

МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ ВОДОРОДНОГО ПОКАЗАТЕЛЯ В СИЛЬНОКИСЛОТНОЙ ОБЛАСТИ

С.В. Прокунин

*ФГУП «ВНИИФТРИ», Менделеево, Московская обл., Россия,
mera@vniiftri.ru*

Аннотация. Статья посвящена метрологическому обеспечению водородного показателя (рН) в сильнокислотной области. В статье рассматриваются метрологические работы на Государственном первичном эталоне (ГПЭ) показателя активности рН ионов водорода в водных растворах ГЭТ 54-2011.

Ключевые слова: рН, мера кислотности, эталон, гастроэнтерология, буферный раствор, ионометрия.

METHODS FOR MEASURING PH VALUE IN STRONGLY ACIDIC FIELD

S.V. Prokunin

*FSUE "VNIIFTRI", Mendeleevo, Moscow region, Russia,
mera@vniiftri.ru*

Annotation. The article is devoted to the metrological support of the pH value in the strongly acidic field. The article discusses metrological works on the State primary standard (GPE) of the pH activity index of hydrogen ions in aqueous solutions GET 54-2011.

Key words: pH, measure of acidity, standard, gastroenterology, buffer solution, ionometry.

В 2018 году во ФГУП «ВНИИФТРИ» начались работы по совершенствованию Государственного первичного эталона показателя рН активности ионов водорода в водных растворах ГЭТ 54-2011.

В рамках этих работ разрабатываются меры кислотности для обеспечения передачи единицы от ГЭТ 54-2011 рабочим эталонам и средствам измерений рН в сильнокислотной области в диапазоне от 0,01 до 1 рН, весьма востребованной потребителями, которым необходимы точные и воспроизводимые измерения рН сред с сильно выраженными кислотными свойствами в различных отраслях промышленности, и, безусловно, в медицине.

Следует отметить, что в настоящее время на территории Российской Федерации эксплуатируются более 10000 приборов для гастроэнтерологических исследований. Для градуировки и калибровки данных приборов в кислотной области успешно применяется мера кислотности рН (номер в Государственном реестре СИ № 47547-11) с воспроизводимым значением рН 1,2 при температуре раствора $36,5 \pm 0,5$ °С. Временная стабильность производимой меры была многократно экспериментально подтверждена (рис. 1) [1].

