

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

2.2.10 – Метрология и метрологическое обеспечение

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

Менделеево, 2023 г.

Работа выполнена в Федеральном государственном унитарном предприятии «Всероссийский научно-исследовательский институт физико-технических и радиотехнических измерений» (ФГУП «ВНИИФТРИ»)

Научный

консультант: **Щипунов Андрей Николаевич**, доктор технических наук
Первый заместитель генерального директора – заместитель по научной работе
Федерального государственного унитарного предприятия «Всероссийский
научно-исследовательский институт физико-технических и радиотехнических
измерений», Московская область, г. Солнечногорск, р.п. Менделеево

Официальные

оппоненты: **Зайцев Николай Конкордиевич**, доктор химических наук, профессор
Генеральный директор ООО «Эконикс-Эксперт», г. Москва

Собина Егор Павлович, доктор технических наук

Директор Уральского научно-исследовательского института метрологии -
филиала Федерального государственного унитарного предприятия
«Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д. И.
Менделеева», г. Екатеринбург

Левин Александр Давидович, доктор технических наук

Ведущий научный сотрудник Федерального государственного бюджетного
учреждения «Всероссийский научно-исследовательский институт оптико-
физических измерений», г. Москва

Ведущая

организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение «Всероссийский научно-
исследовательский институт метрологической службы», г. Москва

Защита состоится _____ 2023 года в _____ часов на заседании
диссертационного совета 32.1.004.01 в ФГУП «ВНИИФТРИ» по адресу: 141570, Московская
область, г. Солнечногорск, р.п. Менделеево.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГУП «ВНИИФТРИ»
(www.vniiftri.ru).

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью, просим направлять по
адресу: 141570, Московская область, г. Солнечногорск, р.п. Менделеево,
ФГУП «ВНИИФТРИ», Ученому секретарю диссертационного совета 32.1.004.01.

Автореферат диссертации разослан «__» _____ 2023 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета 32.1.004.01,
кандидат физико-математических наук

М. В. Балаханов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. 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, 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. 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 % ($\Delta\text{pH}=\pm 0,07$) 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 % ($\Delta\text{pH}=\pm 0,20$), 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 сильнокислотную 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 сильнокислотной области;

- совершенствованием методов и средств передачи значений водородного показателя в сильнокислотной 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 О.В. Карпова, Е.Е. Сейку, В.Д. Кутового и других известных ученых, однако в этих работах методы измерения рН в сильнокислотной области и методы повышения точности измерительных электродов не рассматривались.

Методы измерения рН в сильнокислотной области, а также выбор и исследование метрологических характеристик измерительных электродов изложены в работах зарубежных авторов С. Зеренсена, Г. Харнеда, Д. Химмиля и других известных ученых, однако вопросы создания эталонных средств воспроизведения и передачи величины рН в сильнокислотной 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 сильнокислых 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 неопределенностью 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.

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 рН-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 рН =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 рН-метрии, включая методику поверки рН метров и Государственную поверочную схему рН.

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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность и важность темы диссертации, сформулированы цель исследования, научная новизна и практическая значимость.

В первой главе представлен подробный анализ литературных данных, отражающих современное состояние проблем и решаемых вопросов метрологического обеспечения в области рН-метрии. Представлено подробное описание методов измерений водородного показателя, на основании которых выбран наиболее точный, на сегодняшний день, основанный на измерении электродвижущей силы электродной системы «Хлорсеребряный электрод – водородный электрод» в электрохимической ячейке Харнеда (далее – ЭЯ). Представлены области применения измерений рН в жидких средах, показана необходимость и важность этих измерений практически во всех отраслях промышленности, науки и техники. Подробно описано метрологическое обеспечение измерений водородного показателя, приведены типы используемых эталонов и государственная поверочная схема для СИ рН. 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.

Во второй главе представлены результаты исследований метрологических характеристик Государственного первичного эталона показателя рН активности ионов водорода. Описан принцип работы, подготовки прецизионного оборудования и измерительных электродов, входящих в состав ГЭТ 54-2011. Приведены результаты экспериментов по подтверждению метрологической стабильности эталонных буферных растворов рН и уточнены 8 значений буферных растворов (рН=1,679; 3,557; 4,005; 6,864; 7,000; 9,180; 10,012; 12,454).

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 рН рассчитывалась с помощью программы «GUM Workbench Pro» версии 2.4.1.406.

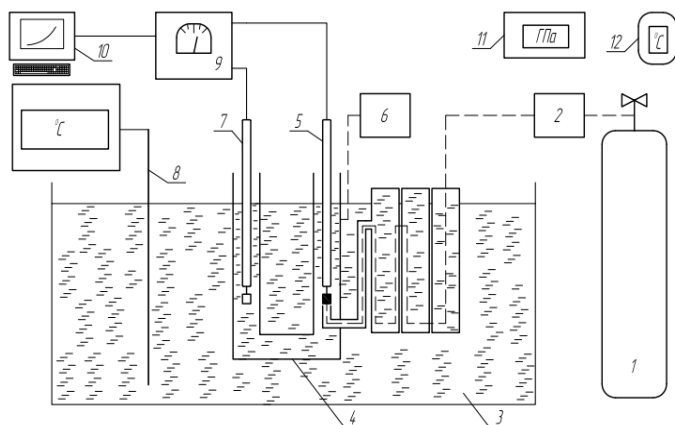
Эксперименты проводились на установке, схема которой представлена на рисунке 1.

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 $\pm 0,000001$ г) высокочистого хлорида натрия для обеспечения работы хлорсеребряного электрода. В экспериментах используется три значения с концентрациями $m_{\text{Cl}} = 0,005, 0,010, \text{ и } 0,015$ моль/кг соответственно.

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.



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 1 - Принципиальная схема Государственного первичного эталона рН

После заполнения ячейка помещается в термостат и надежно фиксируется.

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.

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.

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

$$pa_i = \frac{[E_i - E^0 + 0,5 \log (101325/p_{\text{H}_2})]F}{RT \ln(10)} + \log \left(\frac{m_{\text{Cl}}}{m^0} \right) \quad (2)$$

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:

$$E^0 = E_i + \frac{RT \ln(10)}{F} \left(2 \log(m_{HCl} \gamma_{HCl}) + 0.5 \log \left(\frac{101325}{p_{H_2}} \right) \right) \quad (4)$$

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 5:

$$pH(S) = pa^0 + \log(\gamma_{Cl}^0) \quad (5)$$

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

$$-\log \gamma_{Cl}^0 = -\frac{A \left(\frac{I}{m^0} \right)^{1/2}}{1 + 1,5 \left(\frac{I}{m^0} \right)^{1/2}} \quad (6)$$

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

$$I = 1/2 \sum_{i=1}^N m_i z_i^2 \quad (7)$$

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

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~7,000.

Результаты определения стандартного потенциала хлорсеребряных электродов № 3, 4, 5 представлены в таблице 1. Для каждого электрода измерения проводилось 3 раза.

Таблица 1 - Эксперименты по определению потенциалов хлорсеребряных электродов ($T=25$ °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 |

Значения потенциалов находятся на уровне $\sim 0,222$ В, что является приемлемым для использования хлорсеребряных электродов в дальнейших экспериментах.

Результаты полученных экспериментов по проверке однородности буферного раствора и определению функции кислотности представлены в таблице 2.

Таблица 2 - Результаты проверки однородности буферного раствора

| № бутылки | Значение pH^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 |

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

Следующим этапом работы была оценка стабильности приготовленных буферных растворов. Было проведено 4 последовательных эксперимента с интервалом в 1 месяц, данные экспериментов приведены в таблице 3, на примере фосфатного буферного раствора.

Таблица 3 - Результаты проверки стабильности буферного раствора при $T=25^\circ\text{C}$

| Время после приготовления, д | № бутылки | Значение pH^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 pH, измеренного сразу после приготовления буферного раствора, обнаружено не было ($\Delta pH \leq \pm 0,0003$).

По указанной выше методике были приготовлены партии буферных растворов в диапазоне pH от 1,6 до 10,0 и проведены эксперименты в аналогичных условиях (таблица 4).

Таблица 4 - Результаты экспериментов по исследованию метрологических характеристик буферных растворов pH при $T = 25^\circ\text{C}$

| Наименование эталона | Ср. значение ЭДС в ячейках, В | | | pH _{эсп.} | | | pH _{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 и 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 pH находится в допустимых пределах согласно ГПС pH, что говорит о хорошей временной метрологической стабильности всех приготовленных буферных растворов pH.

Было установлено, что ГПЭ рН обеспечивает воспроизведение показателя рН активности ионов водорода в водных растворах с расширенной стандартной неопределенностью измерений рН, не превышающей 0,0040, при коэффициенте охвата $k = 2$ и температуре $T = 25$ °С.

Все полученные экспериментальные данные были использованы в работах при пересмотре документов в области рН-метрии.

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.

В первой редакции проекта новой рекомендации 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. Поэтому для устранения путаницы в значениях практической шкалы в Российской Федерации, было принято решение сначала закрепить первичную шкалу в ГОСТ 8.134-2014, с экспериментальным подтверждением представленных значений (таблица 5, значения рН 3,557, 4,005, 6,865, 7,413, 9,180, 10,012 при $T = 25$ °С).

