

УДК 006.91:544.6+620.3

ИЗУЧЕНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ ПОТЕНЦИАЛОВ ХЛОРСЕРЕБРЯНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ, ИЗГОТОВЛЕННЫХ ДЛЯ ГОСУДАРСТВЕННОГО ПЕРВИЧНОГО ЭТАЛОНА ПОКАЗАТЕЛЯ рН

А.А. Глаздов, С.В. Прокунин, А.В. Апрелев

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

Данная публикация посвящена изучению стабильности во времени потенциалов хлорсеребряных электродов. Стабильность потенциалов является одним из ключевых критериев при использовании электродов в составе Государственного эталона. Предварительно отобранные электроды показали стабильное значение потенциала, которое допускает их применение в составе ГЭТ.

This publication is dedicated to the study of the stability in time potential silver-silver chloride electrodes. The stability of the potential is a key criterion for the use of electrodes within the State standard. Preliminary selected electrodes showed a stable value of the potential, which allows their use in the composition of the State standard.

Ключевые слова: Государственные эталоны, шкала рН, хлорсеребряные электроды

Для обеспечения шкалы рН служит Государственный первичный эталон показателя рН активности ионов водорода в водных растворах ГЭТ 54-2011 [1]. Первичный эталон обеспечивает воспроизведение показателя рН активности ионов водорода в водных растворах в диапазоне от 1 до 12 в интервале температур от 0 до 95°C со среднеквадратичным отклонением результата измерения, не превышающим 0,001 при температуре 25°C при 10 независимых измерениях. Общий вид эталона представлен на рис. 1.



Рис. 1. Общий вид ГЭТ 54-2011

В состав первичного эталона показателя рН входят хлорсеребряные электроды, которые являются основным первичным измерительным элементом при определении величины водородного показателя в ячейке Харнеда в соответствии с рекомендациями IUPAC Recommendations 2002 [2]. Измерительная часть электрода представляет собой спираль из платиновой проволоки диаметром $d = 0,5$ мм, расположенной внутри сферы с внутренним слоем серебра (80-85%) и внешним слоем хлорида серебра (20-15%) [3]. Платиновая проволока впаяна в стеклянную трубку длиной 13 см.

В последнее время появилась потребность в новых хлорсеребряных электродах, которая обусловлена значительным возрастом и, как следствие, ухудшением метрологических характеристик используемых в настоящее время электродов, возраст которых превышает 12 лет. Для решения этой проблемы были изготовлены новые хлорсеребряные электроды в количестве 16 штук. Процедура изготовления включала в себя получение пасты оксида серебра с последующим процессом «состаривания» пасты в течение 4-5 недель. Далее пасту послойно наносили на платиновую заготовку, формируя сферу, и проводили термическое разложение пасты до металлического серебра. Процесс повторяли до достижения массы серебряного шарика $m(\text{Ag}) = 150-200$ мг [3]. Затем электроды подвергали электрохимическому хлорированию для создания внешнего слоя хлорида серебра (15-20%) [3]. Заключительным этапом изготовления являлся отбор электродов путем сравнения их потенциалов относительно друг друга. Для этого использовали установку, схема которой представлена на рис. 2.

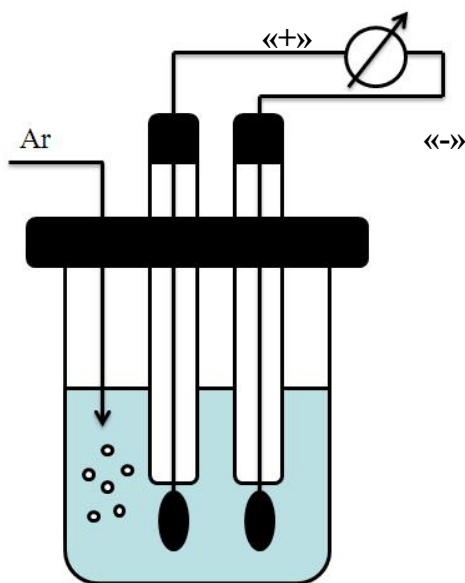


Рис. 2. Установка для определения разности потенциалов хлорсеребряных электродов относительно реперного электрода

Методика отбора состояла в следующем: выбирался один реперный электрод, потенциал которого принимался за нулевое значение, и относительно него проводили измерение потенциалов других электродов. Измерение проводили в растворе NaCl с концентрацией $m = 0,01$ моль/кг при температуре $T = 25^{\circ}\text{C}$ и постоянном пропускании инертного газа через раствор. Критерием отбора электродов является разность потенциалов между ними, которая должна составить не более 100 мкВ [3]. Электроды, потенциалы которых отличаются больше, чем на 100 мкВ, отбраковываются. После процедуры сравнения электроды промывают и помещают в 0,005 М раствор соляной кислоты для постоянного хранения.

После определения относительной разности потенциалов между электродами необходимо было измерить и подтвердить временную стабильность стандартного потенциала каждого электрода для применения их в составе государственного эталона. Таким образом, целью настоящей работы было изучение стабильности потенциалов хлорсеребряных электродов, изготовленных для Государственного первичного эталона показателя рН активности ионов водорода ГЭТ 54-2011. Внешний вид изготовленного электрода представлен на рис. 3.

