

КОМИТЕТ СТАНДАРТОВ, МЕР И ИЗМЕРИТЕЛЬНЫХ ПРИБОРОВ
ПРИ СОВЕТЕ МИНИСТРОВ СССР
ВСЕСОЮЗНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ИНСТИТУТ МЕТРОЛОГИИ
ИМ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

№ 12996

**ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ
ИЗМЕРЕНИЙ**

ТРУДЫ ИНСТИТУТОВ КОМИТЕТА

ВЫПУСК 68(128)

СТАНДАРТГИЗ
МОСКВА — ЛЕНИНГРАД

1963

HOWARD C. BENTON
MAY 18 1881

LIBRARY
MAY 18 1881

9 900.61.01c

КОМИТЕТ СТАНДАРТОВ, МЕР И ИЗМЕРИТЕЛЬНЫХ ПРИБОРОВ
ПРИ СОВЕТЕ МИНИСТРОВ СССР

ВСЕСОЮЗНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
МЕТРОЛОГИИ им. Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ

БИБЛИОТЕКА
Всесоюзного научно-исследо-
вательского института метрологии
им. Д. И. Менделеева

ТРУДЫ ИНСТИТУТОВ КОМИТЕТА

ВЫПУСК 68 (128)

Под редакцией
д-ра техн. наук Д. К. КОЛЛЕРОВА

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО СТАНДАРТОВ

МОСКВА — ЛЕНИНГРАД
1963

№ 12.996 б

Редакционный совет

П. Н. Агалецкий, К. К. Аглинцев, Н. Н. Александрова, В. О. Арутюнов,
С. В. Горбачевич, Е. Ф. Долинский, М. К. Жоховский, Л. М. Закс,
В. В. Кандыба, Л. К. Канк, И. И. Киренков, Д. К. Коллеров,
Е. Т. Чернышев, К. П. Широков, Е. Г. Шрамков,
Б. М. Яновский

Ответственный редактор

д-р техн. наук проф. В. О. АРУТЮНОВ

ПРЕДИСЛОВИЕ

Современный этап развития техники характеризуется все более активным вмешательством автоматки и телемеханики в управление технологическими процессами. Быстро развиваются отдельные виды измерительных приборов, предназначенных для системы автоматического контроля и регулирования производств.

Новая измерительная техника сейчас находится в особо интенсивной фазе своего развития. В большой степени это относится к приборам, предназначенным для физико-химических измерений. Одним из важнейших требований, предъявляемых к измерительным приборам при применении их для целей автоматического контроля и регулирования производств является достаточно большая скорость ответа: нельзя себе представить возможности автоматизации, например какого-либо химического производства, на основе контроля за качеством сырья в процессе его переработки классическими химическими методами, требующими часа или более для выполнения. Почти все современные анализаторы, применяемые в технике, представляют собой приборы, основанные на измерении изменения какого-либо физического или физико-химического свойства смеси при изменении ее состава.

Эти и некоторые другие важные особенности физико-химических измерений явились причиной того, что уже на данной стадии их развития стала ощущаться настоятельная необходимость в упорядочении их метрологической стороны. Затронутый вопрос во многом еще новый, пути и способы его решения еще не достаточно ясно определены.

В настоящем сборнике в первой статье Д. К. Коллерова дан общий обзор метрологических задач физико-химических измерений. Эта работа выполнена на основе рассмотрения современного состояния проблемы, существующего опыта работ и наметившихся перспектив развития. Изложенный в статье материал не является исчерпывающим, однако он дает достаточно ясное представление о конкретных метрологических работах в области аналитических и газоаналитических приборов и рН-метрии. В последующих статьях В. В. Александрова, Д. К. Коллерова, И. Л. Скорика и других авторов более подробно изложены материалы, относящиеся к стандартизации шкалы рН. В них даны основы стандартизации, принятые при установлении шкалы рН в СССР, и результаты разработки верхнего звена поверочной схемы для рН-метров. Материалы по другим важным вопросам стандартизации шкалы рН будут опубликовываться в следующих сборниках трудов ВНИИМ.

Следующие две статьи [Г. А. Малярова], Т. И. Сорокоумовой, Л. П. Степанова, И. А. Стульгинской и Н. А. Чеснокова посвящены

важному вопросу поверки капиллярных вискозиметров с широкими капиллярами, предназначенных для высоковязких жидкостей.

В этих статьях помещены результаты исследований по подысканию высоковязких жидкостей, пригодных для калибровки и поверки таких вискозиметров, а также даны описания и регламенты применения жидкостей, рекомендованных для поверочных работ. В статье И. А. Студгинской и Н. А. Чеснокова помещена сводка и оценка результатов определений вязкости воды в пределах температур от 0 до 60° С.

Остальные статьи сборника посвящены отдельным методическим вопросам физико-химических измерений. Так например, в статье Д. К. Коллерова изложены результаты измерения сорбционной способности стекла. Статья содержит описание оригинальной методики определения сорбционной способности стекла, пригодной и для других твердых материалов. В статье Н. П. Грудинкиной помещены результаты масс-спектрометрического определения изотопного состава серебра, которое было приготовлено для термометрических целей. В статье М. Г. Певзнера приведены конструкции термоэмиссионных источников ионов для масс-спектрометрического анализа.

Статьи, помещенные в настоящем сборнике, были написаны до перехода на новую систему мер. При составлении сборника старые меры были заменены новыми везде, где это не требовало переработки цифрового материала. В последнем случае в примечаниях приведены переводные коэффициенты.

Редактор

Д. К. КОЛЛЕРОВ
ВНИИМ

МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ

В статье затронут вопрос о развитии метрологических работ в области физико-химических измерений. Его постановка явилась результатом практической потребности, возникшей на современном уровне развития науки и техники. На основе анализа состояния физико-химических измерений у нас в стране и за рубежом сделана попытка сформулировать наиболее важные научные и технические задачи, требующие разрешения для упорядочения этого рода измерений.

Метрологические основы физико-химических измерений в наших метрологических институтах до сего времени не были предметом специальных исследований. Отдельные работы, относящиеся к выяснению точности этих измерений, рассыпаны по технической литературе и не систематизированы. Необходимость упорядочения физико-химических измерений возникла в связи с широким внедрением их в практику автоматизации и контроля различных технологических процессов и появлением новых качеств у измерительных приборов этого типа.

Настоящая статья преследует цель определения и обоснования необходимого направления и содержания работы по физико-химическим измерениям на основе изучения и обобщения имеющегося опыта работ в этой области. Сделанная проработка вопроса не может претендовать на полноту.

Автор отчетливо представляет, что изложенный материал требует обсуждения с разных точек зрения и что существо вопроса получит значительно большую степень завершения в результате такого обсуждения.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ И НАЗНАЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ

Физико-химические измерения относятся к числу весьма распространенных. Прежде чем определить основные направления метрологических работ в области физико-химических измерений, необходимо установить содержание, место и назначение этих измерений в общем комплексе технических и лабораторных измерений, их отличия и особенности.

Под физико-химическими измерениями следует подразумевать все измерения, относящиеся к определениям физико-химических величин или свойств веществ и процессов, т. е. к исследованию состояния и поведе-

ния газов, жидкостей и твердых тел, электрохимии растворов, кинетики химических реакций, фазовых превращений, химической термодинамики, строения вещества. За последнее время развивается специальный раздел физической химии — радиохимия. Таким образом, физико-химическими измерениями охватывается очень широкая область самых разнообразных измерений. Они имеют весьма важное научное и практическое значение, так как способствуют развитию наук на основе экспериментов, организации и контролю почти всех производств тяжелой и легкой промышленности, сельского хозяйства, биологии и медицины, техники безопасности, охраны здоровья и др.

Первоначально физико-химические измерения преследовали цель изучения вещества и явлений. В соответствии с этим предметом измерений были плотность, вязкость, теплоемкость и теплопроводность, коэффициенты преломления и другие основные свойства индивидуальных веществ. Результаты этих измерений используются для установления физических и физико-химических констант веществ и составляют основу всякого рода справочников физико-химических величин. Такие справочники являются теперь настольной книгой научного работника и инженера и используются для разнообразных инженерных и аналитических целей. Эта цель физико-химических измерений не утратила своего значения. Все время расширяется перечень исследуемых веществ и уточняются уже полученные константы по мере усовершенствования техники измерений.

Метрологические учреждения, особенно НБЭ в США, ведут постоянную работу в этой области. Отобранные данные, полученные во многих лабораториях разных стран, систематизируются и публикуются в виде справочников физико-химических величин. Подобная работа имеет очень большое значение для унификации всевозможных инженерных расчетов и аналитических работ.

Развитие самых разнообразных отраслей техники (химической технологии, теплотехники, гидравлики), а также широкое внедрение теории подобия для решения инженерных задач дало новое направление содержанию физико-химических измерений. Целью этих измерений явилось установление взаимосвязей между физическими и физико-химическими свойствами различных веществ (газов, жидкостей и растворов) и зависимости значений этих свойств от изменения внешних параметров и состава смеси. Такие измерения явились экспериментальной базой и самой теорией подобия и основой для возникновения новых наук, например процессов и аппаратов и теории подобия химических реакций.

Сочетание перечисленных двух направлений развития физико-химических измерений привело к третьей форме применения этих измерений — к анализу состава жидких и газообразных смесей. Первоначально эти новые аналитические методы служили дополнением к классическим методам аналитической химии, но вскоре приобрели самостоятельное значение, так как в ряде случаев оказалось возможным создать на основе физико-химических измерений более чувствительные и точные методы анализа. Исключительно большое значение методы физико-химического анализа приобрели в настоящее время в связи с решением проблемы автоматизации производств.

Практическое осуществление автоматизации производств требует мгновенных или во всяком случае быстрых измерений изменения контролируемых величин для осуществления необходимых связей автоматического регулирования. Если предметом такого регулирования является качество или состав жидкости или газа, то наилучшими оказываются

измерения изменений каких-либо физических или физико-химических свойств контролируемого вещества.

Реальным результатом развития этого направления физико-химических измерений явилась разработка ряда новых общих аналитических методов, например газоаналитического приборостроения, рН-метрии, определений влажности материалов и некоторых других. В соответствии с описанными целями и назначением физико-химических измерений шло и развитие техники этих измерений.

Приборы для физико-химических измерений

Весьма широкие цели физико-химических измерений явились причиной большого разнообразия применяемых приборов. Для исследования свойств веществ и изучения явлений обычно применяют специальные измерительные установки, собираемые из отдельных элементов и основных средств измерений. Сложность этих измерительных установок определяется их назначением и желаемой точностью получения экспериментальных данных. С развитием науки появилась необходимость и в специальных измерительных приборах такого типа, составляющих теперь основную аппаратуру, используемую в лабораторных физико-химических исследованиях. Часть применяемых измерительных установок и приборов для исследования свойств веществ и изучения явлений осталась и по сей день уникальной или единственной в своем роде, часть же приобрела вид типовых, применяемых для разных, часто встречающихся определений (например, установки для криоскопических определений, для измерения поверхностного натяжения, упругости насыщенных паров, фракционного состава жидкости, вязкости жидкости, сжимаемости газов и др.).