Таблица 5 - Значения рН эталонных буферных растворов для первичного метода измерения рН

| Температура, °С | Калий тетраоксалаат (0,05 моль/кг) | Калий гидроаргаат (насыщ. при 25 °С) | Калий дигидроцитрат (0,1 моль/кг) | Калий гидрофталат (0,05 моль/кг) | Натрий моногидрофосфат (0,025 моль/кг) + калий дигидрофосфат (0,025 моль/кг) | Натрий моногидрофосфат (0,03043 моль/кг) + калий дигидрофосфат (0,008695 моль/кг) | Натрий тетраборат (0,01 моль/кг) | Натрий гидрокарбонат (0,025 моль/кг) + натрий карбонат (0,025 моль/кг) | Кальция гидроксид (насыщ. при 20 °С) |
|-----------------|---------------------------------------|---|--------------------------------------|-------------------------------------|---|--|-------------------------------------|---|---|
| 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 | - | - |

В документе исключены значения рН при температурах выше 50 °С, 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 «2 CD», и одобрен подкомитетом МОЗМ «ТС 17/SC 3 рН-metry».

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 рНох ver. 1.0 (см. рисунок 2) для автоматической регистрации данных, которое способно записывать до 5000 точек в секунду. Программа разработана на языке программирования Java 8.0.

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. Заданная пользователем конфигурация измерений отображается на экране в режиме реального времени (см. рисунок 2). Полученные результаты выводятся на экран в виде зависимости функции кислотности от концентрации хлорид-иона, что позволяет рассчитать значение водородного показателя.

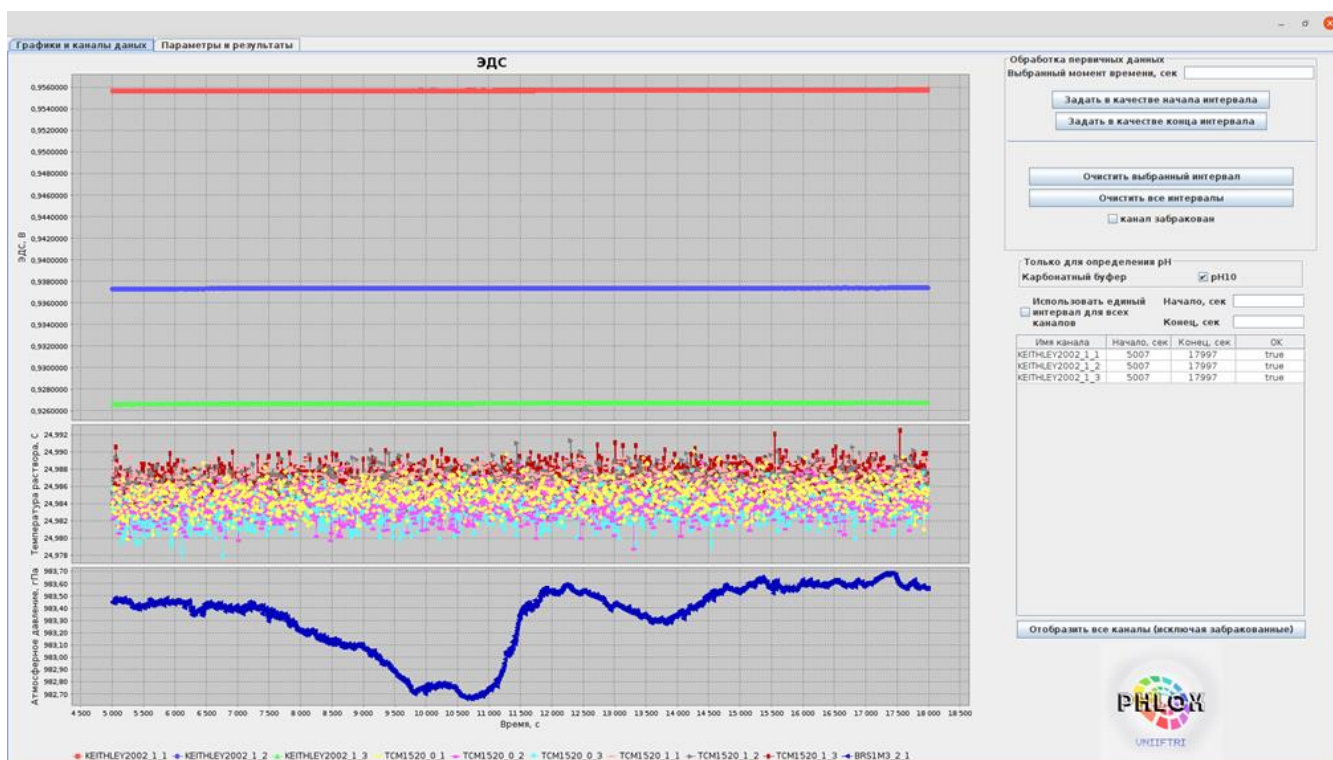


Рисунок 2 – Регистрация значений ЭДС, температуры и давления программой rNlox 1.0

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

В третьей главе рассматривается усовершенствованная технология 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.

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

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.

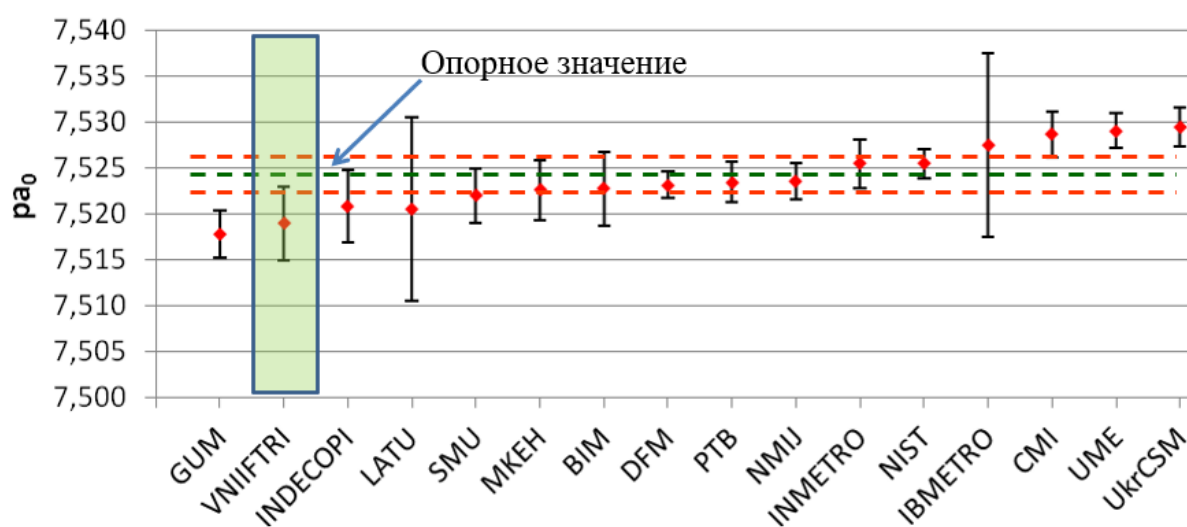


Рисунок 3 - Результаты определения функции кислотности (p_{a0}) при температуре $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$, сличение ССQM-K99

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 $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 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 рН 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.

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 рисунке 4.

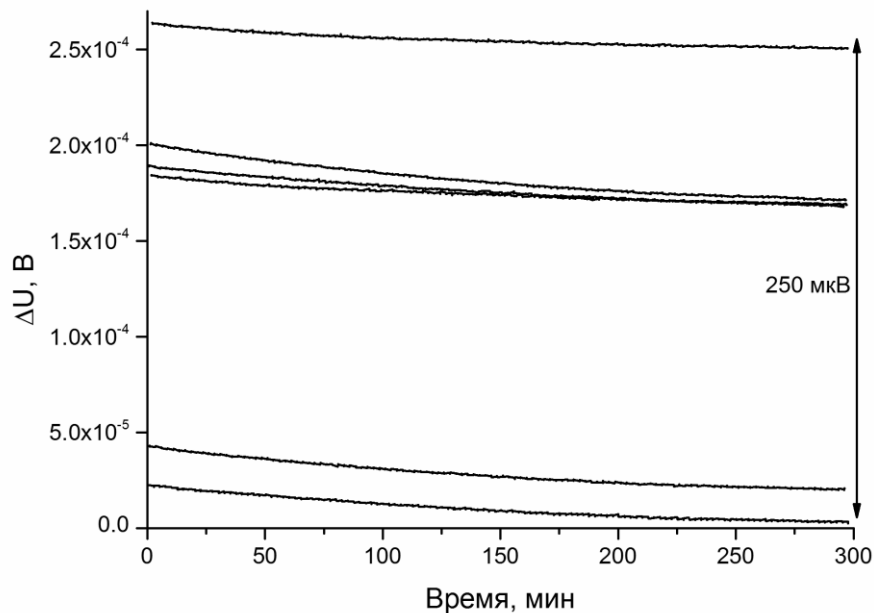


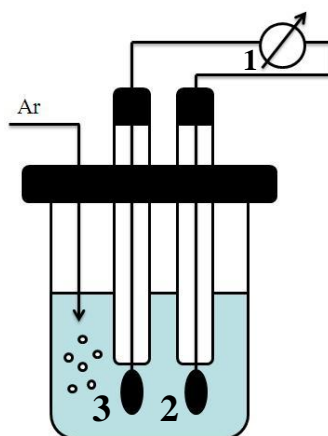
Рисунок 4 - Зависимость разности потенциалов хлорсеребряных электродов от времени (0,01 моль/кг раствор NaCl, T=25 °C)

Как видно из представленных данных, наибольшая разность потенциалов между электродами составляет 250 мкВ, что не допустимо. На основании анализа научных публикаций, это значение должно находиться в диапазоне от 30 до 100 мкВ. 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. На первом этапе была использована методика изготовления хлорсеребряных электродов предложенная в ГОСТ 8.134-2014 «ГСИ. Метод измерений рН на основе ячеек Харнеда». 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.

