

УДК 006.91:544.6+54-4

**МЕТРОЛОГИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ
ИОНОМЕТРИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ.
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПЕРВИЧНЫЙ ЭТАЛОН pH**

В.И. Добровольский, С.В. Прокунин

ФГУП «ВНИИФТРИ», Менделеево, Московская обл.
mera@vniiftri.ru

Статья посвящена метрологическому обеспечению водородного показателя (pH) в водных растворах. В статье рассматриваются метрологические работы, в том числе участие в международных сличениях, на Государственном первичном эталоне (ГПЭ) показателя активности pH ионов водорода в водных растворах ГЭТ 54-2011.

The article is devoted to metrological assurance of hydrogen exponent (pH) in aqueous solutions. The article considers metrological works, including participation in international comparisons, at the State primary standard (SPS) of the pH indicator of hydrogen ions in aqueous solutions of GET 54-2011.

Ключевые слова: первичный эталон, водородный показатель, pH, международные сличения эталонов, ионометрия.

Key words: primary standard, hydrogen exponent, pH, international comparisons of standards, ionometry.

На сегодняшний день ионометрия, вместе с pH-метрией и редоксметрией, являются самыми распространёнными и доступными методами физико-химических измерений состава водных и неводных сред. Количество типов средств измерений, основанных на химической потенциометрии, неуклонно растёт с каждым годом. Физико-химические методы определения ионного состава применяют в самых различных областях науки и техники, а также различных отраслях промышленности. Следует отметить необходимость таких измерений при контроле качества выпускаемой продукции, для охраны окружающей среды и в медицине.

Эти методы широко используются для оценки качества неорганических и органических материалов, пищевых продуктов, лекарственных препаратов, нефти и нефтепродуктов, для изучения и контроля состояния водных объектов окружающей среды.

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

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

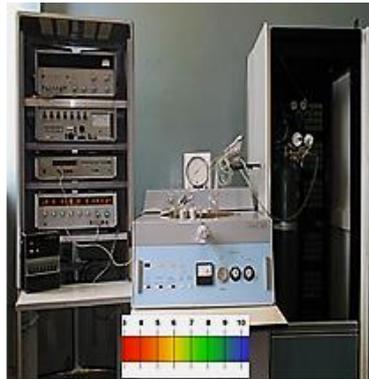


Рис. 1. Государственный первичный эталон рН ГЭТ 54-98

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



Рис. 2. Государственный первичный эталон рН ГЭТ 54-2011

Для достижения такой точности передачи единицы рН потребовалось более пяти лет кропотливой работы по анализу экспериментальных данных, полученных на эталоне, в том числе при проведении международных сличений (табл. 1). Необходимо было обновить и модернизировать сложное технологическое оборудование, обеспечивающее наивысшую точность при определении величины водородного показателя.

Сводные данные по числу проведённых международных сличений на первичном эталоне представлены в табл. 1. Сличения были проведены в рамках совместных работ в Международном Бюро мер и весов, КООМЕТ, Евромет и Азиатской-Тихоокеанской метрологической программы.

Таблица 1

Международные сличения, проводимые на ГЭТ 54-2011
в период 2000–2019 гг.

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

Продолжение таблицы 1

Название сличений	Год проведения	Страна – организатор сличений	Страны – участники
ССQM-K99	2013	Германия	Болгария, Мексика, Чешская республика, Дания, Польша, Боливия, Перу, Бразилия, Израиль, Уругвай, Венгрия, Таиланд, США, Япония, Германия, Словакия, Украина, Турция, Россия
ССQM-P152	2014	Франция, Бразилия	Германия, Франция, Япония, Болгария, Россия, Таиланд, Бразилия.
АРМР QM.K-91	2015	Япония	Болгария, Бразилия, Венгрия, Германия, Дания, Мексика, Польша, Россия, Словакия, США, Таиланд, Турция, Украина, Франция, Япония
КООМЕТ 655/RU/15	2015	Россия	Германия, Казахстан, Кыргызстан, Молдова, Турция, Грузия, Беларусь, Украина, Россия (ВНИИФТРИ) — координатор
ССQM- K18.2016	2016	США	Бразилия, Болгария, Чехия, Дания, Франция, Германия, Венгрия, Япония, Мексика, Польша, Россия, Словакия, Таиланд, Турция, Украина, США, Колумбия, Перу, Уругвай
ССQM-P93	2018	Словакия	Уточняются
ССQM- K73.2018	2018	Германия	Уточняются
ССQM- K19.2019	2019	Россия, Япония	Россия (ВНИИФТРИ) — координатор