Особо выделились приборы и установки, основной целью которых явилось измерение состава вещества. Они получили отдельное развитие, приобрели важное самостоятельное значение и широкое применение в промышленности. Таким образом, имеется возможность разделить все приборы, применяемые в настоящее время для физико-химических измерений, на две основные группы: 1 — приборы, предназначенные для определения физических и физико-химических свойств веществ; 2 — приборы, предназначенные для анализа состава веществ и основанные на измерении изменения физических или физико-химических свойств смеси.

Разберем подробнее эти группы приборов.

Группа 1 — приборы, предназначенные для определения физических и физико-химических свойств веществ

К приборам этого назначения относятся: приборы для определения плотности, молекулярного веса (криоскопия и эбуллиоскопия), вязкости, теплоемкости, теплопроводности, теплоты сгорания, коэффициентов расширения, поглощения и излучения световых колебаний, поверхностного натяжения, поляризации света, коэффициентов преломления света, магнитной проницаемости, диэлектрической постоянной, электропроводности и электрического сопротивления, коэффициентов диффузии, осмотического давления, электрического потенциала гальванических элементов, констант скоростей реакций и процессов, адсорбции и абсорбции, радиоактивного излучения.

Метрологические основы многих из перечисленных измерений изучаются специальными лабораториями, созданными в метрологических институтах. К ним относятся: плотность, вязкость, теплопроводность и

теплоемкость, электрические сопротивления и потенциалы, магнитные измерения, коэффициенты расширения, поглощение и излучение световых колебаний. Остальные измерения также производятся средствами метрологической основа которых изучается в других лабораториях метрологических институтов, например: давления, массы, угловых измерений, линейных измерений, расходомеров и времени. В большинстве случаев приборы для рассматриваемых измерений представляют собой лабораторные установки, собираемые каждый раз из типовых средств измерений длины, объемов, давления, температуры, скорости или расхода жидкости или газа, времени и электрических единиц. Они применяются для лабораторных и научных исследований физико-химических свойств веществ, для установления закономерностей в изменении физико-химических свойств от внешних факторов и состава смеси и т. д. Здесь весьма разнообразны диапазоны измеряемых величин и достигнутые точности измерений. Для определенных видов измерений точность определений колеблется от 1—3% до тысячных долей процента и менее. Часть физико-химических измерений, следовательно, производится довольно грубым образом, но измерение с большей точностью в каждом случае оказывается частной проблемой, зависящей от недостаточной чувствительности измерительных средств или от степени разработки теории вопроса.

Группа 2 — приборы, предназначенные для анализа состава веществ и основанные на измерении изменения физических или физико-химических свойств смеси

Во 2-ю группу входят приборы, предназначенные для проведения анализа состава веществ физико-химическими методами, к которым относятся: колориметрия, нефелометрия и турбидиметрия, спектроскопия (инфракрасная, ультрафиолетовая, эмиссионная и масс-спектрометрия), рентгенометрия, полярография, кондуктометрия, амперометрия, высокочастотное титрование, потенциометрия, кулонометрия, редоксометрия, рН-метрия, фазовый анализ, люминисцентный анализ, радиометрия, рефрактометрия, газовый анализ, структурный анализ. Приборы группы 2 являются приборами лабораторного и промышленного типов и в свою очередь могут быть классифицированы по общим аналитическим признакам.

Группа А — приборы и методы, применение которых для анализа требует градуировки по образцовым веществам. К этим приборам относятся: колориметры, нефелометры и турбидиметры, спектрографы, полярографы, поляриметры, радиометры, рефрактометры. Отличительным признаком этого типа приборов является также то, что их градуировка производится для каждого данного случая измерения состава вещества.

Группа Б — приборы и методы, основанные на использовании некоторых характеристических точек и измерений основных величин в этих точках. К приборам этой группы относятся: кондуктометры, амперометры, приборы для высокочастотного титрования, приборы для потенциометрического титрования, приборы для фазового анализа, титрометры с применением измерения рН, кулонометры.

При использовании перечисленных приборов (кроме кулонометров) определение содержания вещества производится по измерениям объемов или массы реагирующих растворов с заданными концентрациями реагентов, т. е. при измерении основных величин в эквивалентных точках, индикаторами которых являются изменения: сопротивления, силы тока, электрической емкости, потенциала или рН растворов или же по ха-

характеристическим температурам фазовых превращений. Несколько особо стоят кулонометры. Эти приборы также являются приборами общего типа, предназначенными для анализа разнообразных веществ, причем само определение производится при измерении количества электричества, однако измерительная электрическая часть применяется не как индикатор достижения характеристической точки, а как измеритель основной величины.

Группа В — рН-метры и приборы, предназначенные для определения содержания веществ. К приборам этой группы относятся: рН-метры и редоксометры, газоанализаторы, влагомеры и солемеры. Эти приборы имеют свои важные отличительные особенности.

рН-метры предназначаются для определения активности водородных ионов в растворах и не имеют аналогов ни в какой другой группе приборов для физико-химических измерений.

Все газоанализаторы служат для определения состава газа, хотя для достижения этой цели в них используются самые разнообразные принципы (колориметрия, термодиффузия, магнитные свойства, теплота сгорания, теплопроводность, плотность, поглощение световых колебаний и др.). Практически все возможные варианты измерения состава как функции изменения физических или физико-химических свойства газовой смеси используются для целей создания автоматических газоанализаторов.

Процесс усовершенствования этих методов и изыскания новых все время продолжается. Таким образом, по существу газоанализаторы являются приборами, измеряющими физические или физико-химические свойства газов, однако по сравнению с аналогичными приборами предыдущих групп они могут иметь существенные и очень важные для метрологии эти измерения отличия. Эти отличия состоят прежде всего в том, что все газоанализаторы имеют специальную градуировку шкалы в единицах концентрации газа, а не в условных величинах и конструктивно приспособлены именно для газоаналитических целей. Однако это отличие не является главным. Хотя все газоанализаторы основаны на объективно существующих связях между составом газа и физическим или физико-химическим свойством газа (или поглотительного раствора), однако не всегда эти связи могут быть выражены однозначно в виде определенного и строгого закона. Очень важен тот факт, что в практике газоаналитического приборостроения применение свойства газа для измерения его концентрации в газовой смеси еще не означает необходимости воспроизведения измерений этого свойства в таком виде, в каком подобные измерения ставятся при квалифицированных физико-химических измерениях. Так, например, основным условием хороших измерений теплопроводности газов является по возможности полное исключение передачи тепла конвекцией. При применении метода коаксиальных цилиндров это достигается при использовании очень тонких капилляров. Согласно данным ряда исследователей условия [1, 2] сохранения хороших измерений теплопроводности определяются соотношением

$$Gr \cdot Pr < 1000,$$

где Gr и Pr — критерии Грасгофа и Прандтля.

Аналогичный элемент в газоанализаторах, основанных на измерении теплопроводности, не удовлетворяет требований соотношения, приведенного выше, и не пригоден для определения теплопроводности газов, однако этим элементом оказалось возможным пользоваться для определения концентрации газов по измерению теплопроводности смеси. Другим примером являются газоанализаторы на содержание паров горючих веществ или газов в воздухе. Некоторые газоанализаторы основаны на

измерении сопротивления двух накаливаемых проволок, составляющих соответственно два плеча моста Уитстона, одна из которых расположена в чистом воздухе, а другая в воздухе, содержащем горючее вещество. При сгорании его одна из проволок получает дополнительное тепло, отчего температура проволоки повышается, что и измеряется мостом Уитстона как изменение сопротивления. Другой аналогичный прибор основан на измерении изменения дифференциальной термопары, прикрепленной к обоим проволокам. В этих приборах для измерения концентрации горючих веществ используется тепловой эффект сгорания вещества, но ни в одном случае не определяется сама теплота сгорания.

Приведенные примеры не единственные. Они иллюстрируют тот факт, что при конструировании газоанализаторов применение метода измерения концентрации газа по изменению какого-либо его свойства не означает необходимости воспроизведения измерения этого свойства в «чистом» виде. Приемлемость условий измерения определяется здесь не степенью точности получения действительных величин значений данного свойства, а достижением нужной чувствительности и стабильности показаний прибора. Таким образом, хотя газоанализаторы и являются приборами, измеряющими значения каких-либо физических или физико-химических свойств газа, они в то же время не являются приборами, позволяющими измерить действительное значение этих величин.

В этом заключаются специфические особенности газоанализаторов и их главное отличие от приборов предыдущих групп.

Аналогичное положение существует для влагомеров и солемеров.

ОСНОВНЫЕ МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ЗАДАЧИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ

Краткое рассмотрение содержания физико-химических измерений и изложенная выше классификация приборов позволяют сформулировать общие метрологические задачи этого вида измерений.

Приборы группы 1. Основные метрологические задачи этой группы измерений выделяются как отдельные задачи метрологии, которые решаются специальными лабораториями метрологических институтов системы Комитета стандартов, мер и измерительных приборов. Рассмотрение метрологических проблем этого рода измерений не входит в задачу настоящей статьи, однако в отмеченной нами первой группе измерений имеются и специфические метрологические проблемы, которые не затрагиваются работой упомянутых выше специальных лабораторий метрологических институтов. Этими проблемами являются: получение и аттестация чистых веществ (газов, жидкостей и твердых тел) как полноценных химических образцов веществ и объектов исследования и определения физико-химических констант; разработка или уточнение теоретических основ измерений, необходимость которой определяется отклонениями реальных газов и жидкостей от законов идеального состояния и сложностью влияния на результаты измерений внешних факторов. Эти проблемы могут быть сформулированы как разработка методов получения образцовых химических веществ и разработка методики измерений физических и физико-химических величин. Третьей проблемой является повышение точности измерений основных величин. В ряде случаев достигнутые точности измерения оказываются недостаточными для образцовых физико-химических определений. Эта проблема может быть сформулирована как проблема развития и усовершенствования точного приборостроения для научных целей.

Приборы группы 2. Все приборы общего назначения групп А и Б (колориметры, нефелометры, спектрографы, рефрактометры) и дру-

где, перечисленные выше, используются для одной цели — определения состава вещества. К числу основных метрологических проблем этого вида измерений относятся:

1) получение образцовых химических веществ или градуировочных веществ и смесей для построения градуировочных таблиц или графиков;

2) разработка методики измерений и выяснение влияния на точность измерений разных внешних или побочных факторов (в том числе и параметров измерительного прибора).