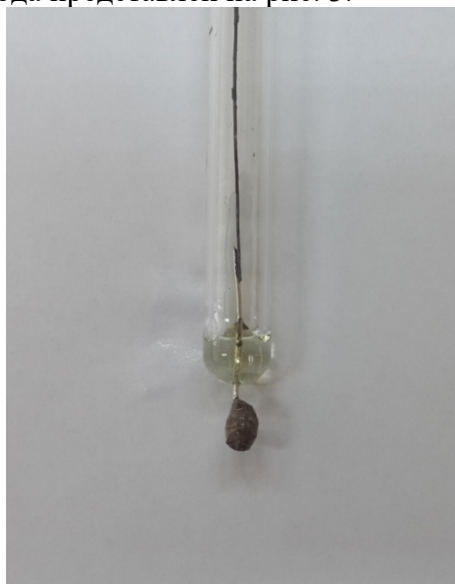


Рис. 3. Внешний вид хлорсеребряного электрода

По результатам отбора, описанного выше, были выбраны две группы электродов с наиболее близкими значениями электродных потенциалов. Измерения стандартных потенциалов шести хлорсеребряных электродов проводились в течение двух месяцев на Государственном первичном эталоне ГЭТ 54-2011 при $T = 25^{\circ}\text{C}$, предварительно установленном потоке

водорода, равным ~ 10 мл/мин и моляльной концентрации соляной кислоты $m(\text{HCl}) \sim 0,01$ моль/кг. Данные процесса измерения представлены на рис. 4.

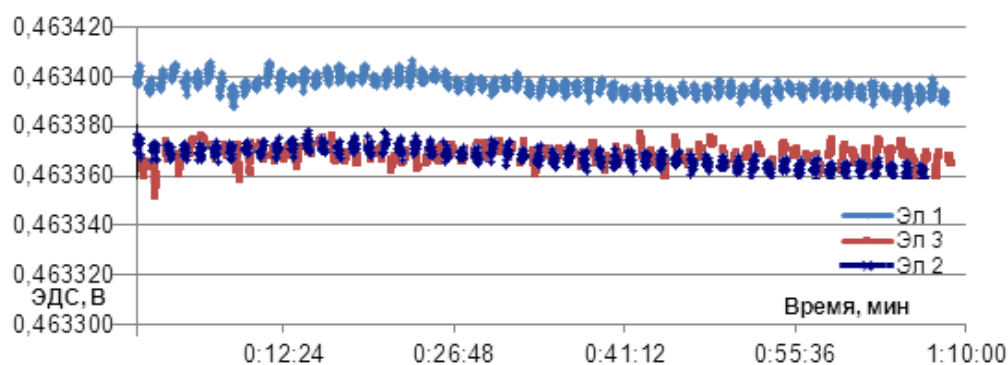


Рис. 4. Определение E^0 электродов 1, 2, 3 при потоке водорода равным ~ 10 мл/мин, $T = 25^\circ\text{C}$, $m(\text{HCl}) \sim 0,01$ моль/кг

Непосредственный процесс измерения проходил в течение нескольких часов. Через 3 недели измерения повторялись. Для каждого электрода измерение стандартного потенциала проводилось 3 раза. В табл. 1 представлены результаты экспериментов по определению стабильности стандартных потенциалов хлорсеребряных электродов под номерами 2, 4, 6, 1, 3, 5. Таблица 1

Результаты экспериментов по определению стабильности стандартных потенциалов хлорсеребряных электродов

Номер электрода	E_1^0 , мВ	E_2^0 , мВ	E_3^0 , мВ	Максимальное отклонение, мВ
2	222,312	222,344	222,319	0,032
4	222,202	222,214	222,215	0,013
6	222,222	222,146	222,229	0,080
1	222,304	222,227	222,282	0,077
3	222,278	222,288	222,281	0,010
5	222,202	222,188	222,197	0,014

При сравнении полученных значений потенциалов E^0 с литературными данными [3] в аналогичных условиях оказалось, что все значения хорошо согласуются с ранее полученными и лежат в диапазоне $222,24 \pm 0,1$ мВ. Следует отметить, что максимальное отклонение стандартных потенциалов хлорсеребряных электродов в проведенных экспериментах составило 0,080 мВ, при допустимом отклонении 0,1-0,2 мВ [3]. Исходя из полученных

данных можно сделать вывод, о том, что все изготовленные электроды обладают допустимым отклонённым стандартных потенциалов, что делает возможным использовать их в составе ГЭТ 54-2011.

Для подтверждения этого предположения изготовленные электроды были задействованы при передаче единицы показателя активности водорода рН к стандарт-титрам - рабочим эталонам рН первого разряда. С использованием электродов первой группы было установлено значение рН для буферного раствора высокочистого гидрофталата калия, которое составило рН = 4,005, что полностью подтверждает предыдущие измерения для данного вещества ранее с использованием старых электродов и с рекомендациями ИЮПАК [2]. Аналогичные результаты были получены на всех изготовленных хлорсеребряных электродах. На основании полученных данных было принято решение об использовании изготовленных электродов в составе ТЭТ 54-2011 на постоянной основе.

Следует также отметить, что полученные электроды были задействованы в международных ключевых сличениях АРМР-К91. В настоящее время ожидается отчет А от лаборатории-координатора. При положительных результатах сличений АРМР-К91 планируется изготовить по аналогичной технологии новые хлорсеребряные электроды на базе электродов с возрастом 12 лет путем удаления внешнего слоя серебра и нанесения нового.

Заключение

Хлорсеребряные электроды, изготовленные для Государственного первичного эталона показателя рН показали стабильное значение потенциала, которое допускает их применение в составе ГЭТ 54-2011.

Литература

1. <http://www.vniiftri.ru/index.php/ru/science/ion/16-ion>.
2. Measurement of pH. Definition, standards, and procedures// Pure Appl. Chem., v. 74, №. 11, p. 2169–2200, 2002.
3. Бейтс Р. Определение рН. Теория и практика.- М.: Химия, 1972, стр. 247-251.