

УДК 53.044

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СКОРОСТИ ПОДАЧИ ВОДОРОДА НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ НАСЫЩЕНИЯ ВОДОРОДНОГО ЭЛЕКТРОДА В ЯЧЕЙКЕ ХАРНЕДА

А.И. Добровольский, С.В. Прокунин, А.М. Шанурин

ФГУП «ВНИИФТРИ», Менделеево
mera@vniiftri.ru

Данная публикация посвящена изучению эффективности насыщения водородного электрода в электрохимической ячейке Харнеда. Наиболее быстрое и полное насыщение водородного электрода является одним из ключевых критериев при использовании электродов в составе Государственного первичного эталона рН (ГЭТ 54-2011). Степень насыщения водородного электрода в конечном итоге влияет на время достижения стационарного состояния в электрохимической ячейке, а значит, определяет общее время, необходимое для определения величины водородного показателя.

This publication is devoted to study of effectiveness of hydrogen electrode saturation in the electrochemical Harned cell. The fastest and fullest saturation of hydrogen electrode is one of the key criteria when using electrodes being a part of State primary standard pH SS 54-2011. Level of hydrogen electrode saturation ultimately influences the attainment of a steady state time in the electrochemical cell, thus determining the total time necessary for defining the hydrogen parameter value.

Ключевые слова: водородный электрод, насыщение, ячейка Харнеда.

Key words: hydrogen electrode, saturation, Harned cell.

Для обеспечения передачи водородного показателя в водных растворах рН служит Государственный первичный эталон показателя рН активности ионов водорода в водных растворах (ГЭТ 54-2011). В состав эталона рН входят водородные электроды, которые являются основным первичным измерительным элементом при определении величины водородного показателя в ячейке Харнеда.

Согласно ГОСТ: 8.134-2014 «Государственная система обеспечения единства измерений (ГСИ). Метод измерений рН на основе ячеек Харнеда» и литературным данным [1] при измерениях величины электродвижущей силы (Э.Д.С.) с использованием водородного электрода, следует пропускать поток водорода равный 1–2 пузырька в секунду. Объем 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. В предварительных

экспериментах было установлено, что за определённое количество времени число пузырьков составляет от 62 до 142 в минуту. Такое большое различие в количестве пузырьков может привести к искажению результатов, при определении водородного показателя, что является недопустимым при эксплуатации эталона, поэтому становится очевидной задача определения точного количества водорода, пропускаемого через ячейку Харнеда, а также сведение к минимуму разницы между потоками от ячейки к ячейке.

Целью настоящей работы являлось точное определение и подбор оптимального потока водорода, проходящего через ячейку Харнеда.

Для проведения экспериментов использовалась система точного дозирования, состоящая из электронных регуляторов массового расхода газа, предназначенных для высокоточного регулирования потоков водорода в автоматическом режиме. Регуляторы состоят из теплового измерителя массового расхода, прецизионного регулирующего клапана и ПИД регулятора на основе микропроцессора с преобразователем сигнала. Диапазон дозирования водорода находился в пределах от 0,16 до 60 мл/мин.

Принципиальная схема экспериментальной установки представлена на рисунке 1.

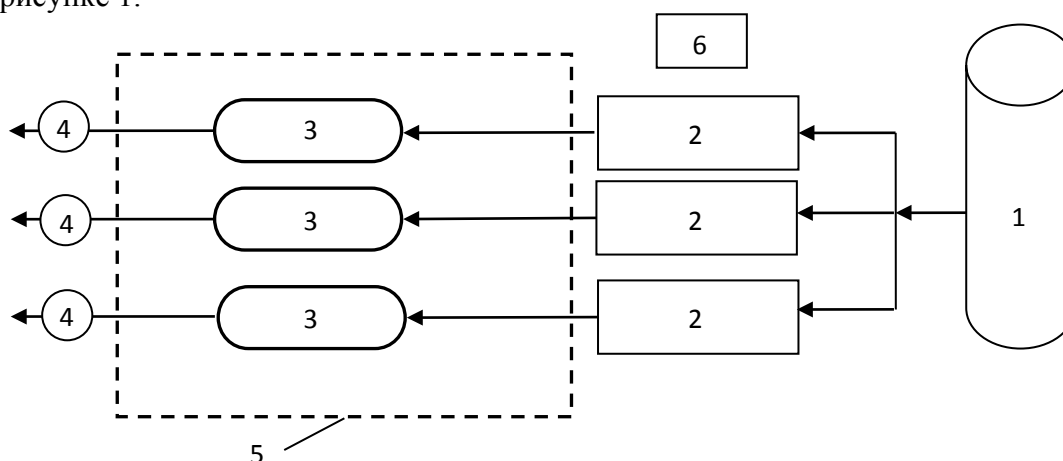


Рис. 1. Принципиальная схема системы точного дозирования водорода:

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

Все измерения проводились при предварительно установленных и откалиброванных потоках водорода равными 10,3, 15,04, 20,00 мл/мин. В ячейки заливали раствор соляной кислоты с концентрацией $m(\text{HCl}) \sim 0,01$ моль/кг. Результаты экспериментов для одной из ячеек представлены на рисунке 2.

