of Equivalence, Version: 10 [Электронный ресурс] // BIPM. – 2013. – Режим доступа: https://www.bipm.org/cc/CCQM/Allowed/19/CCQM13-22_Consensus_KCRV_v10.pdf
336. COOMET Recommendation COOMET R/GM/14:2016 "Guidelines for data evaluation of COOMET key comparison" [Электронный ресурс] // COOMET. – 2013. – Режим доступа: https://www.coomet.net/fileadmin/user_files/DOCUMENTS/COOMET_Publication/Recommendations/Recommendation_R_GM_14_2016_En.pdf.
337. JCGM, Evaluation of measurement data – Guide to the expression of uncertainty in measurement. JCGM 100:2008 [Электронный ресурс] // BIPM. – 2008. –

- Режим доступа: https://www.bipm.org/utils/common/documents/jcgm/JCGM_100_2008_E.pdf
338. Torres, H. Implementation of the primary pH-measurement system and its uncertainty estimation / H. Torres, R. O. Cristancho // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2018. – Vol. 1119, No. 1. – P. 012011.
339. ГОСТ 34100.1-2017 /ISO/IEC Guide 98-1:2009 Неопределенность измерения. Часть 1. Введение в руководства по выражению неопределенности измерения. – М. : Стандартиформ, 2017. - 21 с.
340. ГОСТ 34100.3-2017/ISO/IEC Guide 98-3:2008 Неопределенность измерения. Часть 3. Руководство по выражению неопределенности измерения. – М. : Стандартиформ, 2017. - 103 с.
341. Примеры расчета неопределенности измерений [Электронный ресурс] // PROFILAB. – 2020. – Режим доступа: <https://profilab.by/primer-rascheta-neopredelennosti-izmereniya>.
342. Camoes, M. F. Traceability of pH Measurements / M. F. Camoes, P. Spitzer // *The Electrochemical Society ECS Transactions*. – 2014. – Vol. 61, No. 15. – P. 31-37.
343. Spitzer, P. Metrological traceability chain for pH measurement results / P. Spitzer, S. Seitz // *MAPAN*. – 2010. – Vol. 25. – P. 191–196.
344. Janz, G. J. Silver-silver chloride electrodes / G. J. Janz, D. J. G. Ives // *Annals of the New York Academy of Sciences*. – 2006. – Vol. 148 (1). – P. 210-221.
345. Maksimov, I. Temporal stability of standard potentials of silver–silver chloride reference electrodes./ I. Maksimov, M. Ohata, T. Asakai, T. Suzuki, T. Miura, A. Hioki, K. Chiba // *Accreditation and Quality Assurance*. – 2012. – Vol. 17 (5). – P. 529-533.
346. Brewer, P. J. International comparison on Ag|AgCl electrodes for pH measurement / P. J. Brewer [et. all] // *Measurement*. – 2015. – Vol. 66, P. 131-138.

347. Kulys, J. The preparation in situ of a silver–silver chloride reference electrode. / J. Kulys, J. Munk, T. Buch-Rasmussen, H. Hansen // *Electroanalysis*. – 1994. – Vol. 6. – P. 945 - 952.
348. Moore, K. Silver-Silver chloride plunge electrode needles and chloriding monitor / K. Moore, T. Kimball, B. Steadman // *Biomedical Engineering, IEEE Transactions*. – 1990. - Vol. 37. – P. 532 - 535.
349. Stoica, D. Influence of fabrication procedure on the electrochemical performance of Ag/AgCl reference electrodes / D. Stoica, P. J. Brewer, R. J. C. Brown, P. Fisticaro // *Electrochimica Acta*. – 2011. – Vol. 56, Issue 27. – P. 10009-10015.
350. Lito, M. J. G. Meeting the Requirements of the Silver/Silver Chloride Reference Electrode / M. J. G. Lito, M. F. Camões // *Journal of Solution Chemistry*. – 2009. – Vol. 38, Art. No. 1471.
351. Brewer, P. J. Effect of structural design of silver/silver chloride electrodes on stability and response time and the implications for improved accuracy in pH measurement / Brewer, P.J.; Brown, R.J.C.// *Sensors*. – 2009. – Vol. 9. – P. 118-130.
352. Shuman, L. An Inexpensive Silver-Silver Chloride Reference Electrode / L. Shuman, M. Wander, R. Pitts // *Agronomy Journal - AGRON J*. – 1996. – Vol. 88, No. 2. – P. 246-249.
353. Heuck, F. Silver/silver-chloride electrode fabrication in closed micro-fluidic capillaries / F. Heuck, U. Staufer // *Microelectronic Engineering*. - 2010. - Vol. 87, № 5-8. - P. 1383-1385.
354. Levanov, A. V. Determining the potential of a silver/silver chloride electrode at different temperatures / A. V. Levanov, O. Y. Isaikina, V. V. Lunin // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. - 2019. - Vol. 93, № 4. - P. 770-773.
355. Yoon, D. Fundamental data acquisition toward silver-silver chloride reference electrode / D. Yoon, A. Baggett, S. Phongikaroon, J. A. King, K. Marsden // *Journal of the Electrochemical Society*. - 2019. - Vol. 166, № 6. - P. E159-E164.
356. Glanc, M. The effect on performance of fabrication parameter variations of thick-film screen printed silver/silver chloride potentiometric reference electrodes. / M.

