

УДК 006.91:544.6+620.3

**ВЛИЯНИЕ ЧИСТОТЫ ХИМИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ,  
ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ПРИ ИЗГОТОВЛЕНИИ РАБОЧИХ  
ЭТАЛОНОВ pH, НА МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ  
ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ  
ВОДОРОДНОГО ПОКАЗАТЕЛЯ**

С.В. Прокунин, Д.Д. Фролов, А.А. Глаздов

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

*Данная публикация посвящена обеспечению внедрения высокочистых веществ в метрологические работы на основе разработанных критериев при создании и совершенствовании государственных первичных эталонов (ГПЭ), методов и средств воспроизведения и передачи единиц величин, характеризующих химический состав веществ и материалов.*

*This publication is dedicated to ensure the implementation of high-purity substances in metrological works on the basis of the developed criteria for the establishment and improvement of the state primary standards methods and means of reproduction and transfer of the units of the quantities characterizing the chemical composition of substances and materials.*

*Ключевые слова: государственные эталоны, водородный показатель, единицы величины, химический состав*

Водородный показатель (pH) является наиболее важной физико-химической величиной, характеризующей кислотно-щелочные свойства растворов. Данная величина широко применяется для оценки качества неорганических и органических материалов, пищевых продуктов, лекарственных препаратов, нефти и нефтепродуктов, для изучения и контроля состояния водных объектов окружающей среды.

Согласно определению, значение pH включает в себя активность одного вида ионов и, следовательно, не может быть измерено непосредственно.

Величина pH соответствует отрицательному десятичному логарифму активности ионов водорода  $a_H$  в растворе:

$$pH = -\log(a_H) \quad (1)$$

или в терминах концентраций:

$$pH = -\log(c_H y_H / c^0) \quad (2)$$

$$pH = -\log(m_H \gamma_H / m^0), \quad (3)$$

где  $c_H$  – молярная концентрация ионов водорода, моль·дм<sup>-3</sup>;  $c^0$  – молярная концентрация ионов водорода в стандартном состоянии, равная 1 моль·дм<sup>-3</sup>;  $m_H$  – моляльность ионов водорода, моль·кг<sup>-1</sup>;  $m^0$  – моляльность ионов

водорода в стандартном состоянии, равная  $1 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$ ;  $u_{\text{H}}, \gamma_{\text{H}}$  – коэффициенты активности ионов водорода в двух системах выражения концентрации.

Для воспроизведения, хранения и передачи шкалы рН во ФГУП «ВНИИФТРИ» создан эталон шкалы рН, утверждённый 25 февраля 1998 г. Постановлением Госстандарта России в качестве Государственного первичного под регистрационным номером ГЭТ 54-98. Данный первичный эталон был предназначен для воспроизведения, хранения и передачи шкалы рН в диапазоне от 3,547 до 10,317. В 2011 году эталон был усовершенствован и получил название Государственного первичного эталона показателя рН активности ионов водорода в водных растворах ГЭТ 54-2011. Совершенствование было осуществлено путем введения в его состав двух новых буферных растворов, что позволило расширить границы воспроизведения рН от 1 до 12. Для измерения рН в новом эталоне был использован метод измерения на основе ячейки Харнеда в соответствии с рекомендациями IUPAC 2002 [1], что позволило уменьшить суммарную расширенную неопределенность (при  $p=0,99$ ) до 0,004.

На практике измерения на ГЭТ 54-2011 выполняют с помощью специальных растворов (рабочих эталонов рН), совокупность значений рН которых при разных температурах образует ряд реперных точек шкалы рН. Все эти растворы являются буферными, то есть обладают способностью сохранять практически постоянной концентрацию ионов водорода при добавлении небольших количеств кислоты или основания. В России для первичного метода определения рН традиционно используют буферные растворы, описанные в ГОСТ 8.134 ГСИ «Метод измерений рН на основе ячеек Харнеда» [2].

Следует также отметить, что во всех первичных измерениях рН в качестве измерительного электрода используют водородный электрод, который получают путем барботирования газообразного водорода при атмосферном давлении 101325 Па через раствор с активностью ионов водорода  $1 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$  с погруженной в него платиновой пластиной, покрытой платиновой чернью.