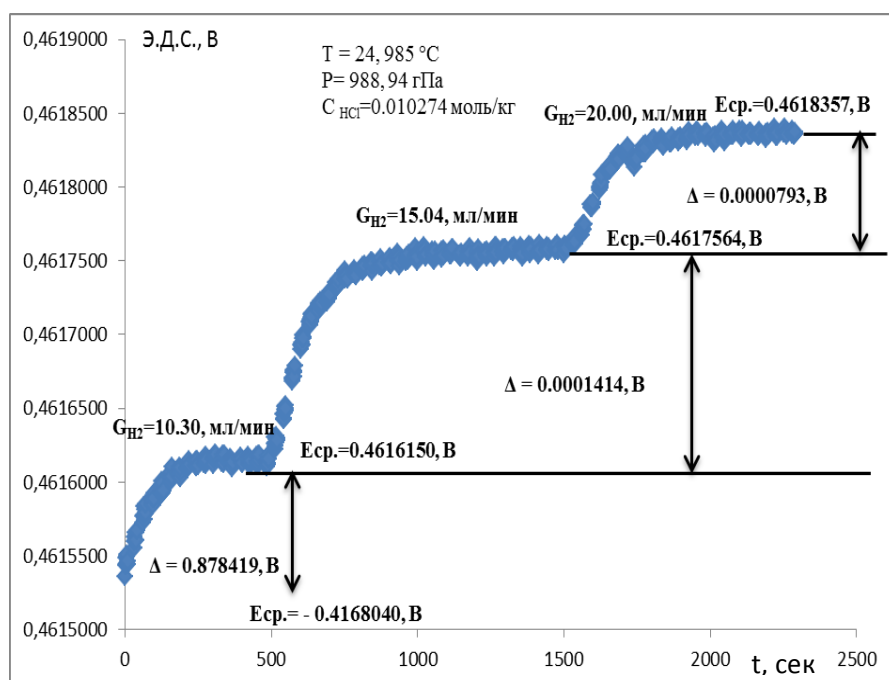


Рис. 2. Результаты экспериментов по определению эффективности насыщения водородного электрода

Как видно из представленных данных, при увеличении потока водорода, значение Э.Д.С. возрастает, причем, резкий рост Э.Д.С. наблюдается в начале эксперимента, при потоке 10,3 мл/мин. На этом участке прирост Э.Д.С. максимальный и составляет $\Delta = 0,878419$ вольт. При увеличении потока водорода до 15,04 мл/мин рост Э.Д.С. составляет всего лишь $\Delta = 0,0001414$ вольт, что свидетельствует о практически полном насыщении электрода водородом. Увеличение потока водорода до 20,00 мл/мин не приводит к значительному увеличению Э.Д.С. ($\Delta = 0,0000793$ вольт). При потоке водорода 40÷60 мл/мин наблюдался унос жидкости из электрохимической ячейки, что является недопустимым фактором при эксплуатации эталона.

Для определения оптимального потока водорода в ячейке была построена тройная диаграмма (рисунок 3) в координатах по оси x – скорость подачи водорода, по левой оси y – время, необходимое для насыщения электрода, по правой оси y – общее количество израсходованного водорода.

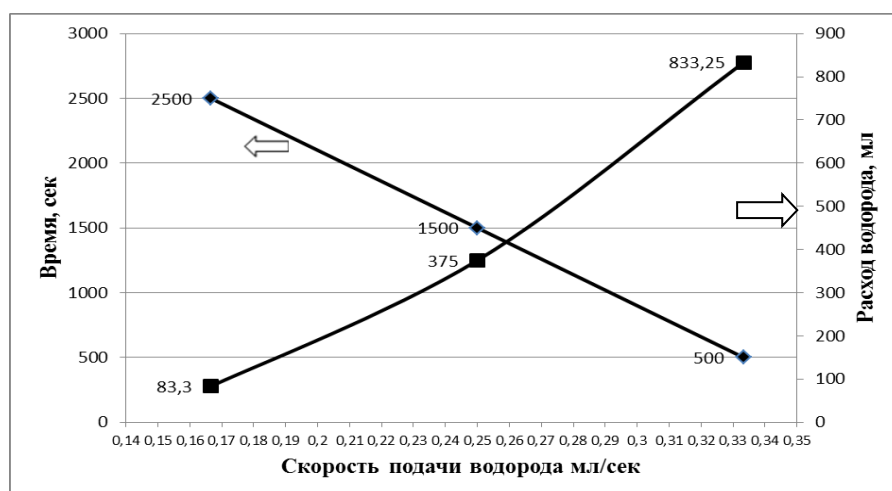


Рис. 3. Диаграмма для определения оптимального потока водорода

Критерием оптимального потока считали точку пересечения графиков. Из диаграммы видно, что оптимальный поток водорода составляет $0,258 \div 0,260$ мл в секунду, что соответствует 15,5–15,6 мл в минуту.

Для подтверждения полученных значений были проведены эксперименты в аналогичных условиях, результаты которых представлены в таблице 1.

Таблица 1

Результаты экспериментов по определению оптимального потока водорода

№ Эксперимента	Поток водорода, мл/мин	Э.Д.С., В	Разница Э.Д.С., В	Оптимальный поток, мл/мин
1	0	-0,4168040	0,878419	15,48
	10,30	0,4616150	0,0001414	
	15,04	0,4617564	0,0000793	
	20,00	0,4618357	-	
2	0	-0,3934897	0,8548555	15,60
	10,30	0,4613658	0,0001767	
	15,04	0,4615425	0,0000974	
	20,00	0,4616399	-	
3	0	-0,3960567	0,8575096	15,60
	10,30	0,4614529	0,0001579	
	15,04	0,4616108	0,0000911	
	20,00	0,4617019	-	

Из таблицы видно, что все полученные значения хорошо воспроизводятся. На основании этого можно сказать, что оптимальный поток водорода при определении величины водородного показателя в ячейках Харнеда находится в диапазоне от 15,4 до 15,6 мл/мин.

По результатам работы установлено, что водородные электроды, в составе Государственного первичного эталона показателя рН, показали стабильное значение потенциала с одинаковым отклонением, при изменении потока водорода в интервале от 10 до 20 мл/мин.

Литература

1. Бейтс Р. Определение рН. Теория и практика. – Химия, 1972.