- Glanc, M. Sophocleous, J. Atkinson, E. García-Breijo // *Sensors and Actuators A: Physical*. – 2013. – Vol. 197. – P. 1-8.
357. Atkinson, J. K. An investigation into the effect of fabrication parameter variation on the characteristics of screen-printed thick-film silver/silver chloride reference electrodes. / J. K. Atkinson, M. Glanc, P. Boltryk, M. Sophocleous, E. Garcia-Breijo // *Microelectronics International*. – 2011. - Vol. 28, No. 2. - P. 49-52.
358. Sophocleous, M. A review of screen-printed silver/silver chloride (Ag/AgCl) reference electrodes potentially suitable for environmental potentiometric sensors / M. Sophocleous, J. K. Atkinson // *Sensors and Actuators A: Physical*. – 2017. – Vol. 267. – P. 106-120.
359. Ives, D. Hydrogen electrode processes. Part II. Gold–hydrogen electrodes / D. Ives, S. Swaroopa // *J. Chem. Soc.* – 1955. – P. 3489-3497.
360. Fernandes, J. C. B. Alternative strategy for manufacturing of all-solid-state reference electrodes for potentiometry / J. C. B. Fernandes, E. V. Heinke // *J. Sens. Sens. Syst.* – 2015. – Vol. 4. – P. 53–61.
361. Casey, E. On the formation of "Ag₂O₃" on silver electrodes / E. Casey, W. Moroz. // *Canadian Journal of Chemistry*. – 2011. – Vol. 43. – P. 1199-1214.
362. Escoffier, C. Plasma chloriding of thin-film silver - A novel process in silver-silver chloride reference electrode fabrication / C. Escoffier [et. all] // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2002. – Vol. 149, No. 4. – P. H98-H102.
363. Heuck, F. Silver/silver-chloride electrode fabrication in closed micro-fluidic capillaries / F. Heuck, U. Staufer // *Microelectronic Engineering*. – 2010. – Vol. 87, No. 5–8. – P. 1383-1385.
364. Atkinson, J. K. An evaluation and comparison of cross-sensitivities of various different types of screen printed Ag/AgCl reference electrodes / J. K. Atkinson // In 2018 International Conference on Electronics Packaging and iMAPS All Asia Conference (ICEP-IAAC). Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc. – 2018. - P. 299-303.