Участие ФГУП «ВНИИФТРИ» в международных сличениях позволяет оценить измерительные возможности эталона ГЭТ 54-2011, проверить эквивалентность по сравнению с другими первичными эталонами мира. Если результаты сличений положительные, то эталону присваиваются СМС строки, позволяющие получить право калибровать буферные растворы с выдачей международного сертификата калибровки. На сегодняшний день в области рН-метрии ФГУП «ВНИИФТРИ» имеет 6 СМС строк. Данные по СМС строкам представлены в таблице 2.

СМС строки, присвоенные эталону ГЭТ 54-2011 [1]



Calibration and Measurement Capabilities
Amount of substance, pH, Russian Federation
VNIIFTRI (All-Russian Scientific Research Institute of Physical Technical and Radiotechnical Measurements, Rosstandart)

Uncertainty convention 1: the expanded uncertainty range spans from the smallest numerical value of the uncertainty to the largest numerical value.
 Uncertainty convention 2: the expanded uncertainty range is expressed as the uncertainty of the smallest value of the quantity to the uncertainty of the largest value of the quantity.

NMI Service Identifier	Measurement Service Category	Matrix	Quantity	Dissemination Range of Measurement Capability		Range of Expanded Uncertainties as Disseminated		Range of Certified Values in Reference Materials		Range of Expanded Uncertainties for Certified Value		Mechanism(s) for Measurement Service Delivery	Comments	
				From	To	From	To	From	To	From	To			Is the expanded uncertainty a relative one?
630-2	pH	aqueous buffer solution	pH	3.55	3.56	0.004	0.004	No	3.553	3.561	0.004	0.004	No	CRM 630-02: potassium hydrogen tartrate. Calibration. Temperature range 0 °C to 60 °C. Data given for 25 °C. Declared uncertainties do not include the uncertainty contribution due to the Bates-Guggenheim convention. Uncertainty convention 2. Approved on 06 December 2011.
630-3	pH	aqueous buffer solution	pH	4.00	4.08	0.004	0.004	No	4.001	4.009	0.004	0.004	No	CRM 630-03: potassium hydrogen phthalate. Calibration. Temperature range 0 °C to 60 °C. Data given for 25 °C. Declared uncertainties do not include the uncertainty contribution due to the Bates-Guggenheim convention. Uncertainty convention 2. Approved on 06 December 2011.
630-4	pH	aqueous buffer solution	pH	6.84	6.88	0.004	0.004	No	6.861	6.869	0.004	0.004	No	CRM 630-04(a)(b): disodium hydrogen phosphate + potassium dihydrogen phosphate. Calibration. Temperature range 0 °C to 60 °C. Data given for 25 °C. Declared uncertainties do not include the uncertainty contribution due to the Bates-Guggenheim convention. Uncertainty convention 2. Approved on 06 December 2011.
630-4(a)(b)	pH	aqueous buffer solution	pH	6.8	7.5	6E-3	8E-3	No	6.86	7.41	1E-02	1E-02	No	CRM 630-04(a)(b): disodium hydrogen phosphate + potassium dihydrogen phosphate. Calibration. Temperature range 15 °C to 37 °C. Declared uncertainties do not include the uncertainty contribution due to the Bates-Guggenheim convention. The values are given for a temperature of 25 °C. Uncertainty convention 1. Approved on 30 June 2016.
630-5	pH	aqueous buffer solution	pH	8.95	9.47	0.008	0.008	No	9.176	9.184	0.008	0.008	No	CRM 630-05: disodium tetraborate. Calibration. Temperature range 0 °C to 60 °C. Data given for 25 °C. Declared uncertainties do not include the uncertainty contribution due to the Bates-Guggenheim convention. Uncertainty convention 2. Approved on 06 December 2011.
630-3	pH	water	pH	3.8	4.2	0.0046	0.0046	0.0046	3.8	4.2	0.006	0.01	No	CRM: primary buffer solution (potassium hydrophthalate) measurement of solution. Temperature range 15 °C to 37 °C. Declared uncertainties do not include the uncertainty contribution due to the Bates-Guggenheim convention. The values are given for a temperature of 25 °C. Uncertainty convention 1. Approved on 30 June 2017.

