

# Исследование метрологических характеристик хлорсеребряных электродов Государственного первичного эталона показателя рН активности ионов водорода в водных растворах ГЭТ 54—2011

В. И. ДОБРОВОЛЬСКИЙ, С. В. ПРОКУНИН, И. В. МОРОЗОВ, А. А. ГЛАЗДОВ

Всероссийский научно-исследовательский институт физико-технических и радиотехнических измерений, г. п. Менделеево, Московская обл., Россия, e-mail: prokunin@vniiftri.ru

Приведена методика изготовления хлорсеребряных электродов и последующего их отбора для Государственного первичного эталона показателя рН активности ионов водорода в водных растворах.

**Ключевые слова:** рН, хлорсеребряный электрод.

The technique of manufacturing silver chloride electrodes and their subsequent selection for the State primary standard of pH the activity of hydrogen ions in aqueous solutions.

**Key words:** pH, silver-silver chloride electrode.

Показатель активности ионов водорода рН (показатель рН) — физико-химическая величина, характеризующая кислотные свойства водных растворов. Наиболее распространенными методами контроля состава водных растворов и других жидких сред являются измерения показателя рН. Технологические процессы многих отраслей промышленности, таких как производство химических реактивов, удобрений, сельскохозяйственной продукции, бытовой химии, пищевой промышленности, включают анализ этого показателя [1, 2]. Его определяют при контроле качества пищевых продуктов, лекарственных препаратов, неорганических и органических материалов, нефти и нефтепродуктов, в процессах водоочистки и мониторинга состояния водных объектов окружающей среды, а также при клинических исследованиях в учреждениях здравоохранения [3, 4]. Аналитические, исследо-

вательские и медицинские лаборатории применяют различные типы рН-метров, при этом от погрешности измерений зависит объективность выводов о свойствах образцов, материалов, состоянии окружающей среды и организма человека.

Современное развитие химической промышленности, атомной энергетики, медицины и биотехнологий, возрастающие требования к эффективности экологического контроля и природоохранных мероприятий требуют повышения точности определения рН, что обуславливает потребность в надёжных средствах измерений и эталонах единиц величин, которые, в свою очередь, должны обеспечивать хранение шкалы рН и наивысшую точность измерений.

Для хранения и передачи этой шкалы во ВНИИФТРИ создан эталон ГЭТ 54—2011, утверждённый Росстандартом РФ в качестве Государственного первичного эталона показателя рН активности ионов водорода в водных растворах [5]. Данный эталон обеспечивает воспроизведение значений показателя рН в диапазоне 1—12 в интервале температур 0—95 °С со средним квадратическим отклонением результатов измерений, не превышающим 0,001 при температуре 25 °С и 10 независимых измерениях. Неисключённая систематическая погрешность при такой температуре не превышает 0,0017, суммарная стандартная неопределённость — 0,002, расширенная неопределённость — 0,004 при коэффициенте охвата  $k = 2$ .

В состав ГЭТ 54—2011 входят хлорсеребряные электроды (ХЭ), являющиеся первичным измерительным элементом при определении показателя рН в ячейке Харнеда [6]. Измерительная часть ХЭ представляет спираль из платиновой проволоки диаметром  $d = 0,5$  мм, расположенную в полости сферы с внутренним слоем серебра 80—85 % и внешним слоем хлорида серебра 20—15 % [7]. Платиновая проволока впаяна в стеклянную трубку длиной 13 см.

Для определения уровня эквивалентности национальных эталонов по рН-метрии и экспериментальной оценке неопределённости в 2013 г. под эгидой Международного бюро

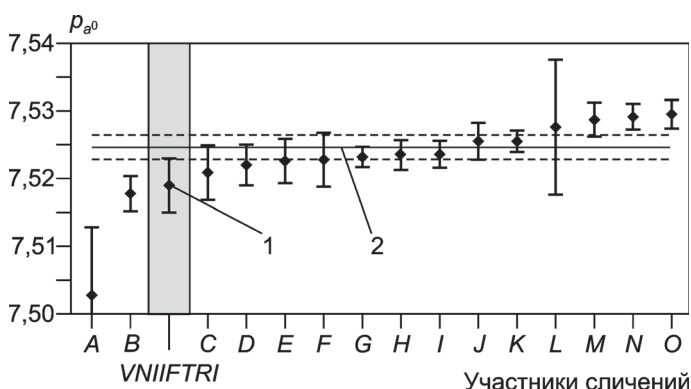


Рис. 1. Результаты сличений CCQM-K99 при  $T = 25$  °С:

1 —  $p_{a0} = 7,5190 \pm 0,004$  — функция кислотности;  $KCRV = 7,52461 \pm \pm 0,0018$  — опорное значение ключевого сличения; буквенными индексами указаны институты, принимавшие участие в сличениях

мер и весов были проведены международные ключевые сличения ССQM-K99, в которых приняли участие метрологические институты 19 государств. Участники сличений измеряли в ячейках Харнеда водородный показатель фосфатного буферного раствора pH~7,5 при трёх температурах 15, 25, 37 °C. В процессе испытаний при  $T = 25\text{ °C}$  были определены показатели функции кислотности  $p_{a0} = 7,519 \pm 0,004$  и ключевого опорного значения  $KCRV = 7,5246 \pm 0,0018$  (рис. 1).