365. Dunare, C. Test structures for characterising the silver chlorination process during integrated Ag/AgCl reference electrode fabrication / C. Dunare [et. all] // In: 2019 IEEE 32nd International Conference on Microelectronic Test Structures, ICMTS 2019. IEEE, JPN. – 2019. - P. 58-63.
366. Wang, Xinran, "Next-generation reference electrodes with high potential stability towards long-term sensor measurements" (2019). Graduate Theses and Dissertations. 17602. [Электронный ресурс] // Iowa State University. – 2019. – Режим доступа: <https://lib.dr.iastate.edu/etd/17602>
367. Brewer, P. J. An improved approach for fabricating Ag/AgCl reference electrodes / P. J. Brewer, R. J. Leese, R. J. C. Brown // *Electrochimica Acta*. – 2012. – Vol. 71. – P. 252-257.
368. Brewer, P. J The Role of the Electrolyte in the Fabrication of Ag|AgCl Reference Electrodes for pH Measurement / P. J Brewer, A. S Leach, R. J C Brown // *Electrochimica Acta*. – 2015. – Vol. 161 – P. 80-83.
369. Xu, K. Preparation and performance of a solid-state thin-film Ag/AgCl quasi-reference electrode modified by chitosan-graphene. / K. Xu, Y. Xin, X. Zhang, Y. Tang, C. Wu // *Materials Technology*. – 2020. – P. 1-9.
370. Rostami, B. Development of an enhanced porosity Ag/AgCl reference electrode with improved stability / B. Rostami, S. I. Mirzaei, A. Zamani, S. Fardmanesh, M. Fardmanesh // *Engineering Research Express*. – 2019. – Vol. 1, No. 1. – P. 015039.
371. Швецов, В. А. Испытание устройства для проверки правильности показаний хлорсеребряных электродов сравнения / В.А. Швецов, П.А. Белозёров, Н.В. Адельшина, В.А. Кириносенко, О.А. Белавина // *Вестник КамчатГТУ*. – 2015. - № 31. - С. 47-55.
372. Jehnert, D. The effect of platinum electrode surfaces on precise primary pH measurements / D. Jehnert, B. Werner, N. Schiering, K. Hanheiser, C. Vogt, A. Dreyer, P. Spitzer, T. Dziomba, A. Felgner, D. Hagedorn // *Journal of Solid State Electrochemistry*. – 2019. – Vol. 23. – P. 485–495.

373. Camoes, M. F. Surface Changes at Platinized Platinum Based Hydrogen Gas Electrodes Following Use in Highly Saline Aqueous Solutions / M. F. Camoes, B. Anes, C. S. Oliveira, M. E. M. Jorge // *Electroanalysis*. – 2014. – Vol. 26, No. 9. – P. - 1952-1957.
374. Barendrecht, H. P. A Simple Hydrogen Electrode. / H. P. Barendrecht // *Biochem J.* – 1915. – Vol. 9, No. 1. – P. 66-70.
375. Walpole, G. S. An Improved Hydrogen Electrode / G. S. Walpole // *Biochem J.* – 1914. – Vol. 8, No. 2. – P. 131-133.
376. Tripkovic, V. Standard hydrogen electrode and potential of zero charge in density functional calculations / V. Tripkovic, M. Björketun, E. Skúlason, J. Rossmeisl // *Physical Review B Condensed Matter*. – 2011. – Vol. 84, No. 11. – P. 115452.
377. Inzelt, G. Handbook of reference electrodes / G. Inzelt, A. Lewenstam, F. Scholz. – Berlin. : Springer, 2013. - 344 с.
378. Вигдергауз, В. Е. Электрохимическое исследование редокс – переходов ксантогената на платиновом электроде и их влияние на флотацию / В. Е. Вигдергауз, А. И. Дорофеев // *Вестник Российского университета дружбы народов (РУДН)*. – 2006. – № 1. – С. 93-100.
379. Смирнова, Н.В. Электроокисление и адсорбция олигоэтиленгликолей на платинированном платиновом электроде / Н. В. Смирнова, А. Ю.Казакова // *Электрохимия*. –2008. – Т. 44. – № 3. – С. 379-382.
380. Магомедова, М. М. Анодные процессы с участием кремнекислородных анионов на гладком платиновом электроде / М. М. Магомедова, Ш. Ш. Хидиров // *Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология*. 2008. – Т. 51, № 6. – С. 79-83.
381. Rao, C. R. Chemical and electrochemical depositions of platinum group metals and their applications / C. R. Rao, D. C. Trivedi // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2005. – V. 249, No 5. – P. 613-631
382. Максимов, Ю. М. Особенности ионизации водородно – кислородной смеси на платиновых электродах / Ю. М. Максимов, Б. И. Подловченко // *Электрохимия*. – 2009. – Т. 45, № 12. – С. 1434-1439.