Для случая измерений методами кондуктометрии, амперометрии, высокочастотного титрования, потенциометрии, титрометрии с измерением рН такими основными метрологическими проблемами являются:

1) повышение чувствительности измерения характеристических (эквивалентных) точек и определение условий правильного определения этих точек;

2) разработка методики измерений и выяснение влияния на точность измерений различных побочных факторов (условий взаимодействия реагентов, поглощения компонентов из газовой смеси, влияния концентрации растворов, влияния состава смеси, отклонение от законов идеального состояния и т. д.);

3) повышение чувствительности и точности измерительных приборов;

4) повышение точности дозирования компонентов.

Приборы группы 3 (газоанализаторы, влагомеры, солемеры и рН-метры) имеют шкалы, градуированные в соответствующих единицах концентраций или единицах рН. Имея определенное назначение, они основаны на применении самых разнообразных принципов измерений, поэтому очень важным оказывается составление поверочных схем для этих приборов и практическое осуществление элементов этих схем для обеспечения сохранения единства измерений. Подробнее эти проблемы будут изложены ниже.

Из краткой характеристики содержания физико-химических измерений и вытекающих отсюда общих метрологических проблем можно сделать некоторые обобщающие выводы, которые мы и положим в основу дальнейшего обсуждения затронутого вопроса.

1. Все приборы для физико-химических измерений группы 2 являются приборами для определения состава вещества (количественного или качественного), т. е. индикаторами состава или измерителями концентраций. По этим признакам эти приборы могут быть объединены и в свою очередь разделены на приборы, требующие градуировки по образцовым веществам или градуировочным смесям, и приборы, основанные на косвенных методах измерений (объема, массы, давления, количества электричества) и в принципе не требующие градуировки по образцовым химическим веществам. Метрологические проблемы этих видов измерений состоят в получении и аттестации чистых образцовых или градуировочных веществ, в получении и аттестации градуировочных смесей и в регламентировании условий измерений, обеспечивающих получение определенных минимальных ошибок измерений.

Первой и третьей задачами могут быть ограничены метрологические проблемы физико-химических измерений группы А.

Во всех случаях проблема повышения точности самой измерительной аппаратуры не рассматривается, поскольку здесь она выступает как задача приборостроения.

2. Все газоанализаторы, влагомеры и солемеры являются частным случаем описанных в группе 2 общих применяемых измерителей состава

или концентрации веществ и к ним полностью относятся отмеченные выше общие метрологические проблемы измерений.

3. Измерения активности водородных ионов или рН-метрия имеют существенные отличия от описанных выше измерений по характеру измеряемой величины, природа которой своеобразна.

Метрологические проблемы здесь имеют специфическое содержание и будут подробнее изложены в последующих разделах.

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ

Аналитические измерения

В эту группу условно объединены все чрезвычайно распространенные и разнообразные аналитические измерения, выполняемые с применением общелабораторных химикоаналитических приборов и установок, включая спектроскопические анализы.

Общая тенденция в решении основных вопросов всех аналитических измерений вытекает из признания того факта, что не только относительные, но и косвенные методы анализа веществ включают в себя отдельные систематические ошибки, природу и количественную сторону которых часто очень трудно установить.

По этой причине в зарубежной литературе получило широкое распространение понятие о «точности» анализа, под которым следует подразумевать воспроизводимость измерений и «правильность» соответствия анализа действительному содержанию вещества в смеси, т. е. то, что в нашей практике и принимается за точность анализа. Не вдаваясь в критику целесообразности введения этих двух терминов, отметим, что существо вопроса приводит к необходимости принять в качестве единственно надежного способа проверки разных аналитических методик испытание их на чистых веществах, или, иначе, образцовых химических веществах. Такая тенденция при решении вопросов упорядочения аналитических измерений появилась уже давно. Двадцать шесть лет назад в Уральском научно-исследовательском институте черных металлов была создана лаборатория стандартных образцов, которая стала выпускать стандартные образцы флюсов, огнеупоров, ферросплавов, легких и цветных металлов, топлива, а также химических эталонов для спектрального анализа черных металлов.

Эта лаборатория приблизительно в 1950 г. [3] разослала наиболее крупным предприятиям и научно-исследовательским институтам вопросник с целью выяснения области применения стандартных образцов, образцовых веществ и потребностей в них.

Полученные ответы весьма четко определили общую и повсеместно существующую тенденцию введения в практику поверки аналитических методов по образцовым веществам. При лабораторных аналитических измерениях образцовые вещества являются основным критерием правильности применяемых или разрабатываемых методов анализа и качества работы лаборантов.

Наиболее важные метрологические работы в области аналитических измерений выполняются именно на основе сличений результатов измерений, выполненных на химических эталонах.

По просьбе Международного союза чистой и прикладной химии НБЭ (США) организовало объединенную программу международного сличения техники определения степени чистоты веществ по депрессии точки замерзания [4]. НБЭ изготовило бензол чистотой 99,999 М% и три образца бензола, загрязненного примесями известного состава и в извест-

ном количестве. По этим смесям производилось сличение методов в метрологических учреждениях ФРГ, Англии и США. В сводке выполненных работ НБЭ за 1960 г. [5] упоминается о разработке и изготовлении образцовых веществ, предназначенных для контроля анализа минеральных удобрений на содержание калия, фосфора и связанного азота.

Весьма большое внимание в США было уделено разработке методов получения чистых углеводородов [6—9]. В результате этой работы были предложены разные методы приготовления и получения чистых углеводородов, которые могли быть использованы как образцовые вещества для разнообразных научных и аналитических целей.

В Чехословацкой Социалистической Республике выполнены исследования [10] по разработке метода получения чистых жидких веществ методом хроматографии. Был разработан и предложен специальный хроматограф для препаративных целей.

В СССР опубликован ряд работ по получению образцовых металлов и жидких веществ [11] для решения метрологических задач аналитических измерений. Хотя лаборатория стандартных образцов Уральского научно-исследовательского института черной металлургии и выпускает стандартные образцы для спектральных анализов черных металлов, выпуск этих образцовых веществ находится вне контроля метрологических институтов страны. Кроме того, образцовые вещества для других спектральных анализов не выпускаются. Отсутствуют многие образцовые или градуировочные вещества для практически применяемых аналитических измерений. Как правило, в отдельных лабораториях градуировочные вещества готовятся на месте, причем качество этих веществ не всегда хорошо удостоверяется.

Очень большое внимание уделяется вопросам методики определений. Эта работа проводится практически во всех институтах и лабораториях, независимо от их ведомственной подчиненности или национальной принадлежности. Главным содержанием этих работ является подыскание наиболее эффективных реагентов и выяснение влияния внешних условий на надежность определений.

Все основные аналитические определения, применяемые у нас в стране для контроля промышленных процессов, в настоящее время регламентированы соответствующими Государственными стандартами. Однако фактически наши стандарты на методы аналитических измерений основываются на воспроизводимости анализов и обычно не дают ответов на вопросы о точности этих методик. Систематических работ по метрологическим исследованиям этих методик по Государственным стандартам практически не проводилось, необходимость же в подобных работах, по-видимому, велика.

С развитием методов решения метрологических задач аналитических измерений и поверки приборов на основе применения способов сличения с образцовыми веществами возникла другая метрологическая задача, связанная с разработкой прецизионных методов определения степени чистоты веществ.

НБЭ в США имеет постоянную заинтересованность в развитии аналитических методов высокой точности для определения чистоты материалов, пригодных в качестве химических стандартов (образцов) [12]. Подробно исследовался метод определения степени чистоты кристаллизующихся веществ по депрессии температуры кристаллизации [13], исследовался метод потенциометрического титрования [14] и ряд других.

Особый интерес проявляется к применению законов электролиза в аналитической химии (кулонометрии). Этот интерес связан не только с тем, что кулонометрические определения могут быть выполнены с

высокой точностью, но и с рядом других положительных особенностей этой методики, основанной на учете количества электронов, выделяющихся в процессе химической реакции окисления или восстановления. Было сделано предложение Международному союзу чистой и прикладной химии о принятии электрона или кулона в качестве основного химического стандарта [15].

НБЭ в США еще в 1956 г. [16] представило в Национальную академию наук предварительное сообщение по комплексной программе исследования кулонометрического метода.

Приведенный краткий обзор состояния работ по аналитическим измерениям позволяет сформулировать следующие существующие в практике метрологические элементы этих измерений:

1) применение образцовых веществ для установления правильности разрабатываемых методик и для поверки работы аналитических приборов и установок при выполнении контрольных технических анализов; в литературе эти образцовые вещества называются также химическими эталонами или химическими стандартами, стандартными веществами или стандартными образцами;

2) проведение специальных работ по методам аттестации образцовых веществ; эти прецизионные методы выступают здесь как средства верхнего звена поверочных схем;

3) разработка методов анализа и аттестации реактивов квалификации «х. ч.» как общеупотребительных аналитических образцовых веществ;

4) невозможность применения для ряда измерений в качестве образцовых веществ общераспространенных чистых реактивов квалификации «х. ч.» или «ч. д. а.» и выпуск специальных образцовых веществ для этих измерений.

Вопрос о разработке более совершенной аналитической аппаратуры здесь не затрагивается как специальный вопрос усовершенствования аналитического приборостроения.

Все перечисленные выше элементы характерны для состояния аналитических измерений не только в СССР, но и во всех зарубежных странах и могут служить основанием для разработки поверочных схем для аналитических приборов.

Поверочная схема для аналитических приборов

Общая поверочная схема для аналитических приборов в настоящее время еще не создана. На рис. 1 приведена схема, показывающая существующую связь между отдельными элементами физико-химических измерений и отражающая существующую тенденцию к упорядочению этих измерений посредством использования образцовых химических веществ. Последнее обстоятельство имеет принципиальное значение и, по-видимому, должно являться основой для составления поверочных схем. Сделанное предложение о введении электрона или кулона в качестве основного химического стандарта имеет важные основания.

