

Научная статья

УДК 006.91:544.6

<https://doi.org/10.32446/0368-1025it.2022-9-14-17>

Государственный первичный эталон показателя pH активности ионов водорода в водных растворах ГЭТ 54-2019

Сергей Викторович Прокунин^{1✉}, Андрей Николаевич Щипунов², Владимир Иванович Добровольский³, Дарья Андреевна Веньгина⁴

^{1, 2, 3, 4} Всероссийский научно-исследовательский институт физико-технических и радиотехнических измерений, г. п. Менделеево, Московская обл., Россия

¹prokunin @vniiftri.ru ✉, <https://orcid.org/0000-0001-6858-2842>

²schipunov@vniiftri.ru, Author ID: 728503

³vid@vniiftri.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6741-6252>

⁴venginad@vniiftri.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1304-8698>

Аннотация. Представлен состав Государственного первичного эталона показателя pH активности ионов водорода в водных растворах ГЭТ 54-2019. В состав эталона входят меры кислотности и кулонометрическая установка, в результате чего диапазон измерения водородного показателя составляет 0,01–12,00. Применяемые методы и средства воспроизведения значений водородного показателя на ГЭТ 54-2019 позволили снизить суммарную стандартную неопределённость до 0,0012, что соответствует уровню точности лучших мировых аналогов эталонов pH. Приведены метрологические характеристики ГЭТ 54-2019 и результаты международных ключевых сличений по определению водородного показателя боратного буферного раствора CCQM-K19.2018. ГЭТ 54-2019 применяется во многих отраслях промышленности, науки и техники, особое место измерения pH занимают в химической, фармацевтической и пищевой промышленности, где очень важно контролировать водородный показатель на всех стадиях производственного цикла. В последнее время возросла необходимость контроля загрязнений водных объектов отходами жизнедеятельности человека, поэтому измерения pH приобрели большое значение в экологическом мониторинге. Область применения ГЭТ 54-2019 расширена в результате увеличения диапазона измерений водородного показателя в сильнокислотной области. Появилась возможность повысить точность измерений при исследованиях кислотности желудочно-кишечного тракта человека, что снижает риск постановки неправильного диагноза.

Ключевые слова: pH, водородный показатель государственный первичный эталон, буферный раствор, метрология, стандарты, потенциометрия

Для цитирования: Прокунин С. В., Щипунов А. Н., Добровольский В. И., Веньгина Д. А. Государственный первичный эталон показателя pH активности ионов водорода в водных растворах ГЭТ 54-2019 // Измерительная техника. 2022. № 9. С. 14–17. <https://doi.org/10.32446/0368-1025it.2022-9-14-17>

State primary standard of hydrogen ions activity in aqueous solutions GET 54-2019

Sergey V. Prokunin^{1✉}, Andrey N. Shchipunov², Vladimir I. Dobrovolskiy³, Daria A. Vengina⁴

^{1, 2, 3, 4} Russian Metrological Institute of Technical Physics and Radio Engineering, Mendeleevo, Moscow region, Russia

¹prokunin @vniiftri.ru ✉, <https://orcid.org/0000-0001-6858-2842>

²schipunov@vniiftri.ru, AuthorID: 728503

³vid@vniiftri.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6741-6252>

⁴venginad@vniiftri.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1304-8698>

Abstract. The composition of the State primary standard of hydrogen ions in aqueous solutions GET 54-2019 is presented. The standard includes measures of acidity and a coulometric installation device, the measurement range of the hydrogen index is from 0.01 to 12.00. The applied methods and reproducing the values of the hydrogen index GET 54-2019 allowed to reduce the total standard uncertainty to 0.0012, which corresponds to the world best analogues of pH standards. The metrological characteristics of GET 54-2019 and the results of international key comparisons to determine the hydrogen index of borate buffer solution CCQM-K19.2018 are presented. The State primary pH standard GET 54-2019 is used in many industries, science and technology, a special place for pH measurement is in the chemical, pharmaceutical and food industries, where it is very important to control the hydrogen index at all stages of the production cycle. Recently, the control pollution of water bodies by human waste has increased, so pH measurements have become in environmental monitoring. The improvement of the GET 54-2019 allowed to expand its scope by increasing the range of measurements of the hydrogen index in the highly acidic region. It has become

possible to increase the accuracy of measurements in studies of the acidity of the human gastrointestinal tract, which reduces the risk of making an incorrect diagnosis.