383. Гарсиа-Араес, Н. Температурные эффекты на платиновых монокристаллических электродах / Н. Гарсиа-Араес, В. Климент, Х. М. Фелью // *Электрохимия*. – 2012. – Т. 48, № 3. – С. 299.
384. Стезерянский, Э. А. Восстановление ионов водорода на платиновом электроде из небуферного раствора при наложении концентративной и активационной поляризации / Э. А. Стезерянский // *Электрохимия*. – 2004. – Т. 40, № 6. – С. 759-763.
385. Feltham, A. M. Platinized Platinum Electrodes / A. M. Feltham, M. Spiro // *Chem. Rev.* – 1970. – V. 71, № 2. – P. 177-193.
386. Кулешова, Н. Е. Влияние состояния поверхности платинового электрода на закономерности платинового электрода на закономерности процесса электроокисления аниона серина / Н. Е. Кулешова, А. В. Введенский, Е. В. Бобринская // В сб.: *Актуальные проблемы теории и практики электрохимических процессов сборник материалов III Межд. Науч. Конф. молодых ученых*. – 2017. – С. 233-236.
387. Gamburg, Y. D. Theory and practice of metal electrodeposition / Y. D Gamburg, G. Zangari // *Springer Science & Business Media*. – 2011. – P. 3-75.
388. Adilbish, G. Effect of the deposition time on the electrocatalytic activity of Pt/C catalyst electrodes prepared by pulsed electrophoresis deposition method / G. Adilbish, J.W. Kim, H. G. Lee, Y. T. Yu // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2013. – Vol. 38, No. 9. – P. 3606-3613.
389. Будников, Г. К. Основы современного электрохимического анализа / Будников Г. К., Майстренко В. Н., Вяселев М. Р — М.: Мир: Бином ЛЗ, 2003. — 592 с.
390. Введенский, А. В. Наводороживание и ионизация атомарного водорода на компактных Cu, Pd-электродах / А. В. Введенский, Н. Б. Морозова, А. А. Максименко, И. П. Золоторева // *Ученые записки Таврического национального университета им. В. И. Вернадского Серия «Биология, химия»*. – 2011. -Т 24 (63), №3. - С. 31-34.

391. ГОСТ 4461-77 Реактивы. Кислота азотная. Технические условия. – М. : Стандартиформ, 2006. - 6 с.
392. ГОСТ 3118-77. Реактивы. Кислота соляная. Технические условия (с Изменением N 1). – М. : Издательство стандартов, 1979. – 12 с.
393. ГОСТ 6709-72 Вода дистиллированная. Технические условия (с Изменениями N 1, 2). – М. : Стандартиформ, 2006. - 6 с.
394. DIN 19266-2015 pH measurement - Reference buffer solutions for the calibration of pH measuring equipment - Berlin : Deutsches Institut fur Normung E.V. (DIN), 2015. – 15 p.
395. Вердиев, Н. Н. Влияние изотопного состава воды на водородный показатель буферных растворов / Н. Н. Вердиев, С. В. Прокунин // В книге: Метрология в XXI веке Доклады науч.-техн. Конф. молодых ученых, аспирантов и специалистов. Федеральное государственное унитарное предприятие "Всероссийский научно-исследовательский институт физико-технических и радиотехнических измерений". Менделеево. - 2014. - С. 139-140.
396. Zvezdina, V. A. The effect of the isotopic composition of water on the pH of buffer solutions / V. A. Zvezdina, I. V. Morozov, S. V. Prokunin, D. D. Frolov // Measurement Techniques. - 2015. – Vol. 58, No. 1. – P. 106-108.
397. Krezel, A. A formula for correlating pKa values determined in D₂O and H₂O / A. Krezel, W. Bal // Journal of Inorganic Biochemistry. – 2004. Vol. 98. - P. 161-166.
398. Прокунин, С. В. Государственный первичный эталон показателя pH активности ионов водорода в водных растворах ГЭТ 54-2011 / С. В. Прокунин // В кн.: Российская Метрологическая Энциклопедия. В двух томах. Под редакцией В.В. Окрепилова. Санкт-Петербург.: ИИФ «Лики России», 2015. - С. 383.
399. Vengina, D. A. The study on effects of mass variation of fine-dispersed catalytic plating to a potential of the hydrogen electrode used in electrochemical Harned cells / D. A. Vengina, V. I. Dobrovolskyi, N. G. Oganyan, S. V. Prokunin //