Несмотря на короткий срок существования кулонометрии, стало очевидным, что она может уверенно применяться во всех областях классической волюмометрии и с тем же успехом ее можно распространить на области измерений, трудно выполнимые классическими методами. В настоящее время измерение количества электронов в процессе химической окислительной или восстановительной реакции может быть осуществлено с точностью до 10^{-17} г-эка и отсчитано буквально несколько десятков электронов в секунду [15]. Кулон или электрон может быть принят как единственное первоначальное условие титра в ацидиметрии,

алкалиметрии, нодометрии, бромометрии, хлорометрии, перманганометрии, металлометрии, церриметрии и ряде других областей анализа. Если представить себе возможность разработки всесторонних волюмометрических методов аналитических измерений с применением законов электролиза, то можно было бы принять поверочную схему, изобра-

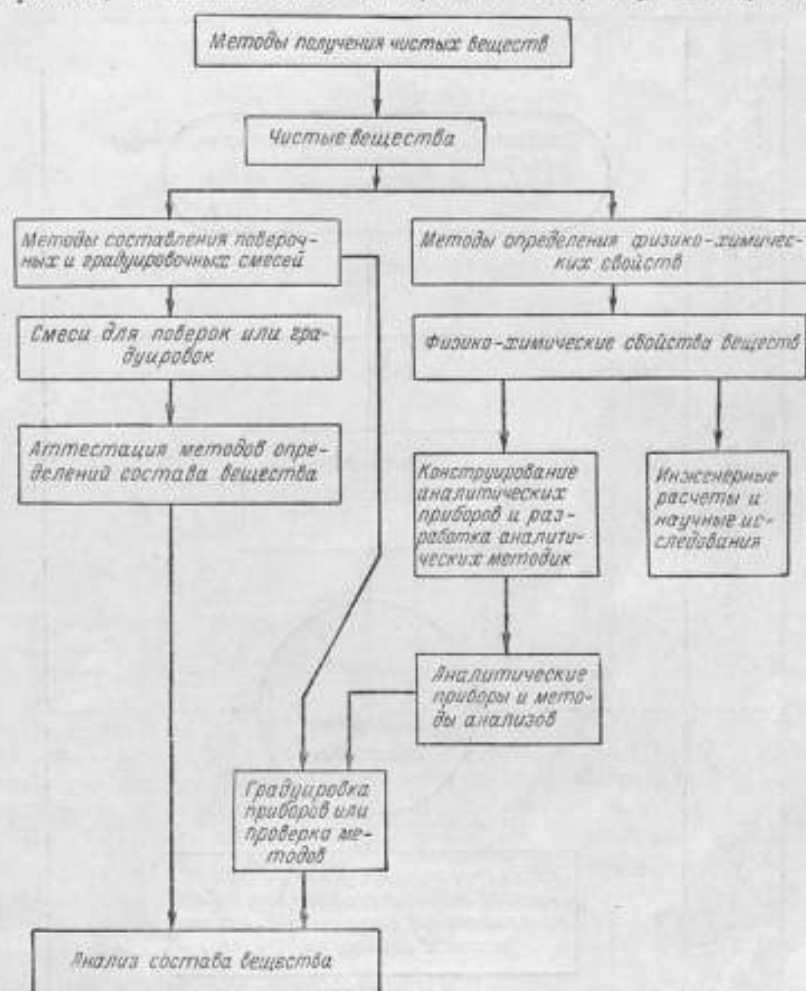


Рис. 1. Общая схема физико-химических измерений состава и свойства жидких и твердых тел.

женную на рис. 2, где в качестве эталонного метода воспроизведения концентрации вещества принят метод определения по постоянной Фарадея.

Несомненно, что возможность доведения электрических измерений до высокой степени совершенства открывает большие перспективы на этом пути стандартизации аналитических приборов.

Если кулонометрический метод рассматривать только как частный случай в общем комплексе прецизионных аналитических методов, дополняющих друг друга, то более общей будет поверочная схема, изображенная на рис. 3. Эта схема не предусматривает какого-либо эталонного метода. Во главе схемы поставлены образцовые средства

измерения основных величин: меры массы 2-го разряда (см. Поверочную схему для гирь и весов), меры вместимости 1-го разряда (см. Поверочную схему для мер вместимости и приборов для измерения объемов жидкостей и газов), приборы для измерения давления 2-го разряда (см. Поверочную схему для манометров избыточного давления, мановакуум-

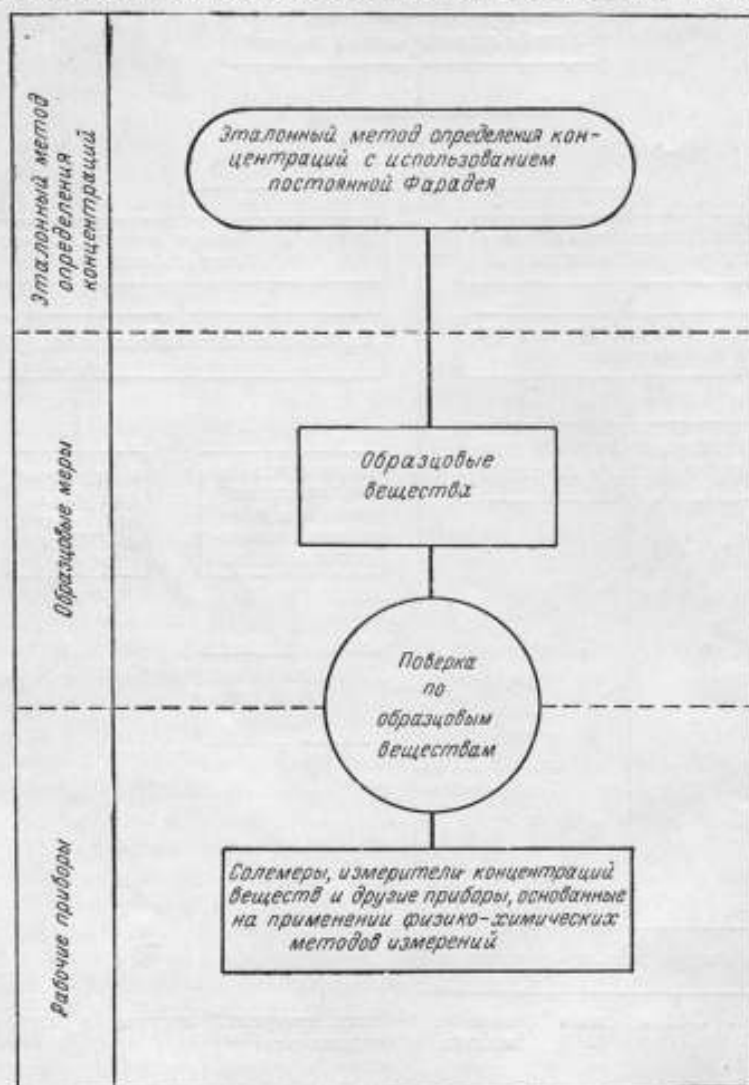


Рис. 2. Поверочная схема для аналитических приборов, основанная на использовании постоянной Фарадея.

метров и вакуумметров), катушки сопротивления 2-го разряда (см. Поверочную схему для мер и приборов электрического сопротивления), нормальные элементы 2-го разряда (см. Поверочную схему для нормальных элементов), секундомеры I класса (см. Поверочную схему для часов и других приборов для измерения времени). Оригинальной частью схемы устанавливаются два способа поверок: по образцовым

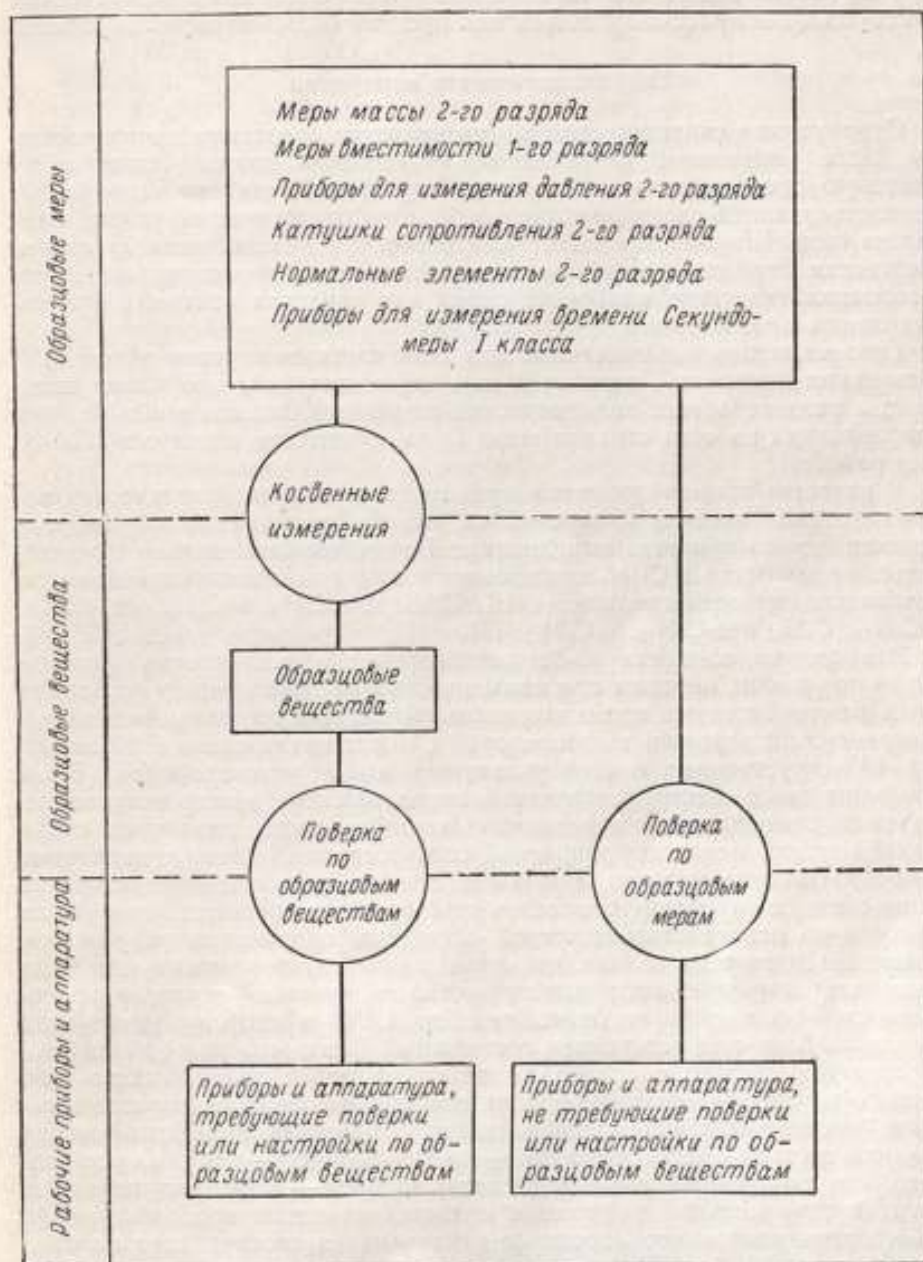


Рис. 3. Поверочная схема для аналитических приборов, основанная на использовании образцовых мер и приборов.

БИБЛИОТЕКА
Всесоюзного научно-исследовательского института метрологии
имени Л. Е. Вольского

мерам и средствам измерения основных величин и по образцовым веществам.