Свойства электрохимической системы «электрод – электролит» в значительной степени зависят от наличия примесей – даже незначительные количества посторонних веществ (как органических, так и неорганических) легко адсорбируются в межфазном слое и существенно искажают его свойства [3]. Поэтому к чистоте химических веществ в электрохимических измерениях предъявляются высокие требования. Также необходимо максимально возможно снизить попадание примесей на поверхность электрода до и во время измерений. Подготовительные операции должны включать тщательную очистку применяемых реактивов, многократную

перегонку растворителей, перекристаллизацию и прокаливание солей. В некоторых случаях недопустим контакт измеряемой системы с воздухом из-за наличия в нем следов углекислого газа, поэтому измерения проводят в атмосфере водорода или инертного газа (аргона, гелия и др.). При этом необходимо следить за полнотой вытеснения воздуха из системы. Как буферный раствор, так и газ должны быть тщательно очищены от посторонних примесей. Устанавливаемое в этих условиях значение потенциала воспроизводимо и стабильно во времени. Малейшие примеси соединений ртути или мышьяка, а также сероводорода и ряда других соединений резко ухудшают стабильность и отравляют электрод.

На практике в ходе эксплуатации ГЭТ 54-2011 в некоторых случаях было отмечено заметное смещение значений рН при одинаковых массах навесок веществ, используемых для приготовления эталонного буферного раствора. Следует отметить, что данное смещение наблюдалось только при смене партии химических реактивов, из которых изготавливались эталонные вещества. Ввиду этого было сделано предположение, что данное смещение происходит из-за влияния примесей находящихся в химических веществах, из которых приготавливаются эталонные растворы.

Таким образом, становится очевидным, что при проведении метрологических работ на Государственном первичном эталоне рН необходимо использовать только высокочистые химические реактивы, которые необходимо получать, используя методы глубокой очистки.

В рамках настоящей работы, предварительную подготовку химических веществ проводили путем дополнительной очистки химических реактивов отечественного производства квалификации не ниже ч.д.а. Конечным критерием их пригодности для эталонов сравнения является значение рН буферных растворов, приготовленных из стандарт-титров. Теоретические значения эталонных буферных растворов приведены в ГОСТ 8.134-2014 «Государственная система обеспечения единства измерений. Метод измерений рН на основе ячеек Харнеда» [2]. Для очистки веществ использовали воду с удельной электропроводностью не более  $5 \cdot 10^{-4}$  См·м<sup>-1</sup> при температуре 20 °С. Все химические процессы проводили в кварцевой или фторопластовой посуде для минимизирования поступления примесей из внешних источников возможного загрязнения.

Калий тетраоксалат 2-водный очищали двойной перекристаллизацией из водного раствора при температуре 50 °С, а затем удаляли влагу в сушильном шкафу с естественной вентиляцией при температуре  $(55 \pm 5)$  °С до постоянной массы.

Калий гидротартрат очищали двойной перекристаллизацией из водных растворов, после чего высушивали при температуре  $(110 \pm 5)$  °С до постоянной массы.

Калий фосфорнокислый однозамещенный очищали двойной  
*Альманах современной метрологии, 2016, №6*

перекристаллизацией из водно-этанольной смеси с объемным соотношением 1 : 1 с последующим высушиванием при температуре  $(110 \pm 5)$  °С до постоянной массы.

Натрий фосфорнокислый двузамещенный (безводный) получали из 12-водной соли этого же вещества путем трехкратной перекристаллизации из горячего водного раствора, после чего обезвоживали в сушильном шкафу с естественной вентиляцией поэтапно.

Натрий тетраборат 10-водный очищали трехкратной перекристаллизацией из водных растворов при температуре  $(50 \pm 5)$  °С. Сушили при комнатной температуре в течение 72 часов. Окончательную подготовку тетрабората натрия проводили выдерживанием соли в кварцевой чашке, помещенной в эксикатор над насыщенным раствором смеси хлорида натрия и сахарозы при комнатной температуре до постоянной массы.

Натрий углекислый кислый очищали трехкратной перекристаллизацией из водного раствора с барботированием углекислым газом.

Кальций гидроксид получали кальцинированием углекислого кальция при температуре  $(1000 \pm 10)$  °С в течение 1 ч. Образовавшуюся окись кальция СаО охлаждали на воздухе при комнатной температуре и медленно, небольшими порциями заливали водой при постоянном перемешивании до получения суспензии. Суспензию подогревали до кипения, фильтровали через стеклянный фильтр, затем снимали с фильтра, сушили в вакуум-эксикаторе до постоянной массы и измельчали до тонкого порошка.

По результатам экспериментов на Государственном первичном эталоне рН (рис. 1) было установлено, что предварительно очищенные химические реактивы, используемые в работе, не обладают достаточной степенью чистоты, так как значение величины водородного показателя существенно отличается от значения, приведенного в ГОСТ 8.134-2014 [2].