- Journal of Physics: Conference Series. – 2018. – Vol. 1134. – P. 012065, conference 1.
400. Добровольский, В. И. Исследование температурной зависимости водородного показателя фосфатного буферного раствора / В. И. Добровольский, И. В. Морозов, С. В. Прокунин, А. Н. Щипунов // Альманах современной метрологии. – 2018. - № 14. - С. 223-227.
401. Добровольский, В. И. Исследование влияния скорости подачи водорода на эффективность насыщения водородного электрода в ячейке Харнеда / В. И. Добровольский, С. В. Прокунин, А. М. Шанурин // Альманах современной метрологии. – 2018. - № 14. - С. 228-232.
402. Глаздов, А. А. Изучение стабильности потенциалов хлорсеребряных электродов, изготовленных для государственного первичного эталона показателя рН / А. А. Глаздов, С. В. Прокунин, А. В. Апрельев // В кн.: Метрология физико-химических измерений. Тез. докл. Всероссийской науч.-техн. конф., Федеральное государственное унитарное предприятие "Всероссийский научно-исследовательский институт физико-технических и радиотехнических измерений" (ФГУП "ВНИИФТРИ"), ЗАО "Инновационные технологии "Тест-прибор". Менделеево, Московская обл., Солнечногорский р-н. - 2015. - С. 79-80.
403. Глаздов, А. А. Опыт применения новых хлорсеребряных электродов изготовленных для Государственного первичного эталона показателя рН / А. А. Глаздов, С. В. Прокунин // Метрология в XXI веке. Доклады IV научно-практической конференции молодых ученых, аспирантов и специалистов, 2 марта 2016, Менделеево. – Менделеево: ФГУП «ВНИИФТРИ». – 2016. - С. 107 – 112.
404. Глаздов, А. А. Изучение стабильности потенциалов хлорсеребряных электродов, изготовленных для государственного первичного эталона показателя рН / А. А. Глаздов, С. В. Прокунин, А. В. Апрельев // Альманах современной метрологии. – 2016. - №6. - С. 59-63.

405. Dobrovol'skii, V. I. Investigation of metrological characteristics of silver–silver chloride electrodes of GET 54-2011, the state primary standard for the pH activity of hydrogen ions in aqueous solutions / V. I. Dobrovol'skii, S. V. Prokunin, I. V. Morozov, A. A. Glazdov // *Measurement Techniques*. – 2016. – Vol. 59(9). – P. 1013–1016.
406. Dobrovolskiy, V. I. Activity of the All-Russian Research Institute of Physico-technical and Radiotechnical Measurements (VNIIFTRI) in the Sphere of Physicochemical Measurements / V. I. Dobrovolskiy, N. G. Oganyan, S. V. Prokunin // *Reference materials*. - 2018. – Vol. 14, No. 3–4. – P. 51–56.
407. Веньгина, Д. А. Методы совершенствования и пути развития метрологического обеспечения единства измерений водородного показателя на государственном первичном эталоне pH ГЭТ 54-2011 / Д. А. Веньгина, В. И. Добровольский, С. В. Прокунин, А. Н. Щипунов // В сб.: *Метрология физико-химических измерений. Материалы III Межд. науч.-техн. конф.* - 2019. - С. 90-94.
408. Пат. SU 625156 A1, МПК G01N 27/30. Способ изготовления хлорсеребряного электрода / Е. И. Степанов, С. Я. Антонов, Н. П. Барабанова, М. Ю. Горина; заявл. № 2139654 от 02.06.1975, опубл. 1978.
409. Пат. SU 1659827 A1, МПК G01N 27/28. Способ изготовления хлорсеребряного электрода / Н. А. Федотов, А. И. Степанов, Г. В. Савина; заявл. № 4678150 от 20.03.1989, опубл. 1991.
410. Пат. SU 1132210 A1, МПК G01N 27/30. Способ изготовления хлорсеребряного электрода / Г. М. Сорокина, Т. А. Ратникова, И. А. Зайденман, Т. Н. Торопцева, А. М. Капустина, А. И. Голубцов; заявл. № 3633087 от 03.08.1983, опубл. 1984.
411. Lewis, G. N. The Potential of the Oxygen Electrode / G. N. Lewis // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1906. – Vol. 28, No. 2. – P. 158-171.
412. Hioki, A. Final report of the key comparison APMP.QM-K91: APMP comparison on pH measurement of phthalate buffer / A. Hioki, S. Prokunin [et. all] // *Metrologia*. – 2017. – Vol. 54(1A). – P. 08002-08002.