Разработка общей или частных поверочных схем для аналитических приборов может рассматриваться как предмет большой научной работы.

Газоаналитические измерения

Современная синтетическая химия является средством производства продуктов массового потребления и поэтому должна приобрести массовую промышленную сырьевую базу. Такой единственной базой, удовлетворяющей специфические требования синтетической химии, оказались газы. Широкое развитие синтетической химии, металлургии и энергетики явилось основой для исключительно интенсивного развития и газоаналитического приборостроения как средства контроля и автоматизации производства.

Газоаналитические измерения являются частным случаем общих аналитических измерений, поэтому к ним относится все, что было изложено в разделе общих аналитических измерений, однако в отмеченных направлениях во всех странах мира была проделана значительно большая работа.

В качестве примера решения фундаментальных метрологических задач газоаналитических измерений на основе применения образцовых веществ можно привести выполненные Комитетом ассоциации бутандиеновых производств в США исследования точности и воспроизводимости различных методов анализа: C_3H_6 , C_3H_8 , изо- C_4H_8 , н- C_4H_8 , изо- C_4H_{10} , н- C_4H_{10} , C_4H_6 , изо- C_5H_{12} , н- C_5H_{12} [17].

Эта задача возникла из-за расхождений в результатах анализа сырья по разным методам при коммерческих расчетах между поставщиками и потребителями промышленного сырья. При выполнении этих исследований 70 различных лабораторий США провели около 8000 анализов, 15 искусственных смесей указанных выше углеводородов. Были испытаны масс-спектрометрический метод анализа, метод низкотемпературной ректификации в различных модификациях, различные химические методы, метод инфракрасной спектроскопии, а также различные комбинированные методы. Выводы о степени точности перечисленных выше методов и соответствующие практические рекомендации были сделаны на основе статистической обработки полученных результатов анализов. Было установлено, что определение этими разными методами часто дает хорошую воспроизводимость, но точность анализов колеблется от 0,8% в сторону уменьшения до 1,3% в сторону увеличения значений. Был еще установлен тот важный факт, что каждый из рассмотренных методов оказался лучшим для определения какого-либо данного компонента газа. На основе применения образцовых газов и газовых смесей была проверена точность рефрактометрического метода анализа состава смесей дейтерий — азот и водород — азот и установлено, что по крайней мере для смеси водород — азот допущение об аддитивности мольной рефракции является хорошим приближением к действительности и что вероятное отклонение в составе дает погрешность менее 0,01% [18].

При оценке точности косвенных методов анализа газа в работах НБЭ в США [19, 20] и в других странах основным методом считается оценка по образцовым веществам.

Таким образом, в области газоаналитических измерений чистые газы и газовые смеси также стали выполнять роль образцовых веществ и основного средства поверки и исследования методов.

Логическим следствием из такой постановки вопроса явилась разработка способов получения чистых газов и аттестация степени их чистоты независимыми методами. Установка по получению чистых газов методом изотермической конденсации и испарения была разработана и осуществлена НБЭ [21].

Рядом работ был также разработан независимый метод аттестации степени чистоты газов при термической конденсации по постоянству точки конденсации или испарения в начале, середине и конце процесса [22]. Описанные выше установки и методы следует отнести к разряду поверочных средств верхнего звена поверочной схемы. Кроме установки НБЭ по получению чистых газов, в литературе встречаются указания на изготовление чистых газов разными фирмами. В том числе часто упоминается фирма Филлипс в США, которая изготавливает чистые углеводородные газы. В одной из опубликованных работ, например, приводится следующая характеристика приготовленных чистых газов: этан — 99,9%, с загрязнением 0,04% CO_2 , этилен — 100%, пропан — 99,9%, пропилен — 99,7%, с загрязнением пропаном и этаном, н-бутан — 99,78%, с загрязнением изобутаном, гелий — 99,99%. Эти газы использовались для установления степени точности аналитических методов и других специальных газоаналитических поверочных и метрологических работ.

Для поверки и градуировки газоанализаторов употребляются также газы промышленного производства после специальной доочистки или после анализа состава надежными методами. Для газоаналитических работ по приготовлению образцовых газов и газовых смесей был разработан специальный стандарт на лабораторные баллоны [23] очень маленькой емкости с двумя вентилями для удобства наполнения, продувки и работы с пробами газа, а также небольшого веса для точного взвешивания. В связи с большими успехами хроматографии появились сообщения о применении газовой хроматографии для препаративных целей [24] и патенты на препаративные газовые хроматографы для получения чистых газов [25, 26]. Совершенно очевидно дальнейшее развитие хроматографии как метода получения чистых газов для метрологических целей.

В непосредственной связи с проблемой получения чистых газов как образцовых веществ стоит другая проблема разработки методов получения смесей разного состава. Она решается разными способами. В литературе описываются установки, предназначенные для этой цели, на которых состав газа и точность составленной смеси задается процедурой приготовления и квалификацией смесительной установки [18, 27—32].

Намечаются два направления в совершенствовании и развитии газосмесительной аппаратуры.

Одно направление составляет конструирование газосмесительных установок статического типа, предназначенных для получения небольшого количества образцовых газовых смесей для целей разработки и проверки методов газового анализа. Наиболее точная дозировка для средних концентраций здесь достигнута 0,01% [18]. Подобные установки являются установками высокой квалификации. Второе направление заключается в разработке газосмесительной аппаратуры для поверки и градуировки лабораторных и технических газоанализаторов. Такие установки являются обычным средством осуществления поверки газоанализаторов.

Совершенно четко определилось еще одно направление метрологических работ по газоаналитическим измерениям, относящимся к косвенным методам газового анализа, основанным на измерениях изменения

объема, давления или массы при использовании различных поглотительных средств. Приборы или их элементы для этих анализов поверяются обычными поверочными средствами для измерения массы, давления, мер вместимости и пр. Поскольку, однако, главные систематические ошибки здесь связаны с применением промежуточных операций поглощения компонентов газа в поглотителях, основное содержание этого рода метрологических работ заключается в исследовании величин ошибок, связанных с этими операциями (например, влияние сорбции и десорбции попутных газов, побочные химические реакции, происходящие в поглотительных растворах, теплота реакции поглощения и др.). Работы в этом направлении ведутся повсеместно. Особенно следует отметить подобные работы в НБЭ [19, 33—38].

Организация в СССР газоаналитического приборостроения также не могла обойтись без разработки описанных выше образцовых средств и технических элементов. Развитие этих элементов газоаналитической техники, однако, до сего времени происходило главным образом в различных конструкторских бюро газоаналитического приборостроения и не было упорядочено в системе метрологической службы. Основные средства поверки — чистые газы — приобретались конструкторскими бюро различными способами: от применения сжатых газов технической чистоты до специальных заказов в научно-исследовательских институтах. Основными источниками градуировочных и поверочных газов пока являются технические газы после аттестации их косвенными методами анализа. Однако эти газы выпускаются в баллонах в сжатом или ожиженном виде в недостаточном ассортименте и не удовлетворяют имеющейся потребности. Предполагаемая центральная база производства чистых градуировочных и поверочных газов еще не создана.

Специальное конструкторское бюро аналитического приборостроения АН СССР в Ленинграде имеет газосмесительную станцию и небольшой баллонный парк для приготовления градуировочных и поверочных смесей газов для своих нужд. Приготовленные газовые смеси аттестуются косвенными методами анализа. Установка этого конструкторского бюро является наиболее крупной действующей газосмесительной установкой, но только в весьма ограниченной степени удовлетворяет запросы в поверочных газах со стороны. Установки для получения чистых газов высшей квалификации в наших метрологических институтах пока не созданы и все метрологические работы производятся с газами и газовыми смесями, аттестованными косвенными методами, которые повсеместно и применяются для этой цели.

При необходимости использования относительных методов анализа сначала получают градуировочные газовые смеси, состав которых определяют при помощи косвенных методов анализа, а затем эти смеси используются для построения градуировочных кривых в относительных методах определений.

Таким образом, косвенные методы анализа в настоящее время являются как бы образцовыми методами и в различных конструкторских бюро проделана большая работа по конструированию наиболее надежных лабораторных установок такого типа. Эти установки или приборы по существу выполняют функции образцовых приборов, однако они не изучены и не аттестованы метрологическими учреждениями.

Аналогичное положение существует и с газосмесительными установками. В процессе проработки отдельных вопросов технологии производства или разработки газоаналитических приборов в разных конструкторских бюро создавались дозировочные установки. В отдельных слу-

чаях, по истечении надобности в установках, их разбирали [31]. В других случаях изготовленными дозировочными приборами продолжают пользоваться, однако метрологическая характеристика всех этих установок метрологическими учреждениями специально не изучалась и вопрос о создании типовых образцовых дозаторов пока не разрешен.

Установившаяся практика решения метрологических вопросов газоаналитических измерений даст основание предложить основную поверочную схему для газоанализаторов, которая позволит сформулировать и основные задачи метрологических работ по упорядочению состояния этих измерений.

Поверочная схема для газоанализаторов

Не менее тридцати различных принципов измерений положены в основу конструирования современных газоанализаторов и не менее пятидесяти вариантов этих принципов нашли практическое применение. Однако все эти разнообразные газоанализаторы можно разделить на две основные категории: газоанализаторы, требующие градуировки по образцовым газовым смесям, и газоанализаторы, основанные на применении косвенных измерений изменения объема, давления, массы газа, количества электричества или объемов титрованных поглотительных растворов.

Возможность разделения всех газоанализаторов на две основные категории по роду применяемых измерений определяет и общий рациональный путь построения поверочной схемы для газоанализаторов. В первом случае поверка производится при помощи сличений, причем образцами служат чистые газы и газовые смеси. Во втором случае поверка производится по образцовым мерам массы, объема, давления и времени и по образцовым катушкам сопротивления и нормальным элементам. Общая поверочная схема для газоанализаторов, учитывающая эти особенности, показана на рис. 4. Возможно, что в дальнейшем окажется целесообразным введение более подробных отдельных поверочных схем для газоанализаторов, основанных на отдельных принципах измерений, однако в основе этих поверочных схем может лежать указанная выше общая поверочная схема. В основе этой схемы лежат косвенные методы определений состава газа, причем для поверки этих средств применяются: меры массы 2-го разряда (см. Поверочную схему для гирь и весов), меры вместимости 1-го разряда (см. Поверочную схему для мер вместимости и приборов для измерения объемов жидкостей и газов), приборы для измерения давления 2-го разряда (см. Поверочную схему для манометров избыточного давления, мановакуумметров и вакуумметров), катушки сопротивления 2-го разряда (см. Поверочную схему для мер и приборов электрического сопротивления), нормальные элементы 2-го разряда (см. Поверочную схему для нормальных элементов), секундомеры I класса (см. Поверочную схему для часов и других приборов для измерения времени).