Keywords: pH standard, primary standard, buffer solution, metrology, standards, potentiometry

Введение. Измерение водородного показателя (рН) является одним из самых распространённых методов физико-химического анализа и контроля жидких сред. Средства измерений рН – рН-метры – занимают одно из первых мест среди анализаторов жидкостей, и их парк в Российской Федерации неуклонно растёт. Измерения рН применяются практически во всех отраслях промышленности, в сельском хозяйстве, экологии, медицине, научных исследованиях, при сертификации различной продукции [1–3].

В основе системы обеспечения единства измерений водородного показателя находится Государственный первичный эталон показателя рН активности ионов водорода в водных растворах ГЭТ 54-2019¹ (ГПЭ рН) [4], который передает значения рН рабочим эталонам, мерам и средствам измерений рН.

Эталон рН был создан в 1978 г. в НПО «Исари» на территории Грузии и вскоре после распада СССР в 1991 г. безвозвратно утрачен. В 1993 г. группа учёных из ВНИИФТРИ начала работы по восстановлению ГПЭ рН, и спустя 5 лет кропотливой работы был утверждён Государственный первичный эталон шкалы рН ГЭТ 54-98 [5]. ГЭТ 54-98 передавал шкалу рН в диапазоне 3,00–10,00 с абсолютной погрешностью ΔpH не более $\pm 0,006$.

В 2011 г. ГЭТ 54-98 прошёл первое совершенствование, в результате чего диапазон шкалы рН составил 1,00–12,00 с абсолютной погрешностью ΔpH не более $\pm 0,004$. Результаты совершенствования были подтверждены международными ключевыми сличениями в рамках Консультативного комитета по количеству вещества: Метрология в химии и биологии (CCQM), с последующим присвоением четырёх строк калибровочных и измерительных возможностей (СМС) в базе данных ключевых сличений (Kcdb) в рамках соглашения между национальными метрологическими институтами (CIPM MRA)².

Чёткая метрологическая направленность по дальнейшему совершенствованию ГПЭ рН обозначилась при возникновении потребности в увеличении точности измерений водородного показателя при клинической диагностике желудочно-кишечного тракта человека [6, 7]. С каждым годом расширяется познание физиологии процессов секреции, пищеварения, моторики в желудочно-кишечном тракте, что ведёт в некоторых случаях к пересмотру методик, назначения и трактовки результатов традиционно используемых методов исследований в гастроэнтерологии. Надёжные результаты лабораторных исследований в здравоохранения – первостепенная задача обеспечения качества жизни

населения Российской Федерации. В связи с этим в 2017 г. начаты научные исследования по изучению возможности расширения шкалы рН в сильнокислотную область.

Цель исследования – совершенствование системы обеспечения единства измерений в области рН-метрии с учётом перспектив развития промышленности на ближайшие 7–10 лет, а также максимальное расширение шкалы рН в сторону сильнокислотной области в результате использования мер кислотности с наиболее стабильными метрологическими характеристиками.

Поставленные цели достигнуты обновлением парка эталонных средств измерений и введением в состав ГПС рН шести новых мер кислотности с $\text{pH}=0,01; 0,10; 0,260; 0,528; 1,00; 1,20$.

Состав ГЭТ 54-2019. ГЭТ 54-2019 включает в себя основные и вспомогательные средства измерений. Основные средства измерений: набор электрохимических ячеек с водородными и хлорсеребряными электродами; набор эталонных растворов рН и мер кислотности; прецизионный вольтметр; эталонный измеритель температуры с платиновыми термометрами; барометр; потенциостат; частотомер и весовое оборудование. Вспомогательными средствами измерений и устройствами служат прецизионный термостат, источник постоянного тока, система подачи газов, лабораторное оборудование, рН-метр, катушка сопротивления и измеритель температуры и влажности.

Методы. Поставленные задачи решены в результате применения комбинированного метода определения рН, основанного на кулонометрическом титровании, и введения в состав ГЭТ 54-2019 шести мер кислотности на основе соляной кислоты. Меры кислотности воспроизводят значение рН в диапазоне 0,01–1,2 при температуре $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$ с допускаемой абсолютной погрешностью $\pm 0,05$.