413. Манжос, Р.А. Влияние фактора шерехватости платинированных платиновых электродов на взаимодействие монооксида углерода / Р. А. Манжос., Ю. М. Максимов, Б. И. Подловченко // *Электрохимия*. – 2004. – Т. 40, № 5. – С. 636-643.
414. National Institute of Standards and Technology Special Publication 1012 // *Natl. Inst. Stand. Technol. Spec. Publ.* – 2004. – Vol. 1012. – P. 53.
415. Kipphardt, H. Certification of the mass fraction of silicon in Primary Reference Material BAM-Y003, BAM, Berlin, Certification report BAM/HKi/2004-09, 2004.
416. Kipphardt, H. Certification of the mass fraction of lead in Primary Reference Material BAM-Y004, BAM, Berlin, Certification report BAM/HKi/2004-12, 2004.
417. Pardellas, L. d. Stability studies of pH reference materials under repeated use conditions by the primary measurement method / L. d. Pardellas, K. d. Cunha, F. B. Gonzaga // *Anal. Bioanal. Chem.* - 2020. – Vol. 412(22). – P. 5307–5314.
418. Pratt, K. W. Final report on key comparison CCQM-K73: Amount content of H⁺ in hydrochloric acid (0.1 mol kg⁻¹) / K. W. Pratt [et. all] // *Metrologia*. – 2013. – Vol. 50, Technical Supplement. – P. 08001.
419. Máriássy, M. CCQM-K34 Final Report: Assay of potassium hydrogen phthalate / M. Máriássy [et. all] // *Metrologia*. – 2006. – Vol. 43, Technical Supplement (1A). – P 08008.
420. Pratt, K. W. Longitudinal meta-analysis of NIST pH Standard Reference Materials: a complement to pH key comparisons. / K. W. Pratt // *Anal. Bioanal. Chem.* – 2015. – Vol. 407. – P. 3193–3203.
421. Liandi, M. Assay of potassium hydrogen phthalate (CCQM-K34.2016) / M. Liandi, S. Prokunin [et. all] // *Metrologia*. – 2019. – Vol. 56. – P. 08004.
422. Мигаль, П. В. Разработка и исследования эталонов сравнения в виде чистых металлов (V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd) для повышения точности характеристики стандартных образцов растворов химических элементов :

- дис. ... канд. техн. наук : 05.11.15 / Мигаль Павел Вячеславович ; ВНИИМ им. Д.И. Менделеева ; науч. рук. Л.А. Конопелько. - СПб., 2019. 133 с
423. Карякин, Ю. В. Чистые химические вещества : Руководство по приготовлению неорган. реактивов и препаратов в лабораторных условиях / Ю. В. Карякин, И. И. Ангелов. - 4-е изд., перераб. и доп. - Москва : Химия, 1974. - 406 с.
424. Степин, Б. Д. Методы получения особо чистых неорганических веществ / Б. Д. Степин, И. Г. Горштейн. Г. З. Блюм [и др.]. - Ленинград : Химия. Ленингр. отд-ние, 1969. - 480 с.
425. Очистка деталей электронных приборов : Сборник статей : Пер. с англ. / Под ред. [и с предисл.] Б. Д. Луфт, А. Л. Шустиной. - Москва ; Ленинград : Энергия, 1964. - 312 с.
426. В.С. Сотников, А.С. Белановский, Радиохимия, 9, 240, 246 (1967); 8, 171 (1966).
427. Шенфельд, Н. Неионогенные моющие средства - продукты присоединения окиси этилена / Пер. с нем. А. И. Гершеновича и Р. М. Панич ; Под ред. канд. хим. наук А. И. Гершеновича. - Москва : Химия, 1965. - 487 с.
428. Прокопенко, Л. Г. Химия синтетических жиров, жирозаменителей, поверхностно-активных веществ и моющих средств : учебно-методическое пособие / Л. Г. Прокопенко ; Федеральное агентство по образованию Российской Федерации, Гос. образовательное учреждение высш. проф. образования "Самарский гос. технический ун-т". - Самара : Самарский гос. технический ун-т, 2007. - 65 с.
429. Инструкция по эксплуатации масс-спектрометров PlasmaQuant и PlasmaQuant Elite (масс-спектрометров с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS)) Номер документа: 10-50000-002-23 Издание: декабрь 2014 г. Разработчик технической документации: Analytic Jena AG.
430. Добровольский, В. И. Измерение параметров окружающей среды с помощью государственных первичных эталонов ВНИИФТРИ в области физико-химических измерений / В. И. Добровольский, С. В. Прокунин, Д. Д.