Перечисленные образцовые меры используются для поверки соответствующих элементов приборов, предназначенных для измерений состава газа по измерению изменения объема, давления, массы или количества электричества и пр. При подобных косвенных методах определения состава газа возможны ошибки, не связанные с погрешностью основных поверочных средств (массы, объема, давления и др.) и заключающиеся в операциях извлечения отдельных компонентов газовой смеси и способов расчета. Обычно ошибки первого рода трудно оценить, поэтому

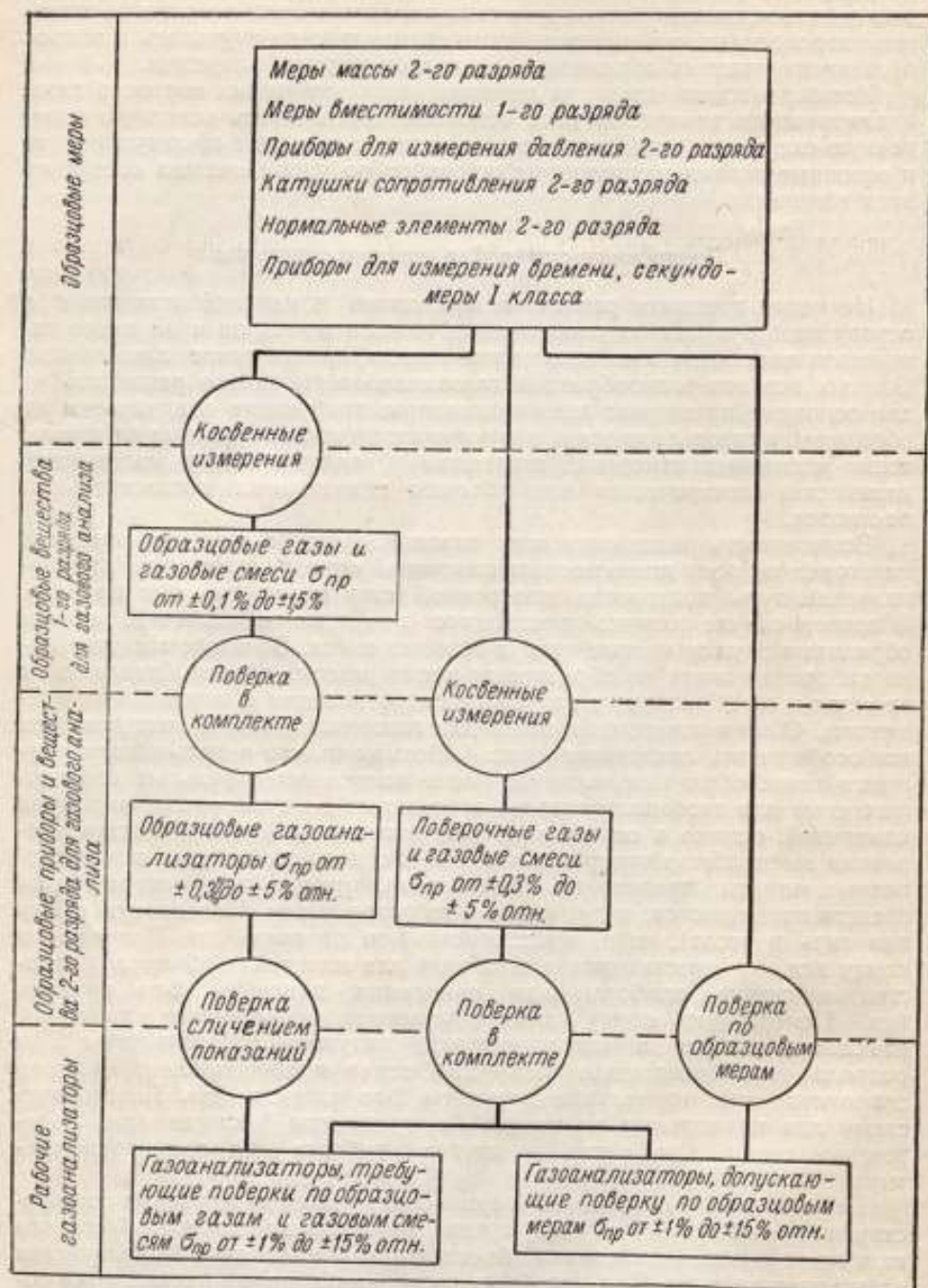


Рис. 4. Поверочная схема для газоанализаторов.

применение всякого косвенного метода анализа состава газа или газовой смеси требует предварительной разработки методики и установления степени точности аттестации газа или газовой смеси по этому методу. Наиболее правильным и надежным способом проверки методов анализа является испытание их на образцовых газах и газовых смесях, приготовляемых для этой цели независимыми методами. Здесь уместно обратить внимание на тот факт, что разные методы могут оказаться лучшими для анализа разных газов или одних и тех же газов в смесях разного химического состава, так что аттестация косвенных методов анализа по искусственным образцовым смесям является очень важным метрологическим звеном в схеме упорядочения газоаналитических измерений.

К образцовым мерам газового анализа 1-го разряда в предлагаемой поверочной схеме относятся газы и газовые смеси, предназначенные для градуировки образцовых газоанализаторов. Предполагается, что эти газы будут готовиться или аттестовываться в институтах метрологической службы, которым присвоено право поверки приборов 2-го разряда. Предполагаются газосмесительные установки 1-го разряда для приготовления поверочных смесей чистых газов методом смешения по процедуре приготовления или же образцовым косвенным методом определения состава.

Образцовыми приборами и мерами 2-го разряда являются образцовые газоанализаторы 2-го разряда и образцовые газы и смеси.

Образцовые газоанализаторы, предназначенные для поверки рабочих газоанализаторов, пока еще не нашли распространения в технике газового анализа. В настоящее время в некоторых конструкторских бюро изготавливаются газоанализаторы, выполняющие роль образцовых при постановке некоторых конструкторских работ. Надо полагать, что образцовые газоанализаторы явятся очень хорошим средством поверок рабочих газоанализаторов, встроенных в систему автоматического регулирования производства, чем и будет обусловлена потребность в развитии этого рода газоаналитических приборов.

Образцовые газы и газовые смеси от микро- до макроконцентраций являются обычными поверочными средствами и получают из чистых газов специального производства промышленного типа, аттестованных косвенными аналитическими методами. Из таких чистых газов получают поверочные газовые смеси на установках динамического или статического типа, причем точность состава смеси задается процедурой приготовления и квалификацией газосмесительной установки.

Рабочие газоанализаторы делятся на две группы. К одной группе относятся газоанализаторы, поверяемые по образцовым газам и газовым смесям. Это — наиболее многочисленная группа газоанализаторов, основанных на прямом или относительном измерении изменения физических, оптических, механических, электрических, тепловых, электромагнитных и других свойств газов или поглотительных жидкостей. Такие газоанализаторы поверяются по образцовым газам и газовым смесям (поверка в комплекте). Вторичные приборы этих газоанализаторов поверяются по электрическим характеристикам в соответствии со специальными инструкциями. Газоанализаторы, поверяемые путем косвенных измерений, составляют другую группу. Эта группа газоанализаторов основана на измерении изменения объемов, давления, массы, количества электричества или изменения титра поглотительных растворов. Поверка газоанализаторов этой группы производится по образцовым мерам и приборам, указанным выше, но в некоторых случаях может производиться и по образцовым газам и газовым смесям.

Измерения pH растворов получили очень широкое распространение в самых разнообразных отраслях науки, технике и медицине и стали одним из основных видов контроля химико-технологических и биологических процессов. Первоначально за величину pH принимался отрицательный логарифм концентрации водородных ионов в растворе C_{H^+} . Главным препятствием для утверждения этой величины в качестве единицы pH для практических целей являлось то, что характеристика кислотности растворов определяется не концентрацией водородных ионов в растворе, а их активностью a_{H^+} , которая связана с концентрацией соотношением $a_{H^+} = \gamma_{H^+} C_{H^+}$. Кроме того, и в действительности при практических измерениях определяется не концентрация, а активность водородных ионов. Из существующих методов измерения pH метод измерения э. д. с. получил всеобщее распространение и почти исключительно применяется в технике измерения pH. Для точных измерений pH применяют водородно-хлорсеребряный элемент и измерения производят в цепях без переноса. Из-за неудобств и больших трудностей таких измерений во всех практических измерениях используется стеклянный электрод (полуэлемент), являющийся заменителем водородного. Широкое распространение в первой стадии развития техники измерения pH получила шкала pH Серенсена, основанная на измерении э. д. с. элементов с жидкостным соединением и применении расчетов C_{H^+} по концентрации с учетом степени диссоциации. Вследствие ошибок, связанных с возникновением диффузионных потенциалов в солевом соединении, и неравенства величин концентрации и активности, шкала Серенсена в последующем не нашла развития, но предложенный им принцип применения стандартных растворов как носителей единиц pH оказался весьма удобным и в настоящее время все практические измерения pH представляют собой сравнение свойств какого-либо индикатора в исследуемом и стандартном растворах.

Применение стандартных буферных растворов как носителей единиц pH выдвинуло две основные проблемы. Одна из них заключалась в разработке наиболее точного и надежного способа определения pH стандартных буферных растворов как растворов сравнения. Другая проблема заключалась в уменьшении ошибок, связанных с возникновением дополнительных потенциалов (диффузионных потенциалов) в жидкостном соединении, имеющемся в цепях с переносом.

В соотношении $a_{H^+} = \gamma_{H^+} C_{H^+}$ величина γ_{H^+} , называемая коэффициентом активности, могла бы быть принята за единицу для растворов в бесконечном разведении, но такие слабые растворы давали бы очень большую ошибку на диффузионные потенциалы и были бы совершенно непригодными в качестве стандартных буферных растворов. Это было причиной того, что последние двадцать лет стали периодом выработки приемлемых методов определения pH буферных растворов и поисков этих буферных растворов с наиболее благоприятными качествами. Хичкок и Тейлор предложили [39] способ определения pH на основе измерения э. д. с. цепи с жидкостным соединением для растворов при общей ионной силе в пределах 0,01—0,1. Метод экстраполяции, который они предложили, однако, не дает основания считать этот метод свободным от ошибок на диффузионный потенциал. Почти одновременно Мак-Иннес, Бельчер и Шедловский [40] предложили другую шкалу pH, также основанную на термодинамических константах диссоциации, но с растворами, имеющими ионную силу менее 0,01, однако и они не избежали неопределенности, связанной с отмеченными обстоя-

тельствами. Более строго определение рН было сделано с использованием цепей без переноса, на которых основывается шкала рН НБЭ США [41]. Поправка на коэффициент активности при этом методе вносится расчетным способом на основе теории Дебая и Гюккеля и других известных теоретических положений.

