

УДК 006.91:544.6.076.327

МЕТРОЛОГИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ АКТИВНОСТИ ИОНОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Д.Д. Фролов

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

Рассмотрены процедуры метрологического обеспечения измерений активности ионов в водных растворах на основе государственного первичного эталона ГЭТ 171-2011. Приведены основные характеристики эталона и бюджет неопределённости.

Procedures of metrological basis for ion activity measurement in water solutions based on state primary etalon GET 171-2011 are shown. Etalon general characteristics and uncertainty budget are given.

Ключевые слова: государственный эталон, активность ионов, водные растворы

Измерения активности ионов в водных растворах с применением ионоселективных электродов (ИСЭ) получили широкое распространение в связи с их простотой, дешевизной и относительно малым временем анализа. Эти измерения применяются при контроле состава природных и технологических сред в сельском хозяйстве, медицине, пищевой промышленности, экологии.

Частным случаем измерений активности ионов в водных растворах (рХ) является измерение водородного показателя (рН) раствора. Существенным отличием здесь является наличие прочного метрологического базиса [1,2], ряда стандартных растворов, воспроизводящих единицу рН и чёткой цепочки прослеживаемости к государственному первичному эталону. Это обеспечивает высокую надёжность и степень доверия к получаемым результатам.

Для метрологического обеспечения измерений рХ за рубежом используется два различных подхода. Первый подход (А), используемый NIST, предполагает поставку заказчику высокочистого вещества (> 99,9 % чистоты) с аттестованным содержанием основного компонента. На основании прилагаемой инструкции заказчик готовит раствор с известной концентрацией вещества весовым методом и рассчитывает активность целевого иона в растворе по предложенной формуле. Второй подход (Б), получивший более широкое распространение, основан на поставке заказчику готового раствора высокочистого вещества с аттестованной массовой концентрацией иона в растворе. Как правило, показатель активности для этих растворов не указывается. Достоинства и недостатки этих подходов приведены в табл. 1.

Таблица 1.

Сравнение подходов к обеспечению измерений рХ.

Подход	Достоинства	Недостатки
А	Возможно изготовление широкого спектра растворов с требуемыми активностями	Часть работ по изготовлению стандартного раствора переложена на потребителя Специфические условия хранения
Б	Готовый к применению стандарт	Очень ограниченный набор воспроизводимых значений рХ Как правило, приводится только значение массовой концентрации иона в растворе

В 2008 году во ВНИИФТРИ был утверждён Государственный первичный эталон показателей рН активности ионов в водных растворах ГЭТ 171-2008, модернизированный в 2011 году. Основные характеристики данного эталона: диапазон измерений рХ 1 ... 7; случайная погрешность воспроизведения 0,001; неисключённая систематическая погрешность 0,0016. Также, на основе анализа парка средств измерений, была создана поверочная схема [3].

Эталон состоит из трёх основных частей: набора проточных электрохимических ячеек с ИСЭ и электродом сравнения, ионного хроматографа и кулонометрической ячейки горизонтального типа, аналогичной использующейся в различных метрологических институтах.

Электрохимические ячейки могут соединяться последовательно, позволяя проводить исследование многокомпонентных растворов по нескольким ионам. Последняя ячейка в цепочке служит для размещения электрода сравнения. Такой подход позволяет, во-первых, существенно сократить время анализа и калибровки, во-вторых, обеспечить высокую воспроизводимость результатов и, в третьих, в ряде случаев проводить измерения значения рХ > 6. Ячейки применяются для выходного контроля выпускаемой продукции.

В качестве модели, описывающей измерение активности с помощью ИСЭ, было выбрано модифицированное уравнение Никольского – Эйзманна, переписанное в виде:

$$a_i = \exp\left(\frac{z_i F [\Delta E_i - (E_i^0 + E_J + D)]}{kRT}\right) - \sum_{j \neq i} K_{i,j} \cdot a_j^{\frac{z_j}{z_i}}. \quad (1)$$

На основании данной модели был рассчитан бюджет неопределённости измерений, приведённый в табл. 2 (показаны только наиболее значимые вклады).

Расчёт бюджета неопределённости рХ по модели (1).

Фактор	Единицы измерения	Тип	Неопределённость (u_i)	Итоговый вклад ($u_i \cdot c_i$)
Калибровка (E_0)	мВ	A	0,02	$4 \cdot 10^{-5}$
Разность потенциалов (ΔE)	мВ	A	0,02	$4 \cdot 10^{-6}$
Диффузный потенциал (E_J)	мВ	A	0,3	$3 \cdot 10^{-4}$
Дрейф (D)	мВ	A	0,01	$4 \cdot 10^{-6}$
Температура (T)	К	A	0,1	$2 \cdot 10^{-5}$
Поправочный множитель (k)	-	A	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-5}$
Активности посторонних ионов (a_j)	моль/кг	B	$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$
Коэффициенты селективности ($K_{i,j}$)	-	B	0,1	$1 \cdot 10^{-5}$
Общая неопределённость типа A	-	A	$3 \cdot 10^{-4}$	
Общая неопределённость типа B	-	B	$2 \cdot 10^{-4}$	
Расширенная неопределённость ($k = 1$)			0,0005	
Расширенная неопределённость ($k = 2$)			0,0010	

Ионный хроматограф предназначен для анализа содержания наиболее распространённых примесей в веществах, используемых для приготовления калибровочных растворов и последующего учёта влияния примесей.

Кулонометрическая ячейка предназначена для высокоточной аттестации используемых веществ.

Для передачи значений рХ средствам измерений были разработаны моноэлементные растворы – рабочие эталоны (РЭАИ), представляющие собой растворы высокочистых веществ с аттестованной молярной концентрацией целевого иона ($\sim 0,1$ М). Из исходного раствора методом последовательных десятикратных измерений готовятся три дополнительных раствора, в дальнейшем используемые при калибровке средств измерений. Этих стандартов вполне хватает для обеспечения калибровки большинства средств измерений из приборного парка в Российской Федерации.

Литература

1. Buck R.P. et al. Measurement of pH. Definition, Standards and Procedures (IUPAC Recommendations 2002)// Pure Appl. Chem., v. 74, №. 11, 2002, p. 2169–2200.
2. ГОСТ 8.134-2014. Государственная система обеспечения единства измерений. Метод измерений pH на основе ячеек Харнеда.
3. ГОСТ Р 8.641-2013. Государственная поверочная схема для средств измерений электрохимическими методами ионного состава водных растворов (средств измерений рХ).