Результаты сличений подтвердили соответствие ГЭТ 54—2011 заданным метрологическим характеристикам, однако полученная суммарная неопределённость находилась на границе допустимых значений  $u_c^{(k=2)} = 0,004$ , указанных в паспорте эталона, а значение функции кислотности — на нижней границе для единиц  $KCRV$ .

Неопределённость рассчитывали с учётом влияний погрешности определения температуры, нестабильностей напряжения, молярной концентрации соляной кислоты и хлорида натрия, коэффициента активности хлорид-иона и парциального давления, пропускаемого через ячейку водорода.

Высокие показатели неопределённости объясняются практически выработанным ресурсом использованных в сличениях ХЭ. Для подтверждения этого провели серию экспериментов по определению разности потенциалов  $\Delta U$  между ХЭ (рис. 2).

Из рис. 2, а следует, что разность потенциалов между отдельными ХЭ достигает 250 мкВ, что превышает нормативное значение 100 мкВ [7]. Косвенным подтверждением предкритического состояния ХЭ является время их перехода к рабочему режиму. В результате проведённых исследований установлено, что для используемых в настоящее время электродов разность потенциалов в 10 мкВ достигается за 5 ч (рис. 2, б). Следовательно, в ближайшее время требуется замена ХЭ в ГЭТ 54—2011. В связи с этим необходимо разработать (восстановить) технологию их изготовления.

Производство новых ХЭ осуществляли по методике Роберта Бейтса, опираясь на опыт Национального метрологического института Германии (РТВ) [7]. На первом этапе было необходимо получить пасту окиси серебра и «состарить» её в течение 4—5 недель. Затем пасту наносили на электродную заготовку — стеклянную трубку с впаянной в неё платиновой проволокой, скрученной на конце в спираль. Далее электроды помещали в муфельную печь, в которой при  $T = 450\text{ °C}$  в течение 15 мин окись серебра восстанавливалась до металла. Пасту наносили слоями до тех пор, пока общая масса  $m_{Ag}$  восстановленного серебра не достигала 50—200 мг [7]. После этого внешний слой серебра подвергали электрохимическому хлорированию в сосуде с раствором соляной кислоты концентрацией 1 моль/кг в течение 45 мин при  $I = 10\text{ mA}$ . В результате в хлорид переходило 15—20 % серебра. Готовые ХЭ промывали дистиллированной водой и помещали в сосуд с раствором соляной кислоты концентрацией 0,05 моль/кг.

На заключительном этапе ХЭ отбирали по критерию оценки разности потенциалов между ними. Для этого использовали сосуд, заполненный раствором хлорида натрия с концентрацией  $m = 0,01\text{ моль/кг}$  при  $T = 25\text{ °C}$ . В сосуд помещали два ХЭ и фиксировали их тефлоновой крышкой. Один из

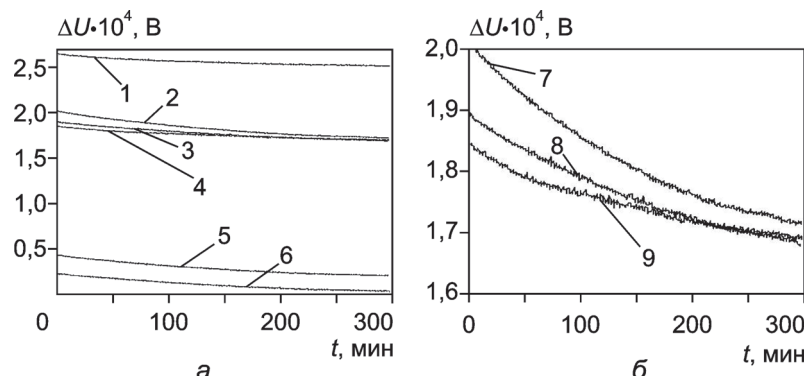


Рис. 2. Зависимость разности потенциалов  $\Delta U$  хлорсеребряных электродов 1—6 (а) и трёх хлорсеребряных электродов 7—9 (б) от времени  $t$  в растворе хлорида натрия концентрацией 0,01 моль/кг

электродов принимали за опорный с условно-нулевым потенциалом. Разность потенциалов ХЭ измеряли с помощью прецизионного вольтметра при постоянном пропускании инертного газа через раствор хлорида натрия. Критерием отбора электродов служила разность потенциалов, не превышающая 30 мкВ, в противном случае ХЭ отбраковывали. Отобранные электроды промывали и помещали на хранение в раствор хлорида натрия концентрацией 0,005 моль/кг.