Этапы метрологического обеспечения рН в сильнокислотной области:

- изготовление мер кислотности в диапазоне рН 0,01–1,2;
- точное определение концентрации ионов водорода в приготовленных мерах кислотности методом кулонометрического титрования;
- подбор материала и изготовление электродов для сильнокислых областей;
- отбор изготовленных электродов и определение стандартного потенциала относительно водородного электрода;
- определение электродного потенциала в выбранной электродной системе в приготовленных мерах кислотности.

Результаты. Электродный потенциал определяли в специально разработанной ячейке Харнеда методом прецизионного

¹ Приказ Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 27 декабря 2019 года № 3387 «Об утверждении Государственного первичного эталона показателя рН активности ионов водорода в водных растворах».

² Kcdb. URL: <https://www.bipm.org/kcdb/> (дата обращения: 08.08.2022).

измерения электродвижущей силы (ЭДС) между двумя электродами.

Результаты экспериментов на примере системы «платина – серебро» представлены на рис. 1. График носит

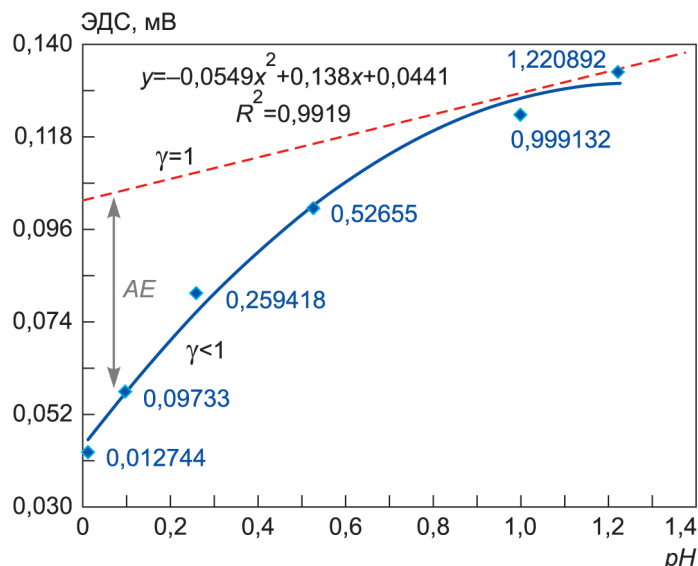


Рис. 1. Зависимость ЭДС от pH в системе «платина – серебро»: *штриховая линия* – расчётная зависимость при $\gamma=1$; *сплошная линия* – полиномиальный тренд со степенью однородности 2; ♦ – экспериментальная зависимость при $\gamma < 1$

Fig. 1. Dependence of the electromotive force (EMF) on the hydrogen index (pH) in the "platinum – silver" system:

italic line – dependence at the coefficient of activity of hydrogen ions $\gamma=1$ obtained by calculation; *black line* – polynomial trend with a degree of uniformity of 2; ♦ – dependence at the coefficient of activity of hydrogen ions $\gamma < 1$ obtained experimentally

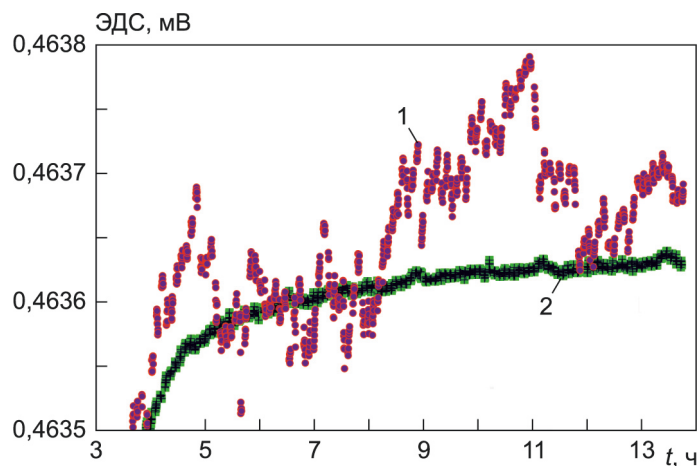


Рис. 2. Зависимость ЭДС от времени t для ручного (1) и автоматического (2) режимов дозирования водорода

Fig. 2. Dependence of the electromotive force (EMF) on time t for manual (1) and automatic (2) hydrogen dosing modes

нелинейный характер, так как свойства измеряемого раствора становятся «неидеальными», что приводит к нарушению линейности вследствие естественного возникновения кислотной ошибки AE по причине того, что в сильнокислых средах при $\text{pH}=0.01\dots 1.00$ коэффициент активности ионов водорода $\gamma < 1$.