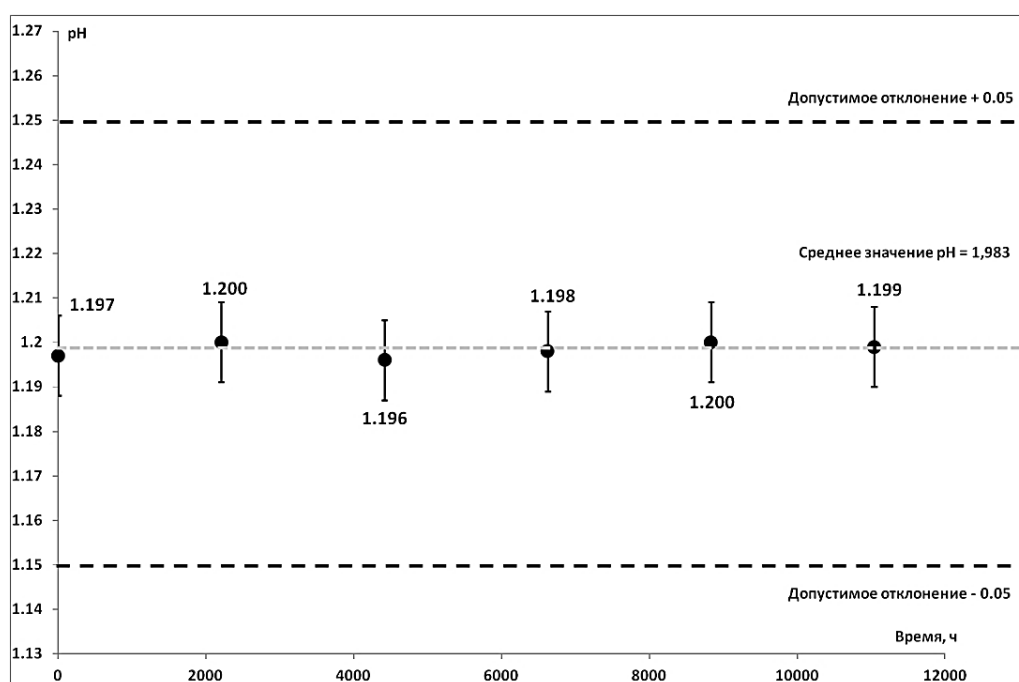


Рис. 1. Проверка стабильности значения pH меры кислотности

На сегодня наименьшее значение мер кислотности, производимое в Российской Федерации и за рубежом, — pH 1,1. Следовательно, метрологически прослеживаемая область измерения pH у большинства гастроэнтерологических приборов ограничена диапазоном от 1,1 до 9,2 [2]. Как известно из литературных данных [3–5], кислотность в желудке человека имеет значение водородного показателя от 0,8 до 8,3 pH, а при наличии заболевания эта величина может достигать до 0,6. Создание стабильных мер воспроизведения водородного показателя в интервале от 0,01 до 1,00 ед. pH с погрешностью не более $\pm 0,05$ pH позволит обеспечить более точную градуировку (настройку) pH-зондов, а значит, повысит точность и качество проведения гастроэнтерологических исследований, так как при некорректных результатах анализа желудочного сока человеку могут поставить неправильный диагноз и назначить лечение, в котором он не нуждается. Сложностью выполнения работы является специфика измерения pH в кислой среде из-за наличия кислотной ошибки [6], которую необходимо учитывать с использованием величины ионной силы раствора.

Во ФГУП «ВНИИФТРИ» проводится исследование возможности создания меры, воспроизводящей значение pH в диапазоне от 0,130 до 0,524 pH при температуре $T = 36,5$ °C с пределом допускаемой абсолютной погрешности $\pm 0,05$. Мера представляет собой смешанные в определённых пропорциях водный раствор соляной кислоты (0,1 М) и раствор хлорида калия (0,1 М).

Для приготовления мер растворение кислоты проводили в деионизованной воде с предварительно удалённым углекислым газом методом кипячения. Все растворы приготавливали гравиметрическим (весовым) методом. Для взвешивания использовали весы марки «Sartorius», имеющие в своём устройстве приспособление для дозирования жидких и сыпучих сред. Полученный раствор хранили в пластмассовом флаконе с герметичной крышкой с защитным кольцом, для устранения влияния примесей, попадающих из атмосферы.

Основным метрологическим критерием меры кислотности является воспроизводимость и стабильность значения рН. Для подтверждения воспроизводимости была проведена серия экспериментов, результаты которых представлены графически на рис. 2. Эксперименты проводили при температуре $T = 36,5 \text{ }^\circ\text{C}$. В качестве измерительного прибора применяли рН-метр со стеклянным электродом, аттестованный в качестве рабочего эталона рН 2-го разряда с погрешностью измерения, равной $\pm 0,02$ рН. Для градуировки рабочего эталона применяли стандарт-титр для приготовления буферного раствора — рабочего эталона рН 1-го разряда, воспроизводимое значение рН при температуре $+(36,5 \pm 0,5) \text{ }^\circ\text{C}$ составляет 1,649; погрешность воспроизведения рН — $\pm 0,006$.

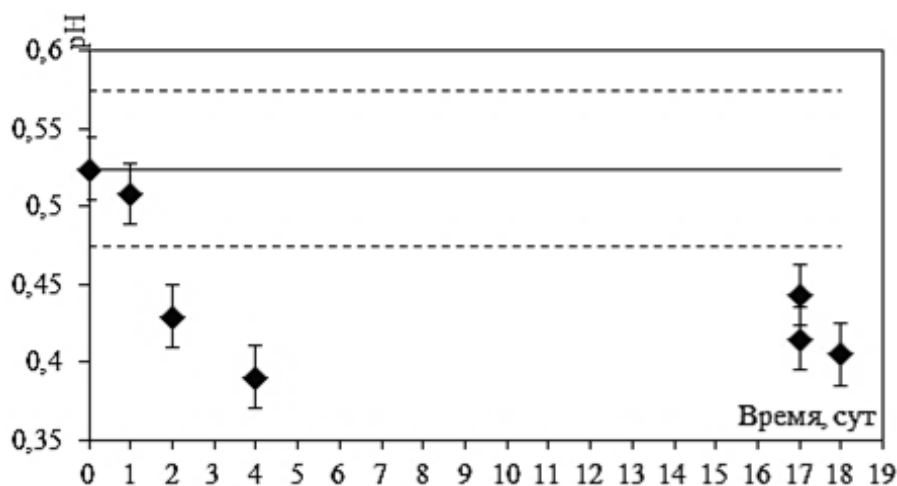


Рис. 2. Проверка стабильности меры кислотности с рН = 0,524

Как видно из представленных данных, полученные результаты метрологически нестабильны. По мнению автора, это связано с кислотной ошибкой [6], вызванной применением стеклянного электрода в системе «соляная кислота — стекло». Кислотная ошибка, а именно отклонение от прямолинейного соотношения между водородным показателем и электродвижущей силой, возникает из-за понижения активности воды, что приводит к падению