Для эксперимента было изготовлено 8 ХЭ. Результаты измерений разности потенциалов представлены на рис. 3. Все электроды удовлетворяли критерию отбора. Измерения проводили относительно 6-го электрода. Для оценки воспроизводимости результата эксперимента было изготовлено ещё 8 ХЭ и проведён отбор, который также подтвердил их соответствие установленному критерию. Результаты отбора среди этих партий подтвердили возможность использования методики изготовления ХЭ для других первичных эталонов pH [6].

Производство ХЭ требует многократного нанесения тонкими слоями пасты окиси серебра. При таком нанесении

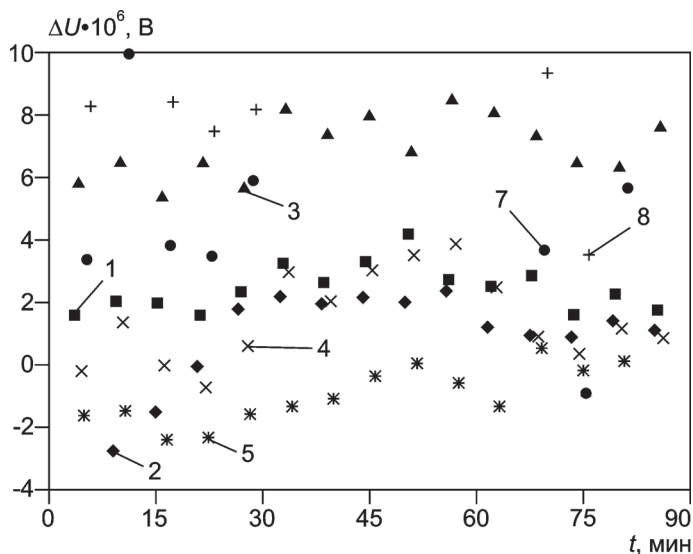


Рис. 3. Зависимость разности потенциалов  $\Delta U$  хлорсеребряных электродов 1—5, 7, 8 от времени  $t$  относительно 6-го электрода в растворе хлорида натрия концентрацией 0,01 моль/кг:

1—5 — электроды №№ 1—5; 7, 8 — электроды № 7, № 8

процессы адгезии нового слоя к поверхности предыдущего, а также химическое восстановление серебра, сопровождаемое сначала испарением воды из пасты, а затем выделением кислорода, протекают интенсивнее. Для проверки этого утверждения был изготовлен ХЭ с тремя слоями пасты, и определён его потенциал относительно электрода второй партии. Результаты измерений показали, что разность его потенциалов  $\Delta U > 30$  мкВ не удовлетворяет критерию отбора и, следовательно, данный ХЭ не может использоваться в эталоне.

**Заключение.** В ходе экспериментов установлено, что необходима замена ХЭ, так как в ближайшее время они не будут обеспечивать требуемые метрологические характеристики ГЭТ 54—2011. Предложенную технологию производства и отбора электродов можно использовать при изготовлении электродов для любого государственного первичного эталона показателя pH [7]. Метрологические характеристики таких ХЭ соответствуют требуемым для использования в составе Государственного первичного эталона ГЭТ 54—2011 и других мировых аналогов.

#### Л и т е р а т у р а

1. **Лурье Ю. Ю.** Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия, 1984.

2. **Фомин Г. С.** Вода. Контроль химической, бактериальной и радиационной безопасности по международным стандартам. М.: Протектор, 2010.

3. **Skoog D. A., West D. M., Holler F. J., Crouch S. R.** Fundamentals of analytical chemistry (8<sup>th</sup> edn.). Belmont, US: Brooks / Cole-Thomson Learning, 2004.

4. **Quevauviller P., Thompson K. C.** Analytical Methods for Drinking Water: Advances in Sampling and Analysis Edited / Wiley & Sons Ltd., The Atrium, Southern Gate, Chichester, West Sussex PO19 8SQ, England, 2006.

5. **ГОСТ 8.120—2014.** ГСИ. Государственная поверочная схема для средств измерений pH.

6. **Buck R. P., Rondinini S., Covington A. K., Baucke F. G. K., Brett Ch. M. A., Camoes M. F., Milton M. J. T., Mussini T., Naumann R., Pratt K. W., Spitzer P., Wilson G. S.** Measurement of pH. Definition, standards and procedures // Pure Appl. Chem. 2002. V. 74. N. 11. P. 2169—2200.

7. **Бейтс Р.** Определение pH. Теория и практика. Л.: Химия, 1972.

*Дата принятия: 31.08.2015.*