- Фролов // Системы контроля окружающей среды. Тезисы докладов Межд. науч.-техн. конф. – Севастополь: ИПТС. - 2016. - С. 35.
431. Добровольский, В. И. Государственные первичные эталоны ВНИИФТРИ в области физико-химических измерений / В. И. Добровольский, Н. Г. Оганян, С. В. Прокунин, Д. М. Балаханов, А. А. Стахеев // Межд. науч.-практ. конф. «175 лет ВНИИМ им. Д.И. Менделеева и Национальной системе обеспечения единства измерений». Сборник аннотаций докладов. – СПб: Издательско-полиграфическая ассоциация высших учебных заведений. – 2017. - С. 81.
432. Vengina, D. A. High-precision determination of potassium hydro phthalate content by a method of coulometric titration in a horizontal type of electrochemical cell / D. A. Vengina, V. I. Dobrovolskyi, I. V. Morozov, N. G. Oganyan, S. V. Prokunin // Journal of Physics: Conference Series. – 2018. – Vol. 1134. – P. 012066, conference 1.
433. Bastkowski, F., Key Comparison CCQM-K73.2018 Amount Content of H⁺ in Hydrochloric Acid (0.1 mol·kg⁻¹) / F. Bastkowski, S. Prokunin [et. all] // Metrologia. – 2021. – Vol. 58. – P. 08002.
434. Прокунин, С. В. О работах по сличениям в области рН-метрии В кн.: Физико-химические измерения. Доклады совещания Подкомитета КООМЕТ ПК 1.8.1. "Электрохимия" / С. В. Прокунин // Федеральное государственное унитарное предприятие "Всероссийский научно-исследовательский институт физико-технических и радиотехнических измерений"; Редактор М.В. Балаханов. Менделеево. - 2014. - С. 45-48.
435. Добровольский, В. И. Приготовление образцов для проведения сличений в области рН-метрии. методика проверки гомогенности и стабильности / В. И. Добровольский, Н. Г. Оганян, С. В. Прокунин, А. М. Шанурин // В сб.: Метрология физико-химических измерений. Материалы III Международной научно-технической конференции. - 2019. - С. 81-86.
436. Апрельев, А. В. О ходе выполнения пилотного сличения по определению водородного показателя фосфатного буфера / А. В. Апрельев, В. И.

- Добровольский, В. А. Звезда, С. В. Прокунин // Альманах современной метрологии. – 2018. - № 14. - С. 246-250.
437. Добровольский, В. И. Пересмотр рекомендации МОЗМ Р 54 «Шкала pH водных растворов». Основные принципы и подходы / В. И. Добровольский, Н. Г. Оганян, С. В. Прокунин, А. Н. Щипунов // В сб.: Метрология физико-химических измерений. Материалы III Межд. науч.-техн. конф. - 2019. - С. 61-62.
438. Prokunin, S. The research of the possibility to apply the ionchromatographic method to the monitoring metrological characteristics of the working standards of ion activity / S. Prokunin [et. all] // J. Phys.: Conf. Ser. -2019. – Vol. 1420. – P. 012009.
439. Prokunin, S. Metrological support of ion-selective electrodes / S. Prokunin [et. all] // J. Phys.: Conf. Ser. – 2019. – Vol. 1420. – P. 012019.
440. Прокунин, С. В. Разработка технологии изготовления рабочего эталона активности ионов кальция для поверки ионоселективных электродов / С. В. Прокунин, В. И. Добровольский, Л. В. Галкина, Д. А. Веньгина // Альманах современной метрологии. - 2020. - № 1 (21). - С. 197-202.
441. All data listed in the KCDB have been reviewed and approved within the CIPM Mutual Recognition Arrangement [Электронный ресурс] // BIPM. – 2020. – Режим доступа: https://kcdb.bipm.org/appendixC/QM/RU/QM_RU_6_7.pdf
442. Bastkowski, F. Key comparison on pH of an unknown phosphate buffer / F. Bastkowski, S. Prokunin [et. all] // Metrologia. – 2016. – Vol. 53. – P. 08007.
443. Dobrovolskiy, V. I. Participation of VNIIFTRI in international comparisons in the field of physical-chemical measurements / V. I. Dobrovolskiy, N. G. Oganyan, S. V. Prokunin, A. A. Stakheev // Reference materials. – 2018. – Vol. 14, No. 1-2. – P. 51–56.
444. Asakai, T. Final report on APMP.QM-K18.2016 key comparison on pH measurement of carbonate buffer / T. Asakai, S. Prokunin [et. all] // Metrologia. - 2021. – Vol. 58. – P. 08003.