Стандарт на измерение рН со стеклянным электродом был введен в США в 1942 г., а затем пересмотрен в 1952 г. и теперь существует под обозначением ASTM E 70-52T. Им охватывается область температур от 0 до 60°С. В основу упорядочения измерений рН положено применение стандартных растворов насыщенного при 25°С кислого виннокислого калия, 0,05 М бифталата калия, смеси 0,025 М однозамещенного фосфата калия и 0,025 М двузамещенного фосфата натрия и 0,01 М раствора тетраборнокислого натрия (буры).

Перечисленные стандартные буферные вещества являются основными, и НБЭ выпускает образцы этих солей высшей квалификации. Позднее, в 1957 г., область температур для измерения рН на основе выпущенных стандартов была расширена до 95°С [42].

Широкое применение получили сухие таблетки, которые в США выпускаются фирмой Coleman Instruments Inc. Эти таблетки предназначены для области значений от 2,0 до 11,8 ед. рН через промежутки 0,2 ед. рН [43].

В Англии стандарт на измерение рН был введен Британским институтом стандартов в 1950 г., его обозначение 1647:1950. В основу этого стандарта положен один первоначальный стандартный буферный раствор 0,05 М бифталата калия, значение рН которого основывается на работах Хаймера, Пинчинга и Акри [44]. Стандарт предназначен для измерения рН в водных растворах со стеклянным электродом.

В 1953 г. был введен стандарт на измерение рН во Франции под обозначением Т 90-008. По принципу построения он аналогичен английскому стандарту и в основу измерения положен один первичный стандартный раствор 0,05 М бифталата калия.

В 1958 г. стандарт на измерение рН был введен в Японии, существует он под обозначением JIS, Z 8802—1958. Стандарт охватывает область измерения при температурах от 0 до 60°С. В своей основе японский стандарт подходит к американскому. В качестве стандартных буферных растворов предусматриваются растворы 0,05 М тетраоксалата калия, 0,05 М бифталата калия, фосфатная смесь, 0,01 М буры и смесь 0,025 М бикарбоната натрия с 0,025 М карбоната натрия.

В настоящее время ВНИИМ им. Д. И. Менделеева подготовлены соответствующие материалы и нормативные документы для стандартизации шкалы рН*.

Поверочная схема для рН-метров

Поверочная схема для рН-метров составлена применительно к рН-метрам, основанным на электрометрическом методе измерений.

Однако предусмотренные в поверочной схеме эталонные и образцовые буферные растворы могут быть использованы во всех методах измерения рН, поскольку во всех случаях эти методы включают сравнение показаний какого-либо индикатора в испытуемом растворе и в буферном растворе с известным значением рН. Поверочная схема для рН-метров (рис. 5) составлена на основе существующей практики измерения рН, а также опыта конструкторских и градуировочных работ.

* За время опубликования статьи были утверждены ГОСТ 10170—62 на шкалу рН и ГОСТ 10171—62 на растворы буферные, образцовые.

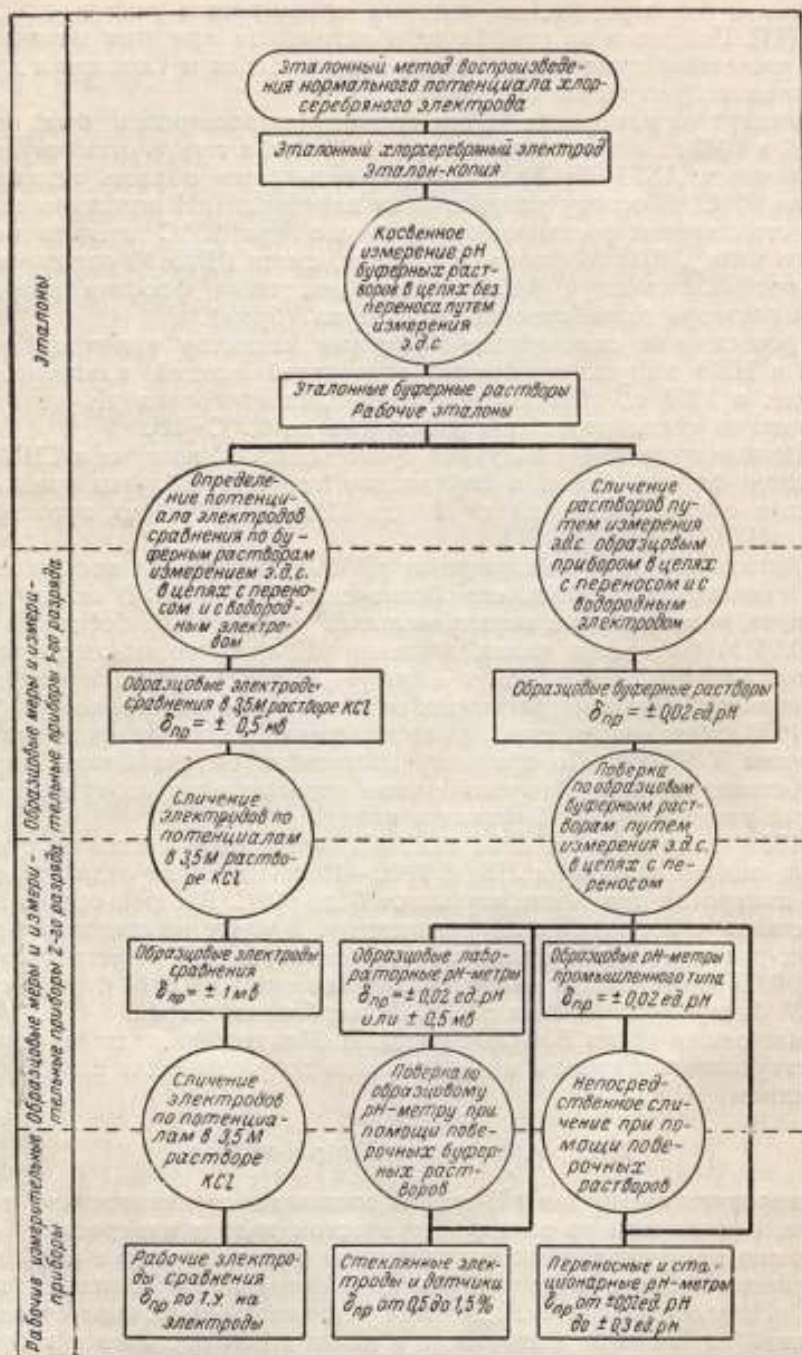


Рис. 5. Поверочная схема для pH-метров, основанных на электрометрическом способе измерений.

Во главе поверочной схемы стоит эталонный метод воспроизведения нормального потенциала хлорсеребряного полуэлемента в цепях без переноса при разных концентрациях соляной кислоты.

Этот хлорсеребряный полуэлемент является эталоном-копией и изготавливается партией по десять штук, причем эталоны-копии аттестуются измерением э. д. с. в цепях без переноса и отбираются при взаимном сличении. Эталоны-копии изготавливаются и применяются во ВНИИМ для определения рН эталонных буферных растворов (рабочих эталонов) в цепях без переноса. Эталонные буферные вещества и эталонные буферные растворы также изготавливаются во ВНИИМ. В качестве эталонных солей ВНИИМ изготавливает: тетраоксалат калия, кислый виннокислый калий, бифталат калия, двузамещенный фосфат натрия, однозамещенный фосфат калия и буру.

Предельная погрешность при аттестации растворов эталонных веществ должна быть не менее 0,01 рН.

Растворы рабочих эталонов ВНИИМ применяются для точных измерений рН, для аттестации образцовых буферных веществ и таблеток или растворов, выпускаемых промышленностью в качестве средств широкого потребления для поверки и настройки рН-метров и для установления потенциалов образцовых полуэлементов 1-го разряда в цепях с переносом.

В настоящем сборнике помещены специальные статьи, посвященные вопросам разработки верхнего звена поверочной схемы для рН-метров.*

В качестве образцовых мер и измерительных приборов 1-го разряда применяются:

1. Образцовые буферные вещества в виде сухих солей или таблеток, или в виде растворов, выпускаемых промышленностью чистых реактивов. В первую очередь выпускаются вещества, принятые в качестве рабочих эталонов, которые по ним и аттестуются сличением. Дополнительные буферные вещества могут выпускаться после соответствующей их проверки и аттестации или измерением рН в цепях без переноса или в цепях с переносом с водородным полуэлементом. Образцовые вещества и растворы являются основными поверочными средствами широкого потребления и применяются для поверки и настройки образцовых рН-метров промышленного типа со стеклянным полуэлементом в цепях с переносом. Они могут применяться также для поверки и настройки рН-метров путем непосредственного сличения, для поверки стеклянных полуэлементов в паре с образцовым хлорсеребряным или каломельным полуэлементом или же для поверки и настройки рН-метров промышленного типа.

2. Образцовые полуэлементы предназначаются для измерений в цепях с переносом. Они должны находиться в основных метрологических учреждениях и служить средством поверки образцовых полуэлементов 2-го разряда, имеющихся у потребителей.

Потенциалы образцовых полуэлементов 1-го разряда устанавливаются по эталонным буферным растворам, приготовленным из рабочих эталонов ВНИИМ на образцовом рН-метре с водородным полуэлементом. Образцовые полуэлементы 1-го разряда применяются для аттестации полуэлементов 2-го разряда, для определения электрических эквивалентов рН систем со стеклянными измерительными полуэлементами и потенциалов полуэлементов других конструкций.

* См. статьи настоящего сборника, стр. 42 и 59.

К образцовым мерам и измерительным приборам 2-го разряда относятся:

1) образцовые переносные полуэлементы; применяются для поверки рабочих полуэлементов; поверка производится сравнением;

2) лабораторные и переносные рН-метры; должны иметь градуировку шкалы в рН и милливольты; настройка и поверка лабораторных рН-метров производится по образцовым буферным растворам 1-го разряда; применяются для определения рН поверочных буферных растворов, особенно при поверке рН-метров, встроенных в систему автоматического регулирования, а также для поверки стеклянных измерительных полуэлементов;

3) образцовые рН-метры промышленного типа; применяются как поверочные приборы для постоянного наблюдения за работой промышленных рН-метров, особенно рН-метров, включенных в систему автоматизации производств; электрическая часть их поверяется с помощью высокоомного потенциометра по специальной инструкции.

К рабочим приборам относятся приборы промышленного и лабораторного типов, применяемые для технического контроля.

Поверка рабочих приборов может производиться в комплекте по образцовым рН-метрам или измерением рН образцовых буферных растворов. Поверка по элементам состоит в поверке полуэлементов и приемников-преобразователей и вторичных приборов с применением прибора, имитирующего электродную систему по электрическим эквивалентам рН.

