

УДК 544.6.076.337

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ВОДОРОДНОГО ПОКАЗАТЕЛЯ ФОСФАТНОГО БУФЕРНОГО РАСТВОРА

В.И. Добровольский, И.В. Морозов, С.В. Прокунин А.Н. Щипунов

ФГУП «ВНИИФТРИ», Менделеево
mera@vniiftri.ru

Данная работа посвящена исследованию температурной зависимости водородного показателя фосфатного буферного раствора со значением рН 7,00 для дальнейшего усовершенствования шкалы рН с целью метрологического обеспечения средств измерений.

This work is devoted to research of temperature dependence of the hydrogenous parameter of phosphate buffer solution with value рН 7.00 for further improvement of рН scale aimed at metrological support of measuring means.

Ключевые слова: температурная зависимость, температурный показатель, фосфатный буферный раствор, шкала рН.

Key words: temperature dependence, hydrogen parameter, phosphate buffer solution.

Измерения водородного показателя являются на сегодняшний день одними из самых распространенных методов контроля состава водных сред. рН-основополагающей, важнейшей физико-химической величины, характеризующей кислотно-щелочные свойства растворов. Значение рН является важнейшим параметром при прохождении многих химических реакций. Благодаря развитию современных технологий и новым инженерным решениям в области рН-метрии, процесс измерения водородного показателя упростился и стал доступен более широкому кругу пользователей.

С 2003 г. ФГУП «ВНИИФТРИ» выпускает рабочие эталоны 2-го разряда рН, которые предназначены для поверки, градуировки и калибровки средств измерений рН по ГОСТ 8.120-2014, а также для контроля метрологических характеристик СИ при проведении испытаний, в том числе для целей утверждения типа, для контроля погрешностей методик выполнения измерений (МВИ) рН жидких сред. В 2013 году ФГУП «ВНИИФТРИ» внес в Государственный реестр средств измерений Российской Федерации буферный раствор со значением рН=7,00 – рабочий эталон рН 2-го разряда, являющийся одним из самых востребованных из нестандартных растворов при поверке и калибровке средств измерений рН.

Однако, несмотря на востребованность, данные буферные растворы отсутствуют во вторичных шкалах рН как России, так и за рубежом [1–3].

В настоящее время ведутся совместные международные работы по пере-

смотру и гармонизации шкал рН в рамках рекомендации Международной организации законодательной метрологии (МОЗМ). Так как разрабатываемая шкала будет содержать в себе значение рН = 7,00 в области температур от 5 до 50 °С, то появилась необходимость исследовать температурную зависимость буферного раствора в данном диапазоне.

Поэтому целью настоящей работы являлось исследование температурной зависимости буферного раствора, воспроизводящего значение рН=7,00.

Для проведения экспериментов был приготовлен фосфатный буферный раствор в количестве 5 литров. Рецепт приготовления буферного раствора приведена в таблице 1. Для приготовления раствора были взяты химические вещества, которые были предварительно очищены методом двойной перекристаллизации с использованием деионизованной воды с удельной проводимостью не менее 18 МОм/см. После проведения перекристаллизации вещества были подвергнуты трехстадийной сушке при температурах 30, 50 и 110 °С до постоянной массы навески «свидетеля».

Таблица 1

Рецептура приготовления буферного раствора со значением рН=7,00

| Химические вещества, входящие в буферный раствор | Масса* веществ, входящих в состав буферного раствора, г | Концентрация веществ в рабочем эталоне, моль/кг | Значение рН рабочего эталона при температуре 25 °С |
|--|---|---|--|
| Калий дигидрофосфат KH_2PO_4 | 2,8400 | 0,021 | 7,00 |
| Натрий моногидрофосфат Na_2HPO_4 | 4,2500 | 0,030 | |
| * – приведены массы навесок для приготовления 1 дм ³ (1 л) буферного раствора при температуре 20 °С | | | |

При проведении экспериментов по исследованию температурной зависимости рН фосфатного буфера была использована экспериментальная установка, представленная на рисунке 1.