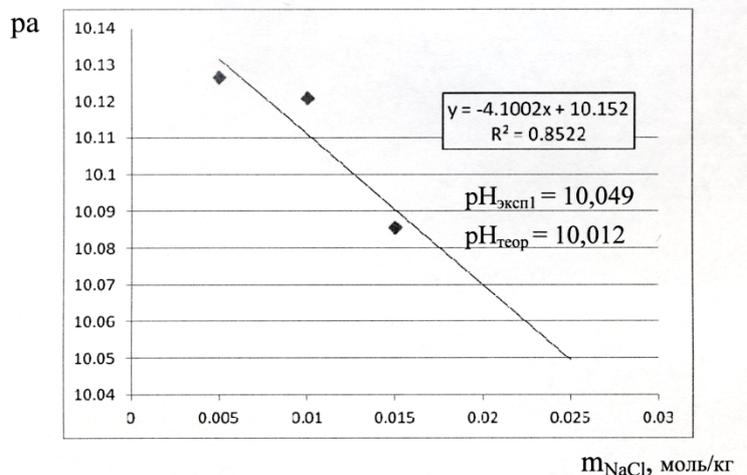


Рис. 1. Зависимость функции кислотности от концентрации хлорида натрия на примере использования очищенного натрия углекислого кислого ( $T = 25^\circ \text{C}$ )

Поэтому для обеспечения метрологической стабильности измерений буферных растворов, используемых в качестве эталонных в составе Государственного первичного эталона рН, требуется проводить многократную перекристаллизацию в комплексе с другими методами очистки. Недостатком такого метода является потеря исходного взятого вещества до 50 %.

После проведения многократной очистки эксперименты были проведены повторно в аналогичных условиях. Результаты экспериментов приведены на рис. 2.

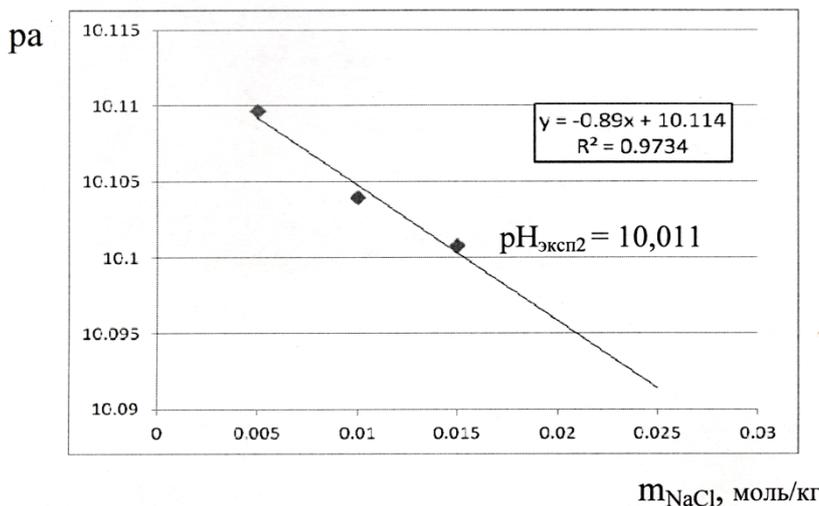


Рис. 2. Зависимость функции кислотности от концентрации хлорида натрия на примере использования многократно очищенного натрия углекислого кислого ( $T = 25^\circ \text{C}$ )

Как видно из представленных данных, величина водородного показателя эталонного буферного раствора при  $T = 25^\circ \text{C}$  составляет  $\text{pH} = 10,011$ . Учитывая заявленную суммарную неопределенность ГЭТ 54-2011, которая по паспорту составляет 0,004 при коэффициенте охвата  $k = 2$ , и сравнивая это значение с данными из ГОСТ 8.134-2014, где величина водородного показателя составляет 10,012, становится очевидным, что вещества, используемые при приготовлении буферного раствора очищены до нужной степени.

Подводя итог, следует упомянуть, что на сегодняшний день выбор способа получения и очистки органических и неорганических веществ является первостепенной задачей, и в первую очередь это связано с необходимостью создания эталонных веществ, используемых на государственных первичных эталонах с целью повышения их стабильности и воспроизводимости.

### 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 ГСИ Метод измерений pH на основе ячеек Харнеда.
3. Багоцкий В.С. Основы электрохимии. – М.: Химия, 1988, 400 с.