Для изготовления новых хлорсеребряных электродов за основу была взята методика, предложенная известным американским ученым Гилбертом Ньютоном Льюисом. 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.

Сначала синтезируется окись серебра с последующим процессом ее «состаривания» в течение 4-5 недель. Согласно методике для изготовления пасты оксида серебра (Ag_2O) растворяют 338 г азотнокислого серебра (AgNO_3) в 3 л деионизированной воды (H_2O) и 80 г гидроксида 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.

Далее полученная паста шпателем наносится на заготовку электрода. Для нанесения пасты используется «намазной» метод, как относительно простой и хорошо зарекомендовавший себя. 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. После электроды помещаются в муфельную печь, где окись серебра восстанавливается до металла термическим разложением при температуре $T=450$ °С на протяжении 15 минут. 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 5.



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

Рисунок 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. Электроды, потенциалы которых отличаются больше, чем на 30 мкВ, отбраковываются.

На рисунке 6 приведены суммарные результаты экспериментов по определению массы слоя и времени обжига электродов.

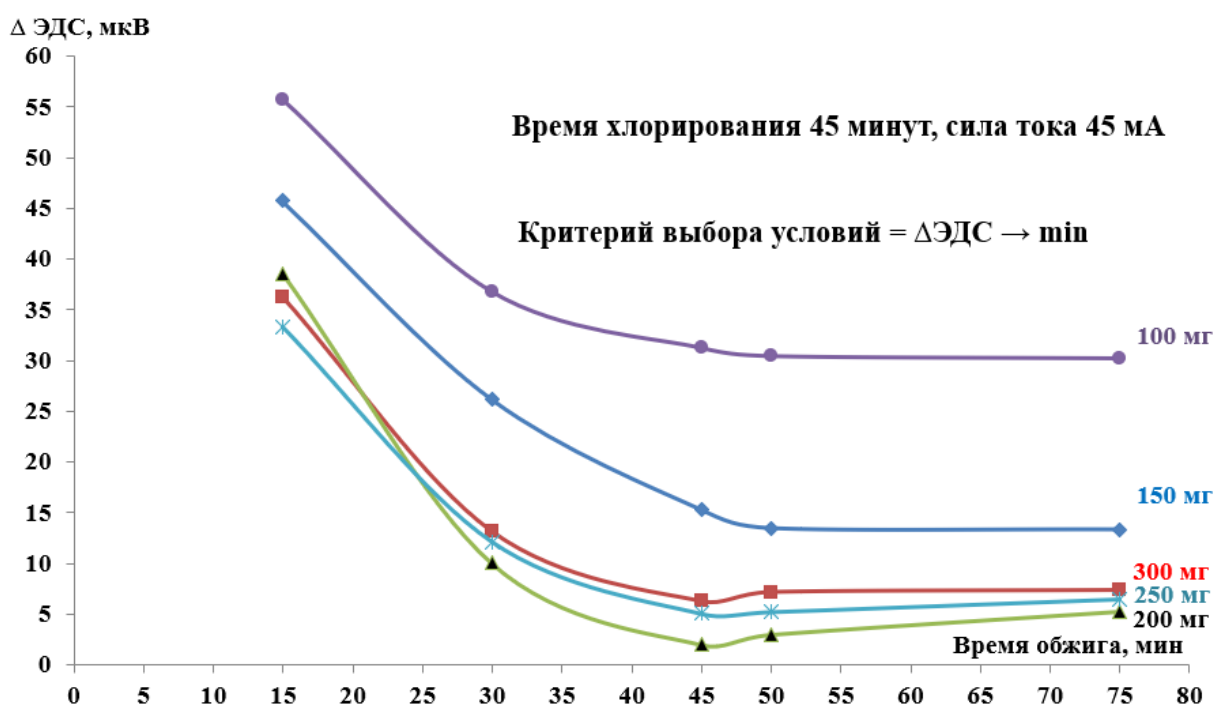


Рисунок 6 - Зависимость разности потенциалов хлорсеребряных электродов от времени обжига и массы слоя

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 7.

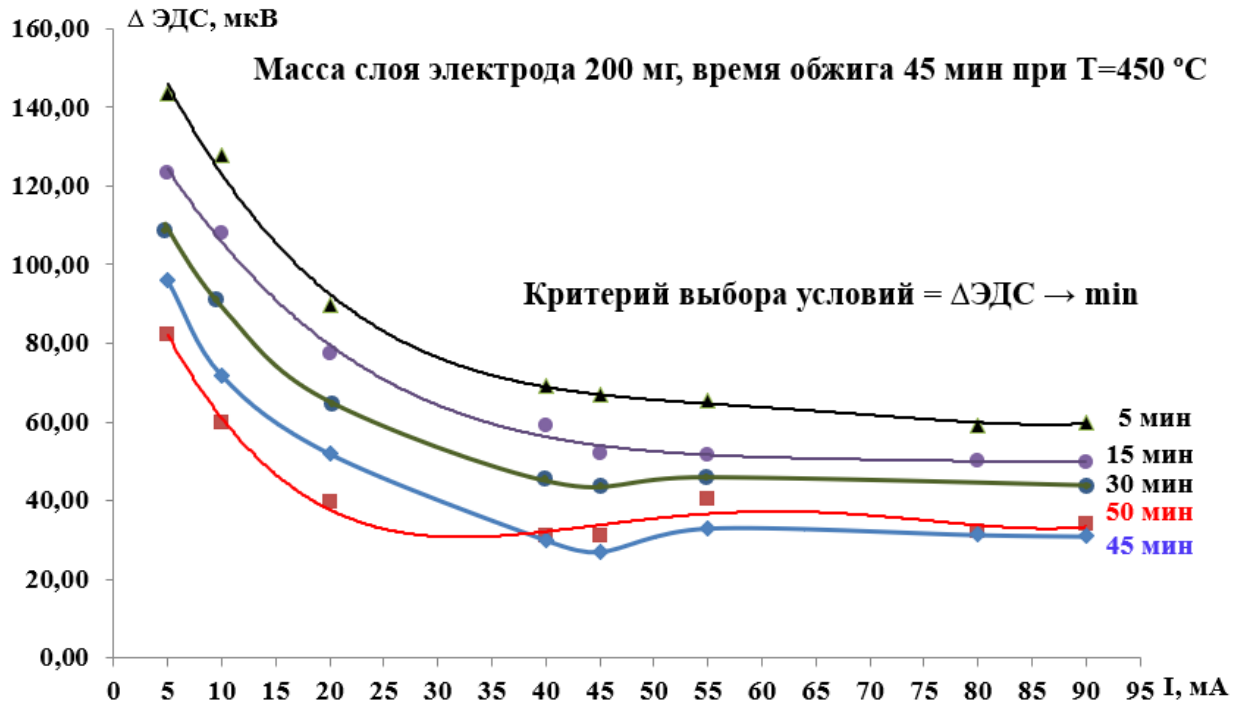


Рисунок 7 - Зависимость разности потенциалов хлорсеребряных электродов от времени хлорирования и силы тока

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

На рисунке 8 приведено сравнение метрологических характеристик хлорсеребряных электродов, изготовленных по методике, представленной в ГОСТ 8.134-2014 (электроды 1÷5) и усовершенствованной методике (электроды 6÷10).