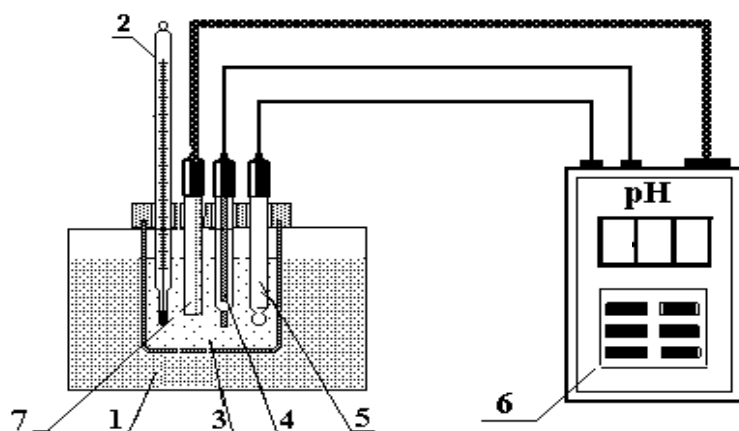


Рис. 1. Установка для определения температурной зависимости рН фосфатного буфера: 1 – термостат водяной; 2 – термометр ртутный стеклянный лабораторный; 3 – стакан с буферным раствором – рабочим эталоном рН; 4 – электрод сравнения (вспомогательный электрод) из состава прибора; 5 – измерительный (стеклянный) электрод из состава прибора; 6 – измерительный преобразователь из состава прибора; 7 – термокомпенсатор с соединительным кабелем

Методика экспериментов заключалась в последовательном измерении значений водородного показателя стеклянным измерительным электродом в термостатируемой емкости с буферным раствором со значением $\text{pH}=7,00$ ($T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$) с шагом изменения температуры равным $0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Температура раствора контролировалась при помощи высокоточного платинового термометра с погрешностью измерений $0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$. К сожалению из-за внешних условий окружающей среды и технической возможности термостата, удалось достичь минимального значения температуры в $15\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Было проведено 5 независимых экспериментов, в результате которых определена температурная зависимость рН фосфатного буферного раствора в интервале от 15 до $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, представленная на рисунке 2.

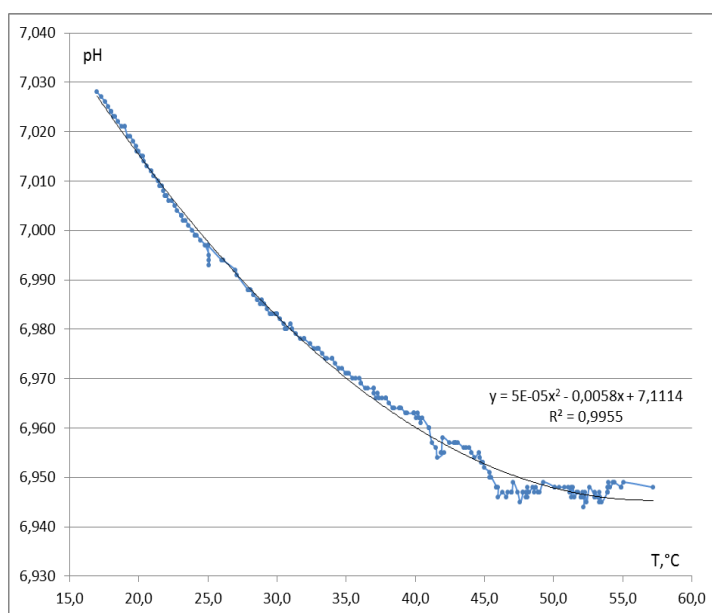


Рис. 2. Температурная зависимость pH фосфатного буферного раствора

Как видно из полученных данных, значение pH при увеличении температуры раствора уменьшается, что хорошо согласуется с литературными данными [4].

По результатам полученных значений температурной зависимости была сформирована таблица со значениями pH в ключевых точках с температурным шагом 5 °С.

Таблица 2

Ключевые точки температурной зависимости.

| Температура, °С | pH | Δ pH |
|-----------------|------|-------|
| 10* | 7,06 | ±0,02 |
| 15 | 7,04 | ±0,02 |
| 20 | 7,02 | ±0,01 |
| 25 | 7,00 | ±0,01 |
| 30 | 6,98 | ±0,01 |
| 35 | 6,97 | ±0,01 |
| 40 | 6,96 | ±0,01 |
| 45 | 6,95 | ±0,02 |
| 50 | 6,95 | ±0,02 |

* – значение, полученное экстраполяцией графика на рис. 2.

Погрешность определения pH составила $\pm 0,01$, в диапазоне температур от 20 до 40 °С и $\pm 0,02$ при температурах, лежащих за пределами указанного диапазона.

По результатам работы планируется включить данные таблицы 2 в шкалу pH, гармонизированную в рекомендации Р54 «Шкала pH водных растворов» МОЗМ.

Литература

1. ГОСТ 8.135. Государственная система обеспечения единства измерений. Стандарт-титры для приготовления буферных растворов - рабочих эталонов pH 2-го и 3-го разрядов. Технические и метрологические характеристики. Методы их определения.
2. DIN 19266-2015 pH measurement - Reference buffer solutions for the calibration of pH measuring equipment.
3. Measurement of pH. Definition, standards, and procedures (IUPAC Recommendations 2002), Pure Appl. Chem., 74, 2169 (2002).
4. Бейтс Р. Определение pH. Теория и практика. Издательство «Химия». 1972.