Таким образом, при использовании данного подхода, можно получить электродный потенциал любой измерительной системы с учётом поправки на кислотную ошибку и тем самым избежать искажения истинных результатов измерения водородного показателя.

Для уменьшения флуктуаций газовых потоков в состав ГЭТ 54-2019 включена система для автоматической подачи газов, которая состоит из устройств точного дозирования в виде электронных регуляторов массового расхода газа, предназначенных для высокоточного регулирования потоков водорода. Результаты экспериментов по апробации системы подачи газов приведены на рис. 2, суммарная неопределённость измерений pH при дозировании водорода в ручном режиме $u_{C1}=0.0014$, в автоматическом режиме $u_{C2}=0.0012$. Разработанное техническое решение по обеспечению точного дозирования потока водорода приводит к уменьшению суммарной стандартной неопределённости pH на 15 %.

Обсуждение. ГЭТ 54-2019 предназначен для воспроизведения, хранения и передачи показателя pH активности ионов водорода в водных растворах в диапазоне 0.01–12.00 в интервале температур 0...+95 °C.

Метрологические характеристики ГЭТ 54-2019 представлены в таблице (СКО – среднеквадратическое отклонение при количестве независимых измерений $n=10$ и $T=25$ °C, НСП – неисключённая систематическая погрешность при $T=25$ °C, u_A , u_B – стандартные неопределённости измерения показателя pH по типу А, В, u_C – суммарная стандартная неопределённость, U_p – расширенная неопределённость при коэффициенте охвата $k=2$).

Разработка Государственной поверочной схемы для средств измерений показателя pH активности ионов водорода в водных растворах³ (далее – ГПС) – одно из ключевых звеньев создания системы обеспечения единства измерений в области pH-метрии. ГПС составлена таким образом, что для каждого измерительного прибора установлен порядок и способ соподчинения в единой государственной

Метрологические характеристики ГЭТ 54-2019

Характеристика	pH= 0,01... до 1,0	pH= св. 1,0...12
СКО	0,0015	0,0010
НСП	0,0200	0,0017
u_A	0,0015	0,0010
u_B	0,0083	0,0007
u_C	0,0084	0,0012
U_p	0,0168	0,0024

³ Приказ Федерального Агентства по техническому регулированию и метрологии № 324 от 09.02.2022 года «Об утверждении Государственной поверочной схемы для средств измерений показателя pH активности ионов водорода в водных растворах».

системе поверок. ГПС учитывает текущее состояние и ближайшую перспективу развития рН-метрии в Российской Федерации на 10 лет. Поверочная схема дополнена мерами рН – рабочими эталонами 3-го разряда, которые передают рН в сильноокислотной области средствам измерений – рН-метрам, обеспечивая повышение точности измерений водородного показателя, в том числе для приборов медицинского назначения. Необходимо подчеркнуть, что впервые в ГПС добавлены высокоточные рН-метры, которые применяются в качестве средств измерений.

Заключение. Для подтверждения эквивалентности ГЭТ 54-2019 ВНИИФТРИ совместно с японскими коллегами из Национального метрологического института Японии (NMIJ) организовано ключевое сличение по определению водородного показателя боратного буферного раствора CCQM-K19.2018 [8] в рамках рабочей группы по электрохимическому анализу (EAWG).

В сличении приняли участие более 15 ведущих метрологических институтов из различных стран. Результаты измерений рН на ГЭТ 54-2019 во всех заявленных точках температуры (5; 15; 25; 37; 50 °C) положительные.

Анализ результатов измерений, полученных при сличениях с учётом опорного значения (KCRV), вычисленного относительно всех участников сличений, позволил сделать вывод о том, что ГЭТ 54-2019 соответствует уровню лучших эталонов рН в мире.