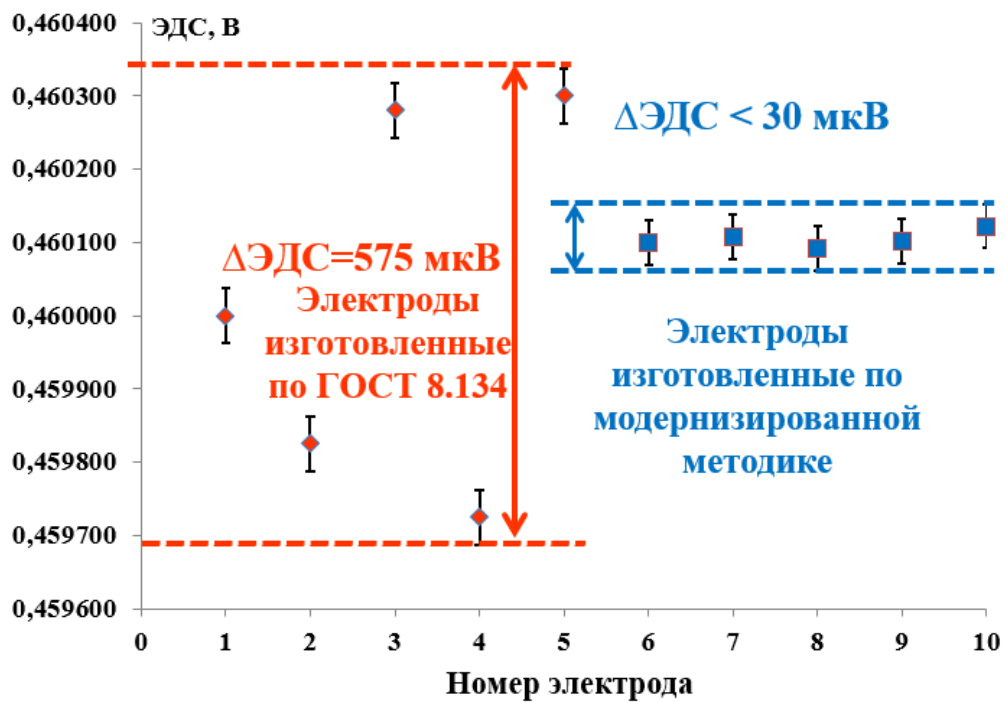
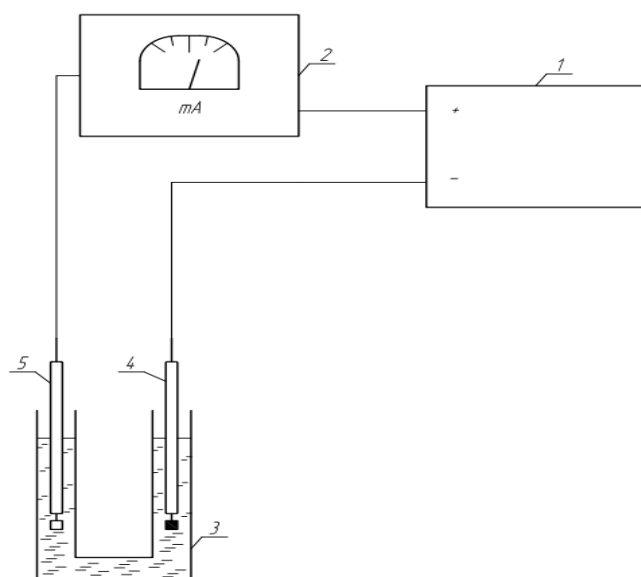


Рисунок 8 – Сравнение методик изготовления хлорсеребряных электродов

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 состояния в 15 раз и снизить неопределенность измерений рН по типу В на 16 %. Заключительным этапом работы стала положительная апробация изготовленных хлорсеребряных электродов в международных ключевых сличениях АРМР.QM-K91.

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. 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. Эксперименты проводили на установке, представленной на рисунке 9.



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

Рисунок 9 – Схема установки для нанесения платиновой черни.

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. Время платинирования измеряется по таймеру с погрешностью в 5 мс. Для сравнения полученной разности потенциалов ΔE_{P10} были проведены эксперименты на платинированных электродах, результаты которых представлены в таблице 6. Все эксперименты проводили в одинаковых условиях, при температуре $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$, с использованием одних и тех же электродов.

Таблица 6 - 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 (Δ 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 |

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 10), что соответствует массе нанесенной платиновой черни 0,030400 г.

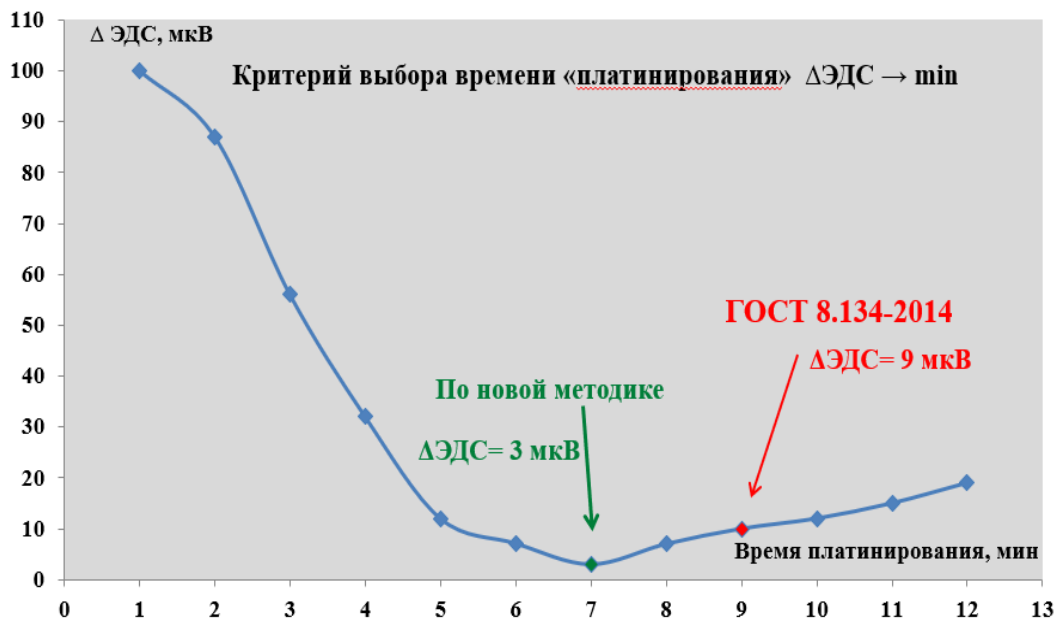


Рисунок 10 – Результаты экспериментов по определению минимальной разности потенциалов между измерительными электродами в зависимости от длительности нанесения платиновой черни при $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

На основании этого, с учетом поправки на неоднородность слоя наносимой черни, было сделано заключение, что необходимое время платинирования водородного электрода снизилось по сравнению с методикой, представленной в ГОСТ 8.134-2014, в 1,2 раза и составило 7 минут.

Качество покрытия электродов платиновой чернью зависит от используемого источника постоянного тока. На рисунке 11 представлены результаты экспериментов по исследованию метрологических характеристик водородных электродов в зависимости от типов используемых источников постоянного тока.

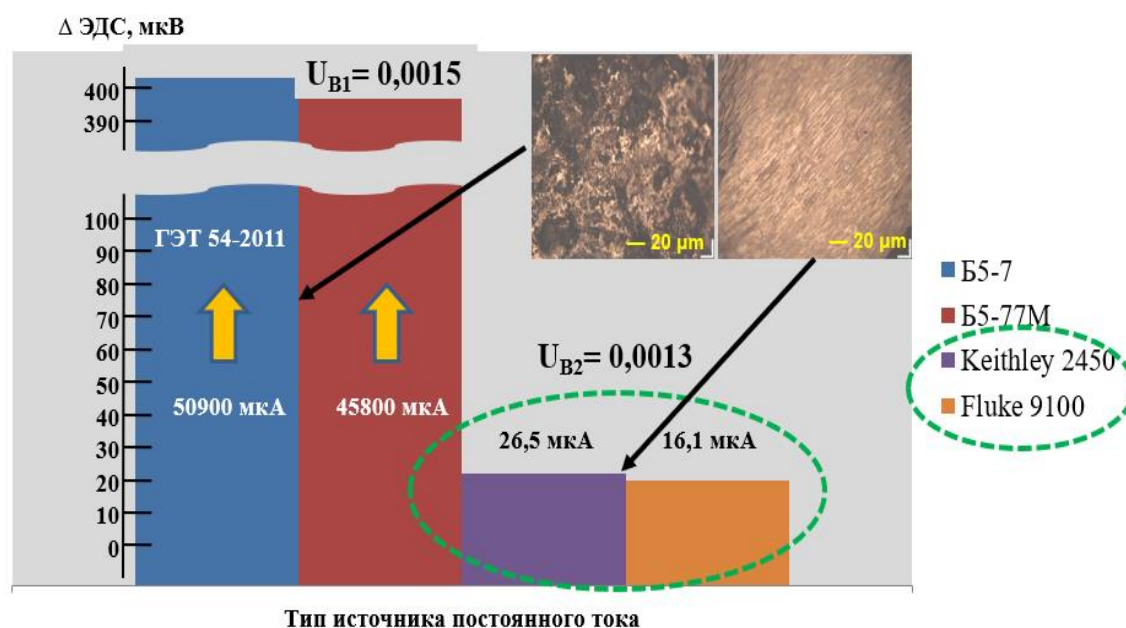


Рисунок 11 – Результаты экспериментов по определению минимальной разности потенциалов между измерительными электродами в зависимости от типа используемого источника тока при нанесении платиновой черни. T = 25 °С.

Как видно из представленных данных, использование источников с более низким значением погрешности силы тока (26,5 и 16,1 мкА) способствует снижению разности ΔЭДС, за счет более равномерного покрытия платиновой чернью поверхности электрода, что приводит к уменьшению неопределенности по типу В.

Подводя итог, следует сказать, что совершенствование метода изготовления водородных электродов позволило снизить стандартную неопределенность измерений рН по типу В на 13 %, за счет стабилизации потенциала водородного электрода, что привело к уменьшению составляющей неопределенности, обусловленной определением разности потенциалов.