ЭДС электрода [7]. Невозможность использования классического стеклянного электрода привела к необходимости подбора других методов определения рН. Анализ литературы по данной тематике позволил сформулировать следующие шаги для решения возникшей проблемы:

1. Изготовление мер кислотности в диапазоне рН от 0,01 до 1,2.
2. Подбор материала и изготовление электродов для сильноокислых областей.
3. Отбор изготовленных электродов и определение стандартного потенциала относительно водородного электрода.

Следующий шаг был направлен на исследование возможности применения электродов на основе висмута. Такой выбор был сделан ввиду значительной инертности и нетоксичности данного химического элемента. При удовлетворительных показателях метрологических характеристик такие электроды могли быть конкурентами сурьмяных электродов, которые используются в настоящее время при клинической диагностике заболеваний желудочно-кишечного тракта человека.

Способ проведения экспериментов подробно описан в источнике [8].

Висмут — это редкоземельный металл, который обладает пассивацией и более инертен к галогеноводородам и к кислотам-окислителям, чем медь, за счёт образования прочно сцепленной оксидной плёнки в присутствии влаги, и, по сравнению с сурьмой, висмут менее токсичен по биологическому воздействию на организм. Помимо этого, висмут дешевле серебра и платины.

Была изготовлена партия висмутовых электродов методом плавления в тиглях в муфельной печи. Расплав наносили на медные контакты в стекле и без стекла. Была приготовлена партия из шести висмутовых электродов, вид которых представлен на рис. 3.



Рис. 3. Висмутовые измерительные рН-электроды

В экспериментах исследовали влияние свойств висмута на стабильность потенциала в системе «висмут — платина». Несмотря на электроположительный потенциал в ряду напряжений металлов, чистый висмут даёт пассивирующую оксидную и гидроксидную плёнку, которую невозможно удалить при воздействии влаги. Важно было проверить, на сколько активно оксид и гидроксид висмута (Bi_2O_3 , $\text{Bi}(\text{OH})_3$) проводят электрический ток и на сколько сильным будет отклонение напряжения в ту или иную сторону, чтобы потенциал считался нестабильным в нейтральной среде, а также измерить потенциал висмутовых электродов в мерах кислотности. Исследования проводили на электродах:

- с изолированным токопроводником при помощи стеклянной трубки;
- без изоляции в нейтральной среде при $\text{pH} = 7$ в растворе хлорида натрия.

Перед началом основных экспериментов были проведены предварительные опыты по отбору свежизготовленных висмутовых электродов.

Для определения потенциала висмутовых электродов проводили эксперименты в 5%-ом растворе хлорида натрия с подачей в качестве инертного газа аргона.

Результаты эксперимента представлены на рис. 4.

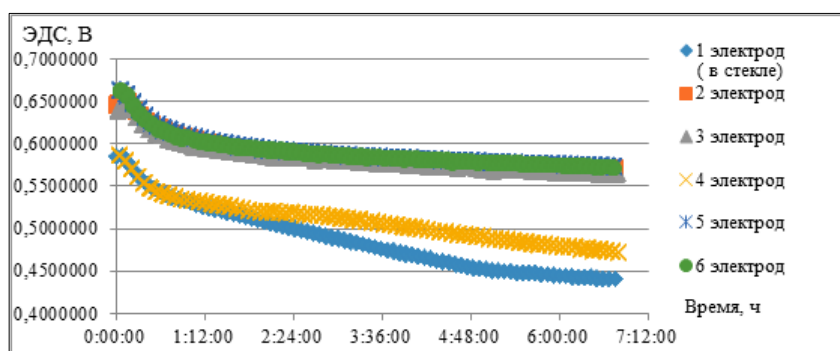


Рис. 4. Отбор изготовленных висмутовых электродов относительно водородного с подачей аргона в 5%-ом хлориде натрия

Из полученных экспериментальных данных видно, что у электродов без стекла происходит резкое падение напряжения в диапазоне $\Delta E = 0,05$ В, тогда как у электродов в стекле это происходит в диапазоне $\Delta E = 0,15$ В. Причём у одного электрода без стекла имеется ярко выраженное падение напряжения по сравнению со своими аналогами. Полученные результаты являются неудовлетворительными, поскольку не попадают в нужный диапазон значений потенциала, равного 30 мкВ. Для подтверждения полученной зависимости был проведён ещё один эксперимент с теми же электродами, но в растворе фосфатного буфера при $\text{pH} = 7,0$. Результаты эксперимента представлены на рис. 5.