The expanded uncertainties correspond to $k = 2$ (level of confidence 95%)

В 2012 году, сразу после переутверждения эталона, ФГУП «ВНИИФТРИ» принял участие в ключевых сличениях по определению pH фталатного буферного раствора pH ~ 4,01 ССQM-K91. Фталатный буферный раствор ши-

роко используется для калибровки рН-электродов в кислотной области рН. В качестве национального метрологического института — координатора сличений выступал ПТБ (Физико-технический институт, Германия). В сличении принимали участие более 15 стран со всего мира.

Полученные на ГЭТ 54-2011 результаты измерения водородного показателя в диапазоне температур от 5 до 37 °С хорошо согласуются с результатами большинства участников сличений, что подтвердило измерительные возможности усовершенствованного эталона.

В 2013 году учёным-хранителем эталона рН ГЭТ 54-2011 был назначен к.т.н. Сергей Викторович Прокунин. Под его руководством продолжаются исследования по разработке и переизданию государственных стандартов в области рН метрии, пересмотру опорных значений буферных растворов, представленных в международной рекомендации МОЗМ Р54 «Шкала рН водных растворов». Одним из наиболее важных пересмотренных документов является ГОСТ «ГСИ. Государственная поверочная схема для средств измерений рН». 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. Разработка государственной поверочной схемы для средств измерения рН явилась одним из ключевых звеньев создания системы обеспечения единства измерений в области рН-метрии как в России, так и в странах СНГ. Необходимость разработки нового стандарта была связана с возникновением потребности метрологического обеспечения нового парка средств измерений рН, отличающихся, прежде всего, высокой точностью, во многих отраслях науки и производства: в клинической лабораторной диагностике, микробиологии, производстве лекарств, пищевых продуктов, косметических средств и т.д.

Наряду с вышеупомянутыми работами на Государственном первичном эталоне рН проводятся и научные исследования. Так, в 2015 году начаты работы по изучению влияния изотопного состава воды на водородный показатель буферных растворов. С практической точки зрения данные исследования позволят оценить отклонение величины рН в растворителях с изменённым изотопным составом по водороду, в частности, содержащих тритий, что в дальнейшем позволит производить буферные растворы для калибровки оборудования таким образом, чтобы получать действительные значения рН при анализе сред с изменённым изотопным составом по водороду.

В 2018 году начались работы по модернизации первичного эталона, связанной с необходимостью проведения измерений рН в сильнокислотной области.

Основными целями модернизации Государственного первичного эталона ГЭТ 54-2011 являются:

- разработка метода и средств воспроизведения, хранения и передачи показателя рН активности ионов водорода в сильнокислотном диапазоне от 0 до 1 ед. рН;
- расширение диапазона измерений водородного показателя в области от 0 до 1 ед. рН;
- совершенствование системы метрологического обеспечения в области рН-метрии с учётом комплексного развития промышленности.

Создание буферных растворов со значениями рН в диапазоне от 0 до 1 позволит в будущем проводить международные сличения в сильнокислотном диапазоне с последующим присвоением СМС строк. Для подтверждения значений изготовленных растворов была рассмотрена возможность проведения двухсторонних сличений с ПТБ.

Ещё одна цель модернизации эталона — метрологическое обеспечение медицинского оборудования для проведения диагностики желудочно-кишечного тракта.

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

Подводя итог, следует сказать, что ФГУП «ВНИИФТРИ» является ведущим институтом в области метрологического обеспечения по рН-метрии в России, оказывая услуги по поверке и калибровке рабочих эталонов рН ведущим центрам стандартизации и метрологии, которые, в свою очередь, обеспечивают метрологические работы всех потребителей в России.

Литература

1. Karpov O.V., Maksimov I.I., Seifer A.L. AQUEOUS-SOLUTION PH SCALES // Measurement Techniques. 2000. Т. 43. № 11. Р. 998–1003.
2. 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.
3. Официальный сайт Международного бюро мер и весов [Электронный ресурс]. URL: https://kcdb.bipm.org/appendixC/QM/RU/QM_RU_6_7.pdf