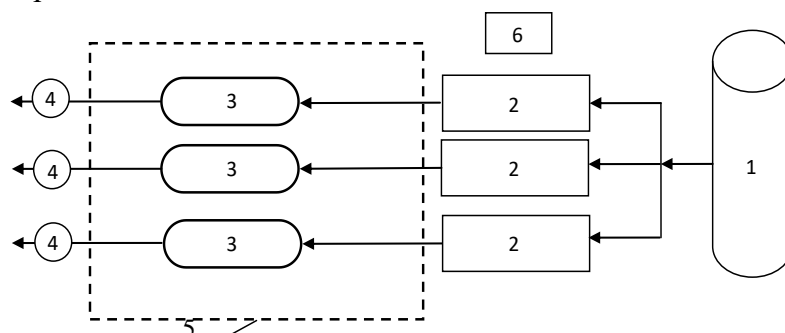
За время эксплуатации Государственного первичного эталона рН были зафиксированы случаи выхода метрологических характеристик за установленные границы, также были отмечены моменты долговременного выхода электродной системы «Pt-ХЭ» на стационарное состояние и «уноса» анализируемой пробы из измерительной 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, 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.

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

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 (см. рисунок 12). Диапазон дозирования водорода находится в пределах от 0,16 до 60 мл/мин.



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

Рисунок 12 - 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 13.

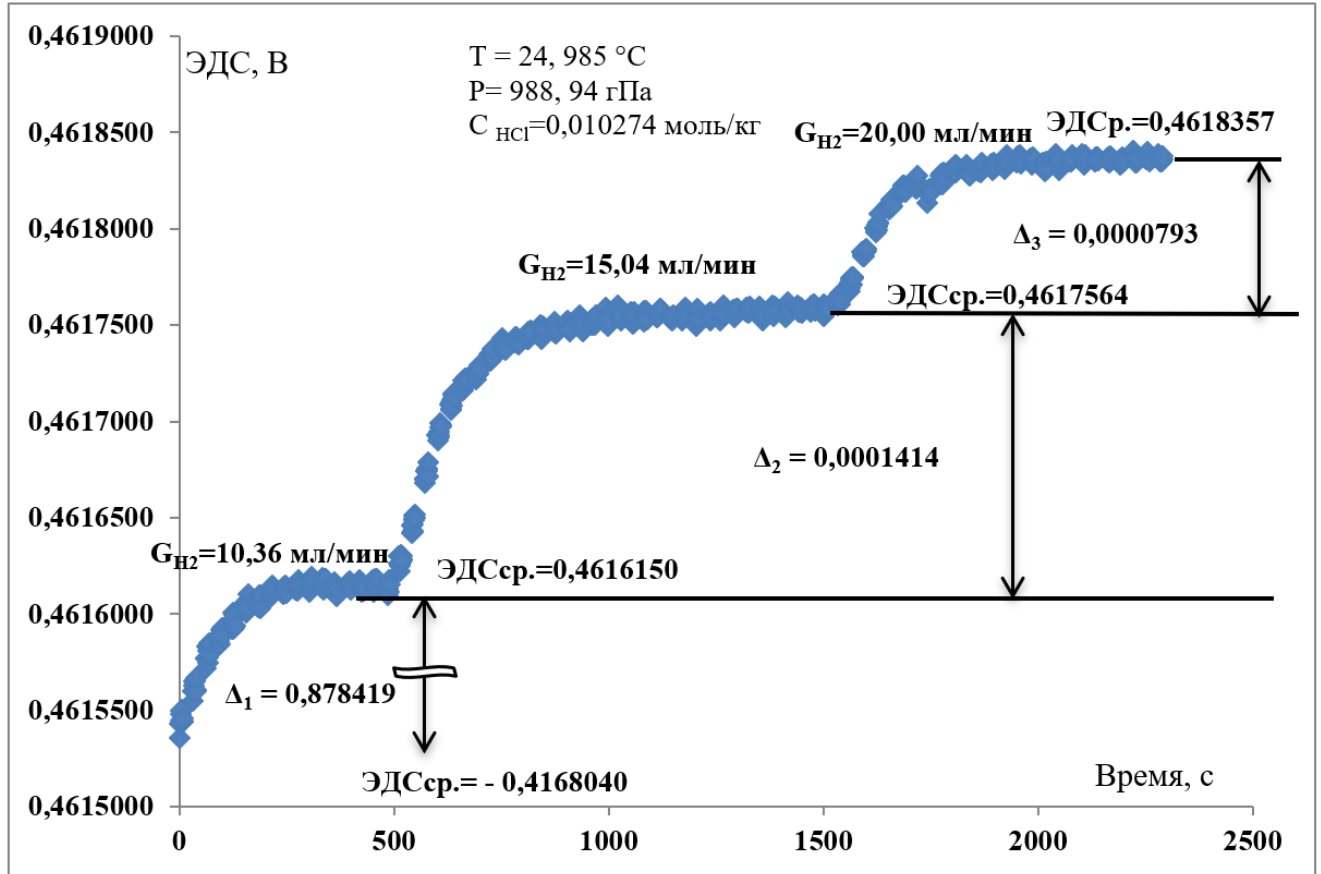


Рисунок 13 - Результаты экспериментов по определению эффективности насыщения водородного электрода

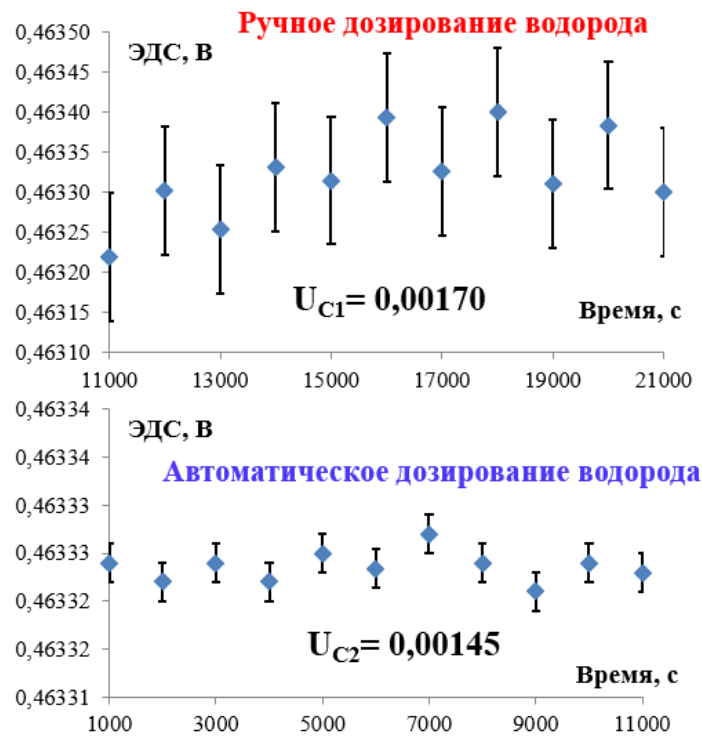
Как видно из представленных данных, при увеличении потока водорода, значение ЭДС возрастает, причем, резкий рост ЭДС наблюдается в начале эксперимента, при потоке водорода 10,36 мл/мин. На этом участке прирост ЭДС максимальный и составляет $\Delta = 0,878419$ В. При увеличении потока водорода до 15,04 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 подтверждения воспроизводимости полученных значений были проведены эксперименты в аналогичных условиях, результаты которых представлены на рисунке 14.



Рисунок 14 – 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 15 представлены результаты экспериментов в ручном и автоматическом режиме дозирования водорода.



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

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

Рисунок 15 – 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 рН на 15 %.

В четвертой главе рассматривается влияния чистоты химических веществ на метрологические характеристики эталонных буферных растворов.

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.

Несмотря на то, что неопределённость измерений, связанная с чистыми веществами, вносит существенный вклад в суммарную неопределённость измерений, условия их выбора и способы оценки их соответствия для разнообразных метрологических работ в нормативных документах в области обеспечения единства измерений до сих пор не установлены.

Актуальность работ по очистке веществ подтверждают исследования, проведенные в научных институтах США и Германии.

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». Если говорить про измерения водородного показателя, то первоочередной интерес представляют собой методы очистки таких веществ как кальций гидроксид, натрий тетраборат, натрий фосфорнокислый двузамещенный, калий фосфорнокислый однозамещенный, калий тетраоксалат, калий гидротартрат, натрий углекислый кислый, которые являются основными веществами при изготовлении буферных растворов рН. Буферные растворы рН (эталонные сравнения) получают двумя методами: очисткой химических веществ или синтезом химических веществ с последующей доочисткой, если это необходимо.

Для изготовления буферных растворов рН (эталонных 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.

После создания эталонных сравнения, в рамках настоящей работы, проводилась оценка чистоты полученных эталонных сравнения на масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой ICP-MS. С использованием масс-спектрометра «Plasma_Quant» были проанализированы исходные вещества после синтеза и после очистки эталонных сравнения. Полученные данные представлены в таблице 7.

Таблица 7 - Содержание примесей в образцах до (верхнее значение) и после перекристаллизации (нижнее значение). Все значения приводятся в ррб.

| Образец → | Калий тетраоксалат (ЭСКТ), ррб | Калий гидроартрат (ЭСКТ), ррб | Калий дигидрофосфат (ЭСКФ), ррб | Натрий моногидрофосфат (ЭНФ), ррб | Натрий тетраборат (ЭНТ), ррб | Натрий гидрокарбонат (ЭНУ), 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.

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 16 и 17.