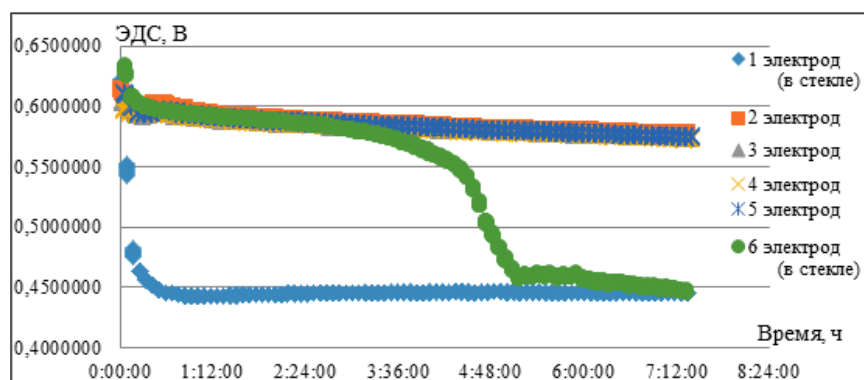


Рис. 5. Отбор изготовленных висмутовых электродов относительно водородного электрода с подачей аргона в 5%-ом хлориде натрия

Полученные данные, приведённые на рис. 5, подтверждают результаты первого эксперимента. У электродов без стекла падение напряжения составляет $\Delta E = 0,06$ В. Падение напряжения у электродов в стекле составляет $\Delta E = 0,17$ В. Эти результаты также не удовлетворяют требованиям отбора. Подводя итог, следует сказать, что, несмотря на то, что реакция висмута с соляной кислотой не проходит, на воздухе и в сильноокислой среде висмутовый электрод не способен поддерживать постоянное значение потенциала, предположительно по причине протекания побочных реакций, а именно образования комплексных соединений висмута с водой:



В результате экспериментов выявлено, что наиболее подходящей электродной системой является классическая система «хлорсеребряный электрод — платина», которая была использована при проведении работ для совершенствования Государственного первичного эталона рН ГЭТ 54-2019.

Список литературы

1. Добровольский В.И., Звездина В.А., Прокунин С.В., Щипунов А.Н. Метрологическое обеспечение показателя активности ионов водорода в сильноокислотной области // Законодательная и прикладная метрология. 2018. № 1 (152). С. 22–23.
2. Налапко Ю.И., Болотина Л.А., Ли А.В., Дикая Э.А. Диагностические возможности эндоскопической клинической рН-метрии // Медицина неотложных состояний. 2013. № 6 (53). С. 129–133.
3. Потахин С.Н., Шапкин Ю.Г., Решетов П.В., Капралов С.В., Климашевич В.Ю., Беликов А.В. Мониторинг желудочной секреции и ранняя диагностика рецидива кровотечения при язвенных гастродуоденальных кровотечениях // Саратовский научно-медицинский журнал. 2011. Т. 7. № 4. С. 957–962.

4. Конорев М.Р. Особая форма хронического дуоденита: геликобактерный дуоденит // Иммунопатология, аллергология, инфектология. 2000. № 2. С. 81–87.
5. Анатомия и физиология ЖКТ. Кислотность желудка [Электронный ресурс] // Исток-система. Гастроскан: веб-сайт. URL: <http://www.gastroscan.ru/handbook/117/303>.
6. Бейтс Р. Определение рН. Теория и практика. Л.: Химия, Ленинградское отделение, 1972. 400 с.
7. Булл Г.Б. Физическая биохимия / Пер. с англ. Г.А. Деборина; под ред. А.Г. Пасынского. М.: Изд-во иностранной литературы, 1949. 412 с.
8. Глаздов А.А., Прокунин С.В., Апрелев А.В. Изучение стабильности потенциалов хлорсеребряных электродов, изготовленных для Государственного первичного эталона показателя рН // Альманах современной метрологии. 2016. № 6. С. 59–63.

Статья поступила в редакцию: 14.12.2020 г.

Статья прошла рецензирование: 21.12.2020 г.

Статья принята в работу: 28.12.2020 г.