

24. Карпов О. В., Балаханов Д. М., Лесников Е. В. и др. Государственный вторичный эталон единиц дисперсных параметров взвесей нанометрового диапазона // Измерительная техника. 2011. № 2. С. 3—6.

25. Захарьевский А. Н. Интерферометры. М.: Оборонгиз, 1952.

26. МИ 3324—11 (ФР.1.27.2011.10821, свидетельство об аттестации № 178-01.00294-2011).

27. Балаханов М. В., Балаханов Д. М., Лесников Е. В. О пилотных сличениях КООМЕТ в области измерения размера и концентрации частиц аэрозоля и наночастиц // Физико-химические измерения. Доклады совещания КООМЕТ ПК 1.8.1 «Электрохимия», 17—18 сентября 2013 г. Менделеево: ФГУП «ВНИИФТРИ». 2014. С. 39—44.

Дата принятия 10.11.2014 г.

006.91:544.3.032.73

Влияние изотопного состава воды на водородный показатель буферных растворов

В. А. ЗВЕЗДИНА, И. В. МОРОЗОВ, С. В. ПРОКУНИН, Д. Д. ФРОЛОВ

Всероссийский научно-исследовательский институт физико-технических и радиотехнических измерений, Менделеево, Россия, e-mail: mera@vniiftry.ru

Изучено влияние изотопного состава воды на водородный показатель буферных растворов. Установлена зависимость между разницей значений водородного показателя в природной воде и воде с измененным изотопным составом.

Ключевые слова: водородный показатель, дейтерий, стеклянный электрод.

The problem of water isotopic composition influence on pH value of buffer solutions is studied. The correlation between hydrogen index difference in natural water and water with altered isotopic composition is found.

Key words: hydrogen index, deuterium, glass electrode.

Методы измерений водородного показателя pH являются самыми распространенными формами контроля состава водных растворов и других жидких сред. Показатель pH — важнейшая физико-химическая величина, характеризующая кислотно-щелочные свойства растворов. Современное развитие химической промышленности, атомной энергетики, медицины и биотехнологий, возрастающие требования к экологическому контролю и природоохранным мероприятиям обуславливают необходимость повышения точности определения pH и, следовательно, потребность в надежных средствах измерений и буферных растворах для их калибровки.

Неотъемлемой частью процесса эксплуатации парознергетических, тепловых и опреснительных установок является непрерывный контроль качества воды по значению pH в рабочих средах. Особое место занимает качество воды в ядерных энергетических установках. В настоящее время в мире все более широкое распространение получают тяжеловодные реакторы, в которых тяжелую воду используют как теплоноситель и замедлитель нейтронов. В большинстве случаев контроль загрязненности теплоносителя выполняют с использованием промышленных pH-метров и специализированных стеклянных измерительных электродов. В процессе эксплуатации тяжеловодных реакторов происходит изменение изотопного состава теплоносителя, поэтому необходимо контролировать водородный показатель в изотопных смесях протий-дейтерий-третий.

Экспериментально подтверждено [1], что при использовании в качестве растворителя для буферных растворов тя-

желой воды концентрацией $X_{D_2O} = 99,5\%$ происходит смещение водородного показателя от исходного pH на $-0,40$ в сильноокислых средах и на $+0,40$ в сильнощелочных. Авторами [2] проведены аналогичные исследования с тяжелой водой более высокой концентрации $X_{D_2O} = 99,9\%$; тенденция к смещению pH оказалась аналогичной, однако значения смещения получили немного выше: для сильноокислых сред оно составило $-0,42$, а для сильнощелочных $+0,42$. Небольшое увеличение значений смещения pH, вероятно, связано с ростом концентрации тяжелой воды в проводимых исследованиях. Следует ожидать, что присутствие в смеси изотопа водорода с наибольшим атомным весом (третий) приведет к еще большему смещению pH и, следовательно, искажению действительного значения pH теплоносителя в контуре реактора, а также повысит вероятность возникновения аварийных ситуаций при эксплуатации атомных станций, использующих тяжеловодные реакторы.

В целом, рассматриваемый вопрос мало изучен, поэтому цель данной работы — исследование влияния изотопного состава растворителя буферного раствора на водородный показатель с последующим уточнением коэффициента для корректировки действительного значения pH.

Первый этап исследований был направлен на подтверждение смещения действительного значения pH при использовании воды с измененным изотопным составом по дейтерию в качестве растворителя при приготовлении буферных растворов.