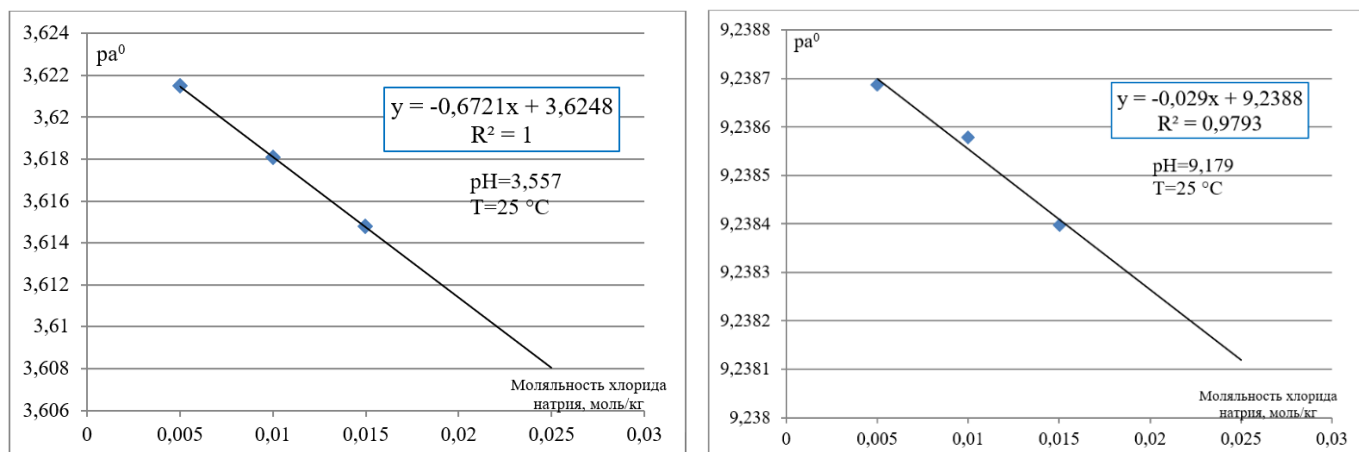


Рисунок 16 - Измерение функции кислотности и водородного показателя калия гидротартрата (ЭСКГ) и натрия тетрабората (ЭСНТ)

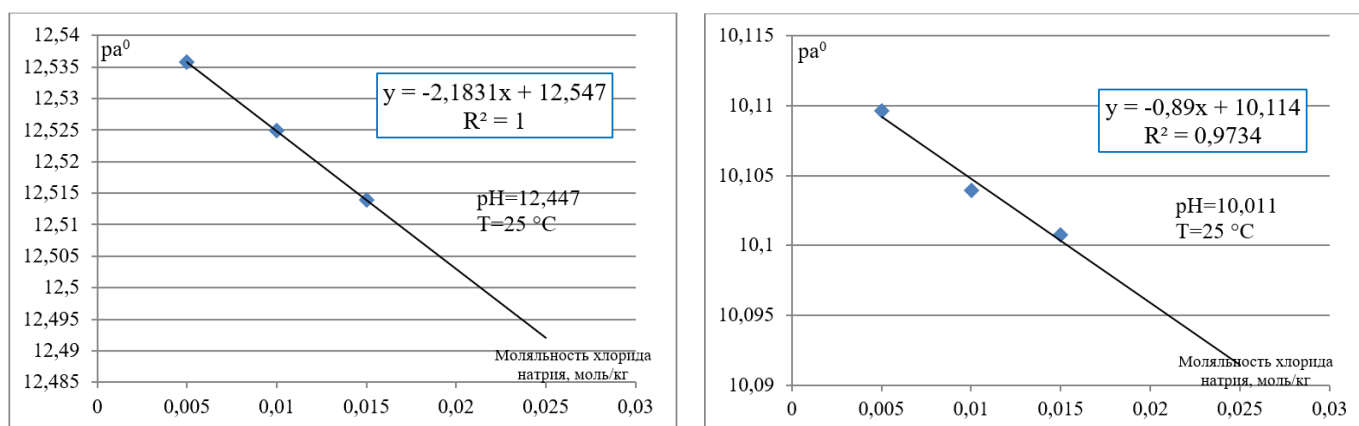


Рисунок 17 - Измерение функции кислотности и водородного показателя гидроокиси кальция (ЭСКО) и натрия углекислого кислого (ЭСНУ)

При сравнении полученных результатов с ГОСТ 8.134-2014 становится очевидным, что полученные значения совпадают в пределах неопределенности ГПЭ рН, 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 двузамещенного был приготовлен буферный раствор с нестандартным значением рН=7,000 и проведено определение водородного показателя на Государственном первичном эталоне рН.

На рисунке 18 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).

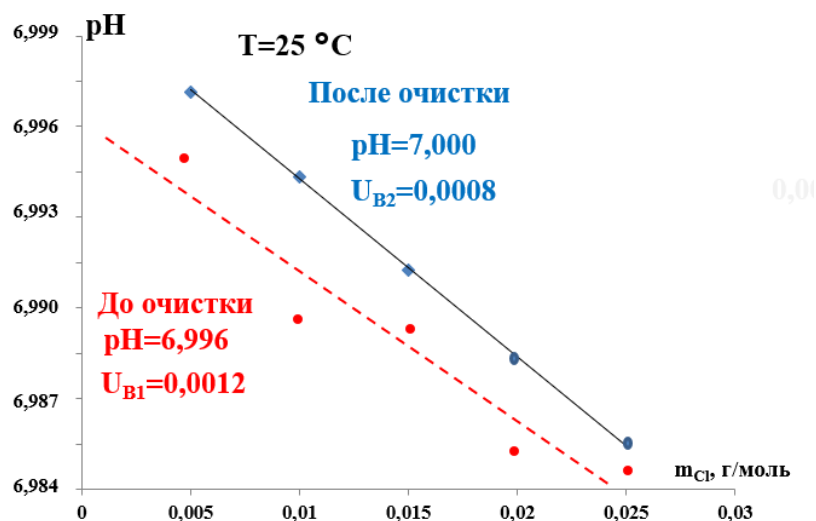


Рисунок 18 - Определение водородного показателя буферного раствора pH=7,00

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 %.

В дальнейшем были проведены работы по разработке технологии создания буферного раствора и стандарт-титра со значением pH=7,00–рабочего эталона pH 2-го разряда, который является одним из самых востребованных из нестандартных растворов при поверке и калибровке средств измерений pH. Результаты экспериментов проверки однородности образцов буферного раствора со значением pH =7,00 представлены в таблице 8.

Таблица 8 – Результаты проверки однородности буферного раствора со значением pH =7,00.

| Требования ТД | Результаты измерений ($T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$) | | | Требование ГПС pH |
|---|---|-------------|-------------|-------------------|
| | Образец 1 | Образец 2 | Образец 3 | |
| Значение pH = 7,00 | 7,004 | 7,002 | 7,003 | - |
| Пределы допускаемой абсолютной погрешности воспроизведения pH | $\pm 0,007$ | $\pm 0,007$ | $\pm 0,007$ | $\pm 0,010$ |

Значения допускаемой абсолютной погрешности pH для трех образцов соответствует требованиям, предъявляемым к рабочим эталонам pH 2-го разряда, в соответствии с поверочной схемой для средств измерений pH. Созданный рабочий эталон pH со значением 7,00 был внесен в Государственный реестр средств измерений и успешно выпускается во ФГУП «ВНИИФТРИ» в настоящее время. Для подтверждения точности разработанного рабочего эталона pH со значением pH =7,00, в рамках КОOMET были проведены пилотные сличения под регистрационным номером 655/RU/15. Результаты сличений положительные.

В пятой главе рассматривается определение водородного показателя в сильнокислотной области. В рамках настоящей работы проводилось исследование возможности создания мер кислотности pH, воспроизводящих значение pH в диапазоне от 0,01 до 1,2 при температуре $T=36,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ пределом допускаемой абсолютной погрешности $\pm 0,05$. Меры были приготовлены из очищенной соляной кислоты с концентрацией 36,5 %_{масс.} Растворение кислоты проводилось в

деионизированной воде с предварительно удаленным углекислым газом. Полученные растворы хранились в пластмассовых флаконах, с герметичной крышкой с защитным кольцом.

Процедура измерений pH в сильнокислотной области состоит 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.

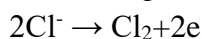
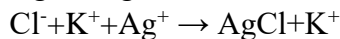
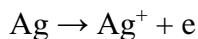
Для точного определения концентрации соляной кислоты был выбран метод кулонометрического титрования, идея которого заключается в том, что определяемое вещество, непосредственно участвующее в электрохимической реакции, реагирует с электрогенерированным кулонометрическим титрантом, образующимся в результате 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).

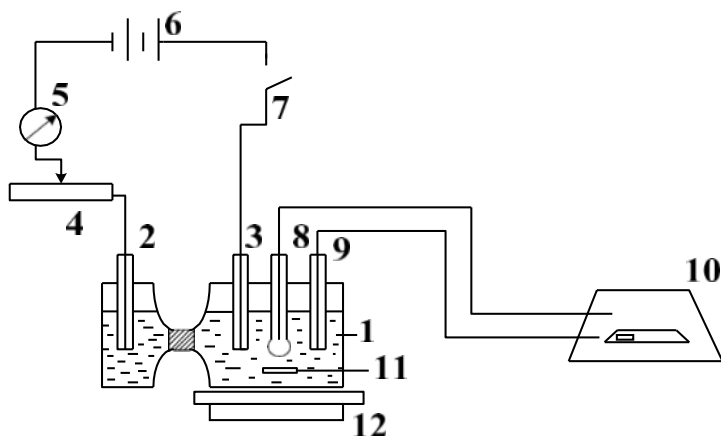
Суммарно электрохимические реакции проходят следующим образом:

Анод:



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 рН.