445. Asakai, T. Final report on CCQM-K19.2018 key comparison on pH of an unknown borate buffer / T. Asakai, S. Prokunin [et. all] // Metrologia. - 2021. – Vol. 58. – P. 08020.
446. Распоряжение Правительства Российской Федерации № 737-р от 19.04.2017 года «Об утверждении стратегии обеспечения единства измерений в российской федерации до 2025 года» [Электронный ресурс] – 2020. – Режим доступа: <http://government.ru/docs/all/111315/>.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Сертификаты об утверждении типа СИ стандарт-титров и буферных растворов со значением $pH=7,00$



ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО
ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об утверждении типа средств измерений

RU.C.31.002.A № 52154

Срок действия до **23 августа 2018 г.**

НАИМЕНОВАНИЕ ТИПА СРЕДСТВ ИЗМЕРЕНИЙ
Стандарт-титры со значением $pH=7,00$ для приготовления буферного раствора - рабочего эталона pH 2-го разряда СТ- pH -2 ($pH=7,00$)

ИЗГОТОВИТЕЛЬ
Федеральное государственное унитарное предприятие "Всероссийский научно-исследовательский институт физико-технических и радиотехнических измерений" (ФГУП "ВНИИФТРИ"), Московская обл., Солнечногорский район, п/о Менделеево

РЕГИСТРАЦИОННЫЙ № **54732-13**

ДОКУМЕНТ НА ПОВЕРКУ
651-13-17 МП

ИНТЕРВАЛ МЕЖДУ ПОВЕРКАМИ
Первичная поверка при вводе в эксплуатацию

Тип средств измерений утвержден приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от **23 августа 2013 г. № 968**

Описание типа средств измерений является обязательным приложением к настоящему свидетельству.

Заместитель Руководителя
Федерального агентства


Ф.В.Бульгин

"....." 2013 г.

Серия СИ

№ **011542**



ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО
ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об утверждении типа средств измерений

RU.C.31.002.A № 52155

Срок действия до 23 августа 2018 г.

НАИМЕНОВАНИЕ ТИПА СРЕДСТВ ИЗМЕРЕНИЙ

Буферные растворы со значением pH=7,00 - рабочие эталоны pH 2-го разряда БР-pH (pH=7,00)

ИЗГОТОВИТЕЛЬ

Федеральное государственное унитарное предприятие "Всероссийский научно-исследовательский институт физико-технических и радиотехнических измерений" (ФГУП "ВНИИФТРИ"), Московская обл., Солнечногорский район, п/о Менделеево

РЕГИСТРАЦИОННЫЙ № **54733-13**

ДОКУМЕНТ НА ПОВЕРКУ
651-13-16 МП

ИНТЕРВАЛ МЕЖДУ ПОВЕРКАМИ

Первичная поверка при вводе в эксплуатацию

Тип средств измерений утвержден приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от **23 августа 2013 г. № 968**

Описание типа средств измерений является обязательным приложением к настоящему свидетельству.

Заместитель Руководителя
Федерального агентства

Ф.В.Булыгин



"....." 2013 г.

Серия СИ

№ **011543**