Список источников

1. Смешливая Н. В. Влияние водородного показателя среды на диаметр оводненных яиц сиговых рыб рода *Coregonus* // Вестник рыбохозяйственной науки. 2014. Т. 1. № 4(4). С. 73–77.
2. Парада С. Г. Аномалии водородного показателя в донных осадках шельфа черного моря как признак наличия углеводородных залежей // Нефтяное хозяйство. 2020. № 2. С. 8–11. <https://doi.org/10.24887/0028-2448-2020-2-8-11>
3. Фазуллин Д. Д., Маврин Г. В. Влияние рН эмульсии на процесс ультрафильтрации нефтепродуктов и неионогенных ПАВ // Мембраны и мембранные технологии. 2017. Т. 7. № 5. С. 352–357. <https://doi.org/10.1134/S2218117217040046>
4. Прокунин С. В. Государственный первичный эталон показателя рН активности ионов водорода в водных растворах ГЭТ 54-2011. Российская метрологическая энциклопедия. 2-е изд. Под ред. академика РАН В. В. Окрепилова. В 2-х т. Т. 1. СПб.: ИИФ «Лики России», 2015. С. 383.
5. Карпов О. В., Здориков Н. Н., Копанева А. И., Максимов И. И., Сейку Е. Е., Соболев В. В. Об утверждении

государственного первичного эталона рН // Законодательная и прикладная метрология. 1998. № 5. С. 7.

6. Налупко Ю. И., Болотина Л. А., Ли А. В., Дикая Э. А. Диагностические возможности эндоскопической клинической рН-метрии // Журнал Медицина неотложных состояний. 2013. № 6(53). С. 129–133.

7. Потахин С. Н., Шапкин Ю. Г., Решетов П. В., Капранов С. В., Климашевич В. Ю., Беликов А. В. Мониторинг желудочной секреции и ранняя диагностика рецидива кровотечения при язвенных гастродуоденальных кровотечениях // Саратовский научно-медицинский журнал. 2011. Т. 7. № 4. С. 957–962.

8. Asakai T., Maksimov I., Prokunin S., et al, *Metrologia*, 2021, vol. 58, no. 1A, 08020. <https://doi.org/10.1088/0026-1394/58/1A/08020>

References

1. Smeshlivaya N. V., Semenchenco S. M., Dependence of diameter of whitefish hydrated eggs on the water pH, *Vestnik rybohozyajstvennoj nauki*, 2014, vol. 1, no. 4(4), pp. 73–77. (In Russ.)
2. Parada S. G., Anomalies of the hydrogen index in the bottom sediments of the Black Sea shelf as a sign of the presence of hydrocarbon deposits, *Neftyanoe hozyajstvo*, 2020, no 2, pp. 8–11. (In Russ.) <https://doi.org/10.24887/0028-2448-2020-2-8-11>
3. Fayzullin D. D., Mavrin G. V., Effect of the pH of the emulsion on the process of ultrafiltration of petroleum products and nonionic surfactants, *Membrany i membrannye tekhnologii*, 2017, vol. 7, no 5, pp. 352–357. (In Russ.) <https://doi.org/10.1134/S2218117217040046>
4. Prokunin S. V., State primary standard of the pH index of hydrogen ion activity in aqueous solutions of GET 54-2011, *Russian metrological encyclopedia*, Ed. by V. V. Okrepilov, St. Petersburg, IIF Liki Rossii Publ., 2015, vol. 1, p. 383. (In Russ.)
5. Karpov O. V., Zdorikov N. N., Kopaneva A. I., Maksimov I. I., Seiku E. E., Sobol V. V., On the approval of the state primary standard of pH, *Zakonodatel'naya i prikladnaya metrologiya*, 1998, no. 5, p. 7. (In Russ.)
6. Nalupko Yu. I., Bolotina L. A., Li A. V., Dikaya E. A., Diagnostic capabilities of endoscopic clinical pH-metry, *Zhurnal Medicina neotlozhnyh sostoyanij*, 2013, no. 6(53), pp. 129–133. (In Russ.)
7. Potakhin S. N., Shapkin Yu. G., Reshetov P. V., Kapralov S. V., Klimashevich V. Yu., Belikov A.V., Monitoring of gastric secretion and early diagnosis of bleeding recurrence in ulcerative gastroduodenal bleeding, *Saratovskij nauchno-meditsinskij zhurnal*, 2011, vol. 7, no. 4, pp. 957–962. (In Russ.)
8. Asakai T., Maksimov I., Prokunin S., et al, *Metrologia*, 2021, vol. 58, no. 1A, 08020. <https://doi.org/10.1088/0026-1394/58/1A/08020>

Статья поступила в редакцию 11.05.2022; одобрена после рецензирования 08.07.2022; принята к публикации 15.07.2022.
The article was submitted 11.05.2022; approved after reviewing 08.07.2022; accepted for publication 15.07.2022.