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. Схема экспериментальной установки приведена на рисунке 19.



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 19 – 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 см^2 в катодной камере, и серебряного электрода площадью 30 см^2 – 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.

Согласно определению водородного показателя рН:

$$pH = -\lg a_{H^+} \quad (8)$$

где a_{H^+} – активность ионов водорода H^+ в исследуемом растворе. Связь между активностью и концентрацией вещества в растворе выражается формулой:

$$a_{H^+} = \gamma \cdot m(B) \quad (9)$$

где $m(B)$ – концентрация ионов водорода, γ – коэффициент активности.

Масса соляной кислоты определяется по объединенному закону Фарадея:

$$M = \frac{Q A}{z F} \quad (10)$$

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:

$$Q = I \cdot t \quad (11)$$

где t – время, с.

При известной массе M , определяется концентрация ионов водорода $m(B)$, моль/л в водном растворе по формуле:

$$m(B) = \frac{M}{A \cdot (M_{np} - M)} \quad (12)$$

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:

$$Q = I_0 \cdot \Delta T_0 + I_1 \cdot \Delta T_1 \quad (13)$$

Затем, Q подставляется в формулу (10), рассчитывается масса вещества и концентрация ионов водорода $m(B)$ по формуле (12). После этого определяется активность ионов водорода по формуле (9), в которой используется значение коэффициента активности соляной кислоты для заданной концентрации (при $T = 25$ °С). рН меры кислотности определяется по уравнению (8).

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 пропуске аргона измеряется значение водородного показателя рН₁.

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 рН₂, 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 рН = f(τ). 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».

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 9, в качестве примера, приведены исходные расчетные данные по вышеприведенной методике. На рисунке 20 наглядно показан типичный ход кривой титрования с двумя основными участками титрования при двух различных значениях токовой нагрузки.

Таблица 9 - 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 |

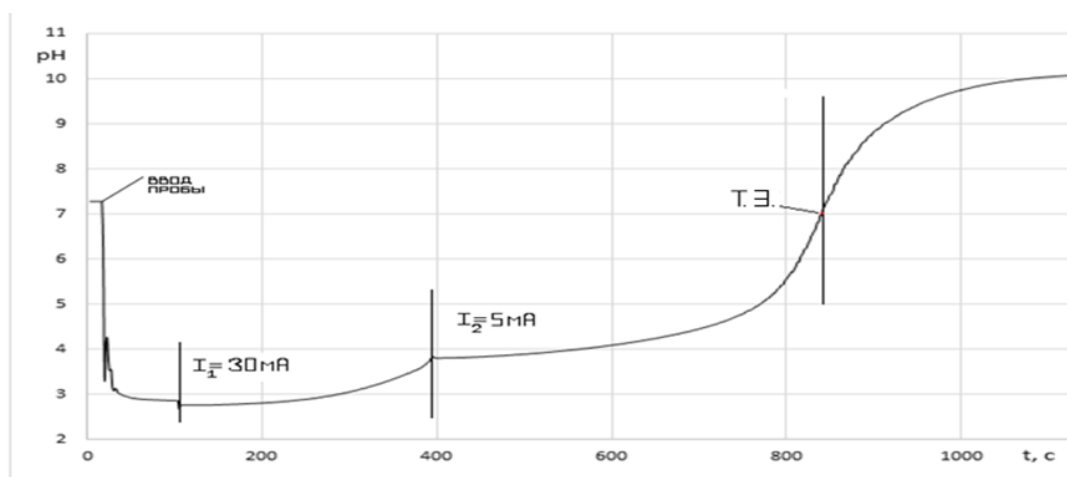


Рисунок 20 - Вид кривой титрования $pH=f(t)$ меры кислотности

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^+ . 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.

С использованием кулонометрического титрования была проведена большая серия экспериментов. Каждая серия состояла из 5 экспериментов на каждое значение меры

кислотности. В сводной таблице 10 представлены результаты всех экспериментов по определению рН мер кислотности со значениями (0,01; 0,1; 0,260; 0,528; 1,00; 1,20).

Таблица 10- Результаты определения рН мер кислотности

| № п/п | m(B), моль/кг | γ | 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 |
| U_a | | | | 0,0015 |
| U_b | | | | 0,0080 |
| U_c | | | | 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 |
| U_a | | | | 0,0011 |
| U_b | | | | 0,0080 |
| U_c | | | | 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 |
| U_a | | | | 0,0012 |
| U_b | | | | 0,0080 |
| U_c | | | | 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 |
| U_a | | | | 0,0012 |
| U_b | | | | 0,0080 |
| U_c | | | | 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 |
| U_a | | | | 0,0011 |
| U_b | | | | 0,0080 |
| U_c | | | | 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 |
| U_a | | | | 0,0012 |
| U_b | | | | 0,0080 |
| U_c | | | | 0,0081 |

Из полученных результатов видно, что все полученные результаты хорошо согласуются между собой. Величина неопределенности измерений pH по типу А (U_a) не превышает 0,0015. Величина неопределенности измерений pH по типу В (U_b) не превышает $\pm 0,0080$. Суммарная стандартная неопределенность измерений pH (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 pH.

Следующий этап был направлен на проверку стабильности метрологических характеристик изготовленных мер кислотности. В качестве примера, на рисунке 21 приведены результаты экспериментов для меры кислотности со значением pH=0,100.

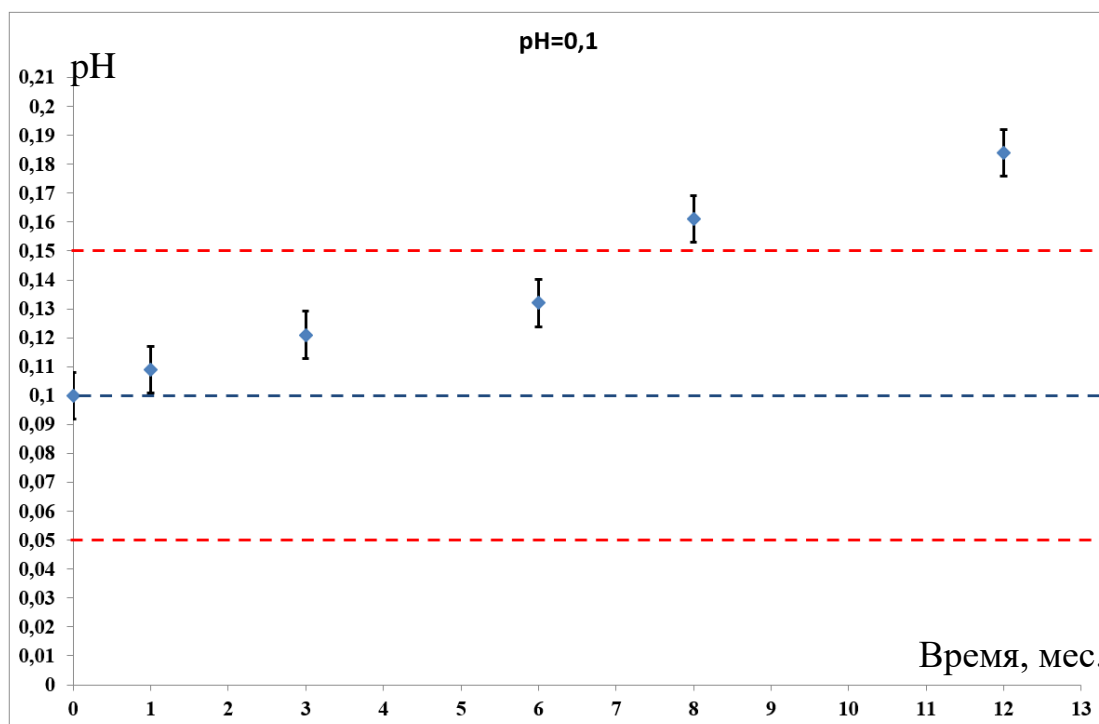


Рисунок 21 – Проверка стабильности метрологических характеристик для меры кислотности со значением pH=0,100

Метрологическая стабильность проверялась в течение 12 месяцев. В течение 6 месяцев все полученные значения pH не превышают допустимые пределы, установленные Государственной поверочной схемой для средств измерений pH. 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.

Электродная функция определяется в специально разработанной ячейке Харнеда. Результаты экспериментов представлены на рисунке 22.