В качестве контрольных точек были выбраны значения буферных растворов 1,65; 4,01; 9,18 согласно стандарту [3]. Для приготовления буферных растворов брали очищенные многократной перекристаллизацией соли калия тетраоксалата $\text{KH}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, калия гидрофталата $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ и натрия тетрабората $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. В качестве растворителя для буферных растворов использовали предварительно очищенную воду с природным содержанием дейтерия $X_D = 47,22\%$. Были приготовлены растворы 0,05 моль/кг $\text{KH}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0,05 моль/кг $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ и 0,1 моль/кг $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, соответствующие рН 1,65; 4,01; 9,18 при 25°C в водной среде. Измерения проводили с применением рН-метра с помощью стеклянного электрода с погрешностью $\pm 0,01$ ед. рН.

Методика эксперимента. Перед началом эксперимента калибровали рН-метр в комплексе с измерительным электродом по 5 калибровочным точкам. Затем гравиметрическим методом приготавливали буферные растворы со значениями 1,65; 4,01; 9,18 на воде с природным изотопным составом и воде, содержащей дейтерий. Для определения значения рН использовали аликвоты буферных растворов объемом 50 см³. Измерения проводили во флаконах, изготовленных из инертного материала, с целью исключения влияния дополнительных примесей. Измерительный электрод помещали в отверстие крышки флакона, причем диаметр электрода и отверстия были подобраны так, чтобы исключить контакт буферного раствора с внешней средой для предотвращения растворения углекислого газа и искажения значения рН. Эксперименты проводили при температуре 25°C , которую контролировали термометром с погрешностью измерения $\pm 0,01^\circ\text{C}$. Воспроизводили экспериментальные данные по той же методике в аналогичных условиях.

Результаты экспериментов представлены на рис. 1. Из рисунка следует, что при использовании в качестве растворителя воды с дейтерием наблюдается смещение значения рН на $(0,12 \pm 0,01)$ ед. рН. Из сравнения результатов и данных [2] (рис. 2) следует, что они отличаются в 3,5 раза. По мнению авторов статьи, основная причина расхождения результатов связана с концентрационной зависимостью водородного показателя, поскольку в [2] была использована вода с содержанием дейтерия $X_D = 99,9\%$, а в проводимых экспериментах с $X_D = 47,2\%$. Также следует учесть, что при приготовлении буферных растворов происходит небольшое разбавление тяжелой воды водой, содержащейся в используемых солях.

Второй этап исследований был направлен на воспроизведение полученных данных. Для этого были проведены аналогичные эксперименты при тех же условиях. Полученное значение

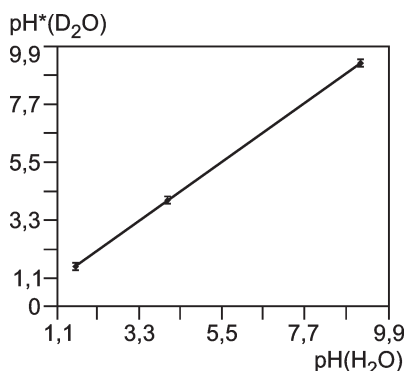


Рис. 1. Зависимость смещения значения водородного показателя при использовании в качестве растворителя тяжелой воды:

рН*(D₂O) — водородный показатель при использовании воды с $X_D = 47,22\%$;
рН(H₂O) — водородный показатель при использовании воды с природным изотопным составом

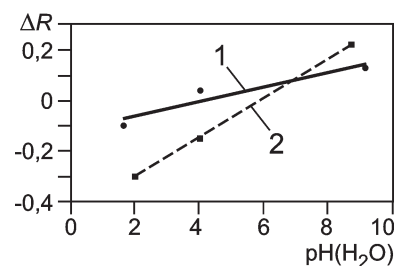


Рис. 2. Сравнение смещений значения водородного показателя при использовании растворителя с различной концентрацией дейтерия:

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

ние смещения водородного показателя $(0,11 \pm 0,01)$ ед. рН достаточно точно воспроизводит результаты предыдущих экспериментов.

Выводы. С практической точки зрения данная работа демонстрирует возможность количественной оценки отклонения водородного показателя рН в растворителях с измененным изотопным составом по водороду, в частности, содержащих тритий, что позволит готовить буферные растворы для калибровки оборудования таким образом, чтобы получать действительные значения рН при анализе сред с измененным изотопным составом по водороду.

Для этого требуется продолжение экспериментов в более широком диапазоне значений концентрации дейтерия, а также в изотопных системах протий—третий, протий—дейтерий—третий.

Л и т е р а т у р а

1. Glasoe P. K., Long F. A. Use of glass electrodes to measure acidities in deuterium oxide // J. Phys. Chem. 1960. V. 64. P. 188—189.
2. Krezel A., Bal W. A formula for correlating pK_a values determined in D_2O and H_2O // J. Inorganic Biochem. 2004. V. 98. P. 161—166.
3. ГОСТ 8.135—2004. ГСИ. Стандарт-титры для приготовления буферных растворов — рабочих эталонов рН 2-го и 3-го разрядов. Технические и метрологические характеристики. Методы их определения.

Дата принятия 10.11.2014 г.