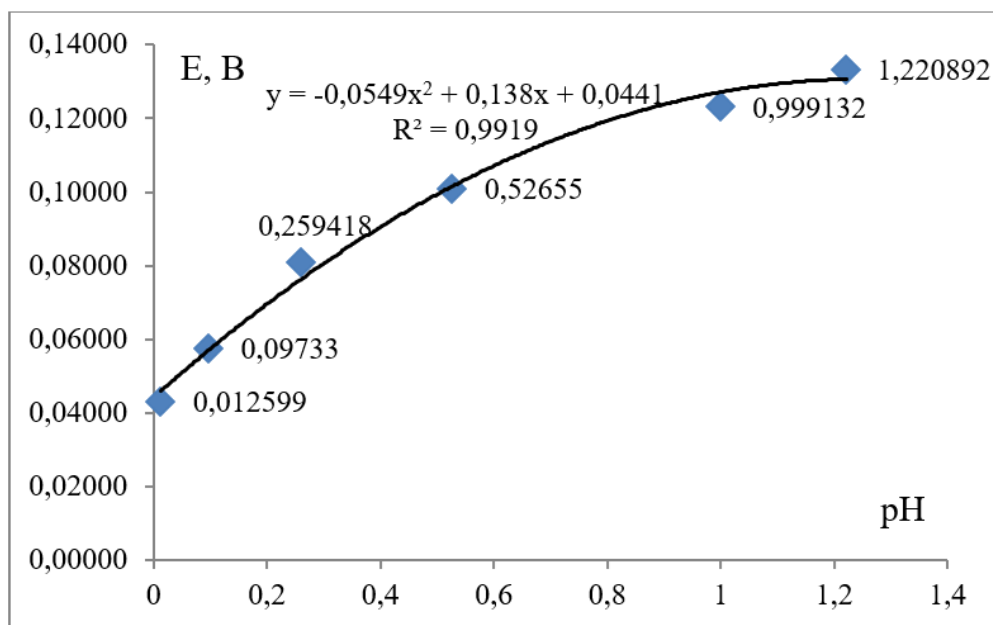


Рисунок 22 - Определение электродной функции в системе «Ag-Pt»

Как видно из графика на рисунке 22 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 $pH=0,01 \div 1,00$ коэффициент активности ионов $\gamma < 1$. Чем меньше коэффициент активности, тем больше отклонение от линейности.

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.

В главе 6 рассматриваются результаты международных сличений полученные на ГЭТ 54-2011 и работы по совершенствованию Государственного первичного эталона показателя активности рН ионов водорода в водных растворах ГЭТ 54-2011.

Совершенствование Государственного первичного эталон рН предусмотрено Стратегией обеспечения единства измерений в Российской Федерации до 2025 года. Согласно распоряжению Правительства Российской Федерации № 737-р от 19.04.2017 г. «Об утверждении стратегии обеспечения единства измерений в российской федерации до 2025 года» 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.

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.

Хронология всех проводимых работ на государственном первичном эталоне рН представлена на рисунке 23.



Рисунок 23 – 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.

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 11.

Таблица 11 - 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 24).

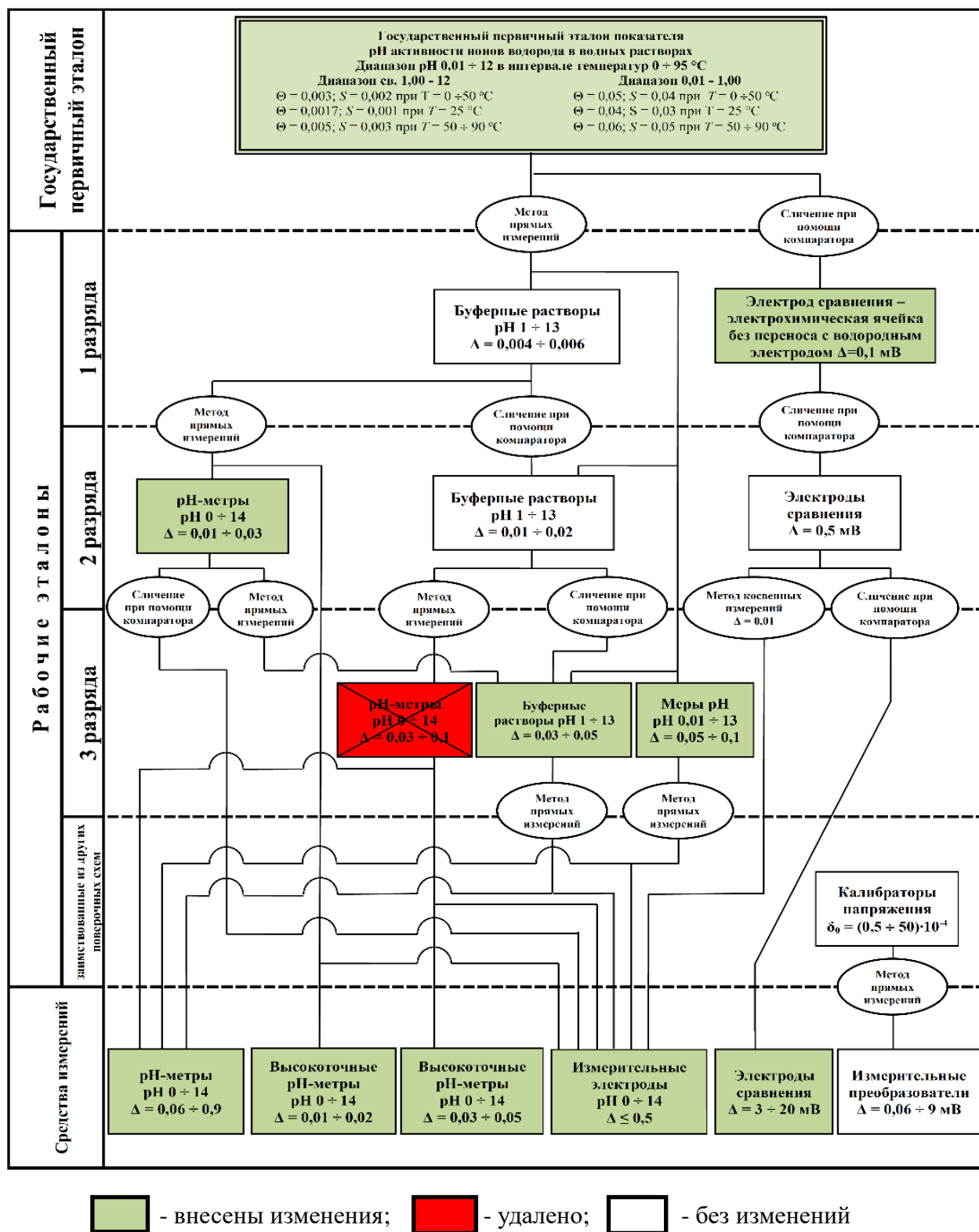


Рисунок 24 – Новая редакция Государственной поверочной схемы для средств измерений рН (действующая ГПС, утв. Приказом Росстандарта № 324 от 09.02.2022 года)

В заключении содержатся обобщающие выводы, подтверждающие научные положения выносимые на защиту.

Основные выводы и результаты работы.

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 рНюх 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 основных публикаций по теме диссертации

Статьи в журналах, рекомендованных ВАК

1. 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;

2. 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** // Measurement Standards. Reference materials. - 2018. – Vol. 14, No. 3–4. – P. 51–56 (In Russ.);

3. 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 // Measurement Standards. Reference materials. – 2018. – Vol. 14, No. 1-2. – P. 51–56 (In Russ.);

4. **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;

5. **Прокунин, С. В.** Методы измерения водородного показателя в сильнокислотной области / С. В. Прокунин // Альманах современной метрологии. - 2021. - № 1 (25). - С. 89-95;

6. **Прокунин, С. В.** Государственный первичный эталон показателя рН активности ионов водорода в водных растворах ГЭТ 54-2019 / С.В. Прокунин, А.Н. Щипунов, В.И. Добровольский, Д.А. Веньгина //Измерительная техника. - 2022. № 9. - с. 14-17.

Статьи в журналах и сборниках, индексируемых в Scopus

7. 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;
8. Bastkowski, F. Key comparison on pH of an unknown phosphate buffer / F. Bastkowski, **S. Prokunin** [et. all] // Metrologia. - 2016. - Vol. 53. - P. 08007;
9. 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;
10. Hioki, A. 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.8002-08002;
11. 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. - C. 85-89;
12. 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;
13. 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;
14. Liandi, M. Assay of potassium hydrogen phthalate (CCQM-K34.2016) / M. Liandi, **S. Prokunin** [et. all] // Metrologia. – 2019. – Vol. 56. – P. 08004;
15. **Prokunin, S.** The research of the possibility to apply the ion chromatographic 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;
16. **Prokunin, S.** Metrological support of ion-selective electrodes / S. Prokunin [et. all] // J. Phys.: Conf. Ser. – 2019. – Vol. 1420. – P. 012019;
17. Waters, Ja. F., Key comparison CCQM-K18.2016 pH of carbonate buffer final report (15.07.2020) / Ja.F. Waters, **S. Prokunin** [et. all] // Metrologia. – 2020. – Vol. 57 (1A). – P. 08022;

18. **Prokunin, S.V.**, Results of Pilot Comparisons of National Standards for the Activity of Hydrogen Ions in Aqueous Solutions / S. V. Prokunin, A.N. Shchipunov, D.A. Vengina [et all.] // Measurement Techniques. – 2021. – Vol. 64. – P. 70–76;

19. 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;

20. 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;

21. 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. – №1 – P. 08020;

22. **Prokunin, S.V.**, Vengina, D.A., Dobrovolskiy, V.I., Oganyan, N.G., Shchipunov, A.N. Journal of Physics: Conference Series, 2022, 2192(1), 012002;

Свидетельство о регистрации программы

23. **Прокунин С.В.**, Якухин П.И., Веньгина Д.А., Добровольский В.И. PHLOX 1.0 //Свидетельство о регистрации программы для ЭВМ RU 2021681535, 23.12.2021.