Поверка рабочих полуэлементов сравнения осуществляется путем сличения потенциала с потенциалом образцового полуэлемента 2-го разряда.

ОСНОВНЫЕ ПРОБЛЕМЫ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ

Развитие техники физико-химических аналитических измерений за последние двадцать лет определило общую тенденцию упорядочения аналитических измерений путем введения для поверок образцовых веществ. На этот путь уже прочно встали такие крупные разделы физико-химических измерений, как рН-метрия, газовый анализ и эмиссионная спектроскопия. Этими способами пользуются и при всех других аналитических измерениях при решении важных метрологических задач. Нет никакого основания ожидать, что эта тенденция на основе современной теории может измениться в ближайшем будущем. Образцовые вещества (буферные растворы) являются единственными признанными носителями единиц рН, и современная наука не может предложить ничего другого, более действенного и эффективного.

Современное газоаналитическое приборостроение не может быть переведено на физико-химические или физические эквиваленты концентраций газов, и здесь образцовые вещества также являются единственным эффективным средством обеспечения требуемой точности измерений.

Все спорные вопросы точности и воспроизводимости вообще всех аналитических измерений до сего времени находят наиболее объективное разрешение только при поверке или испытаниях по образцовым веществам. В соответствии с этим общим положением получили большое значение аналитические методы, пригодные для аттестации образцовых веществ. Среди этих методов, пожалуй, наиболее важным является кулонометрический анализ, и есть основание ожидать, что идея принятия электрона или кулона за основной химический стандарт получит

свое дальнейшее развитие. В соответствии с этой тенденцией развития техники и метрологии физико-химических измерений можно наметить ряд частных и конкретных проблем, которые удобнее объединить по некоторым общим признакам.

Проблемы аналитических измерений, газоаналитических измерений и рН-метрии

1. Разработка проблемы введения поверок физико-химических измерений по химическим эталонам. Конкретное введение этой системы встречает ряд трудностей и требует специальной проработки. Несомненно, что в ряде случаев производство поверок потребует выпуска образцовых веществ (рН-метрия, большинство газоанализаторов, спектроскопия). В других случаях, вероятно, возможно будет применить в качестве образцов вещества квалификации «х.ч.», выпускаемые промышленностью чистых реактивов, или же применить определенные аналитические методики, предварительно всесторонне исследованные и проверенные по образцовым веществам.

2. В непосредственной связи с первой проблемой находится вопрос рассмотрения аналитических методик, применяемых для контроля качества реактивов квалификации «х.ч.» и «ч. д. а.», которые в настоящее время часто употребляются как образцовые вещества. Эта важная работа должна быть постоянной и метрологические учреждения должны принимать в ней участие.

3. Метрологическое исследование и оценка общих аналитических методов. В физико-химических измерениях весьма важную роль играют общие аналитические методы. Метрологическая характеристика этих методов является основой для дальнейшего развития и усовершенствования приборов для этих измерений, а также основой оценки погрешностей измерений. Представляется необходимым проведение соответствующей систематической работы и выпуск всестороннего руководства по этому вопросу.

4. Разработка теории и практики кулонометрического анализа как прецизионного метода определения состава и разработка вопроса о построении общей поверочной схемы для аналитических приборов, основанной на применении постоянной Фарадея.

5. Разработка теории и практики препаративной хроматографии. Независимо от степени использования поверок аналитических приборов по образцовым веществам приготовление чистых газов и жидкостей имеет очень большое значение для разработок и поверок аналитических методов. Препаративная хроматография может быть общим методом получения чистых газов и жидкостей, которые смогут выполнять роль образцовых веществ в упомянутых выше исследованиях.

6. Разработка теории и практики аттестации чистоты газов независимыми методами. Решение этой задачи имеет прямое отношение к проблеме получения чистых газов и газовых смесей как образцовых веществ и связано с разработкой вопросов точности газоаналитических методов.

7. Выяснение точности наиболее важных для техники и промышленности аналитических методов на основе результатов анализов искусственных смесей, выполняемых разными лабораториями. Такие исследования должны являться основой для упорядочения этих методов измерений.

8. Определение физико-химических констант чистых веществ. Получение фундаментальных данных по свойствам чистых веществ и бинарных смесей составляет основу аналитического приборостроения и развития наук и технологии производства.

9. Обеспечение условий безопасности труда, санитарного состояния водоемов и атмосферы. Санитарные нормативы сохранения безопасности труда предъявляют особые требования к аналитическим измерениям, так как объектом измерения становятся даже ничтожные концентрации веществ, присутствие которых в атмосфере или в воде даже в этих дозах уже оказывает токсическое действие. Аналогичная проблема возникает при контроле сбросных промышленных вод. Измерение малых и микроконцентраций имеет важное значение и в ряде химических производств и энергетических установок. Специфические условия такого рода аналитических измерений ставят специальные метрологические задачи, связанные с разработкой надежных аналитических методов и поверочных средств.

10. Разработка теории и практики измерения рН в неводных средах. Практическая потребность в измерении рН в неводных средах очень велика. Предложено несколько вариантов решения этой проблемы, но пока ни один из них не является достаточно удовлетворительным.

11. Разработка теории и практики измерения рН в сильно кислых и сильно щелочных средах. Сильно кислые и сильно щелочные среды часто являются предметом промышленного анализа и контроля. Между тем теория и практика измерения рН в таких средах не разработана. Измеряемая величина рН, по-видимому, не отвечает действительной. Решение указанной проблемы необходимо в целях сохранения единства измерения рН.

12. Разработка единой шкалы рН и методов измерения рН при повышенных температурах. Вводимая в настоящее время во всех странах шкала рН, строго говоря, не является единой. Для каждой данной температуры величины рН стандартных буферных растворов (в границах 1,68—12,88 рН) можно рассматривать как самостоятельную шкалу рН. Решение вопроса о влиянии температуры становится теперь более важным потому, что практическое применение измерений рН расширяется в область высоких давлений и температур (до 300°С).

13. Разработка теории и практики измерений рН с точностью более чем $\pm 0,01$ рН. Хотя для многих случаев промышленных измерений точность $\pm 0,05$ рН является вполне достаточной, имеется потребность увеличения точности до $\pm 0,001$ рН, особенно в медицине и биологии. Повышение точности измерений рН до $\pm 0,001$ ед. рН сейчас представляется большой теоретической проблемой, которая пока может найти только условное решение.

14. Разработка теории и практики определения диффузионных потенциалов. Все современные измерения рН для практических целей основываются на измерениях в цепях с переносом. Возникновение диффузионных потенциалов в таких цепях составляет основной источник погрешностей измерений. В то же время теория и практика измерений диффузионных потенциалов и методов их устранения или учета еще не разработана.

15. Разработка теории и метода испытания динамических характеристик стеклянных измерительных полуэлементов и проблема согласования скорости ответа стеклянных полуэлементов со скоростью ответа вторичных приборов как условия автоматизации производства.

Элементы поверочных схем, требующие теоретической, экспериментальной или конструкторской проработки

По газоаналитическим измерениям. Осуществление верхнего звена поверочной схемы для газоанализаторов представляет собой весьма трудоемкую и большую работу, которая может быть сформулирована так:

1) установление точных и рациональных методов измерения состава на основе косвенных определений;

2) создание установок для получения чистых газов для использования в качестве образцовых веществ при исследованиях метрологической характеристики методов и газоаналитических приборов; такими установками могут являться препаративные хроматографы, установки по низкотемпературной ректификации газов и термодиффузионные установки;

3) создание установок и методов для определения степени чистоты газов;

4) создание установок для получения газовых смесей, состав которых гарантируется процедурой изготовления смесей, на пределы концентраций 100—50%, 50—5%, 5—0% и для малых и микроконцентраций;

5) разработка образцовых газоанализаторов; эта проблема должна рассматриваться как создание недостающей аппаратуры для поверочных работ;

6) создание образцовой газоаналитической аппаратуры для косвенных методов анализа и в первую очередь постановка систематических исследований по изучению метрологической характеристики отдельных газоаналитических установок и приборов, применяемых в различных конструкторских бюро газоаналитического приборостроения для градуировочных и поверочных работ;

7) создание типовых газосмесительных установок и приборов для получения образцовых газовых смесей в баллонах в сжатом виде для проверки рабочих газоанализаторов; требующиеся диапазоны концентраций такие же, как и в п. 4;

8) создание типовых газосмесительных установок динамического типа на те же пределы концентраций;

9) самостоятельной задачей является организация производства чистых газов в баллонах для использования их в качестве исходного материала для составления поверочных газовых смесей;

10) разработка следующей нормативной документации: Государственных стандартов на газоанализаторы, на баллоны для чистых газов и газовых смесей, на поверочные газы; методических указаний или инструкций по проверке газоанализаторов, по пользованию образцовой газосмесительной аппаратурой и приборами, по приготовлению образцовых газовых смесей и по проведению образцовых методов анализа с применением косвенных измерений.

По рН-метрии. Для осуществления намеченной поверочной схемы для рН-метров необходимо разработать:

1) образцовый рН-метр для измерения рН в цепях с переносом и с водородным электродом для аттестации образцовых буферных веществ, таблеток и растворов, а также электродов 1-го разряда;

2) образцовый промышленный рН-метр со стеклянным электродом для проверок рабочих стационарных рН-метров, особенно встроенных в систему автоматического регулирования;

- 3) образцовый лабораторный рН-метр для проверок электродных систем и датчиков;
- 4) образцовые полуэлементы сравнения 1-го и 2-го разрядов для проверок рабочих полуэлементов;
- 5) образцовый прибор для проверки вторичных приборов рН-метров, позволяющий воспроизводить электрический эквивалент единиц рН;
- 6) для окончания работ по стандартизации шкалы рН необходимо разработать методику аттестации образцовых буферных веществ и растворов в цепях с переносом, методику приготовления таблеток для воспроизведения нормального ряда шкалы рН, методику приготовления и аттестации образцовых полуэлементов, методику проверки полуэлементов и датчиков, методику приготовления поверочных растворов;
- 7) необходима разработка нормативной документации: методических указаний или инструкций по методикам, перечисленным в п. 6, и Государственных стандартов на рН-метры, на поверочные таблетки, на буферные вещества и растворы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тимрот Н. Д. и Варгафтик Б. Н., ЖТФ, т. IX, № 13, 1940, стр. 1064.
2. Варгафтик Б. Н., «Нефтяное хозяйство», № 10, 1938, стр. 9.
3. Стенин В. В., «Заводская лаборатория», № 6, 1951, стр. 731.
4. Research Highlights of the National Bureau of Standards, Annual Report, Washington, 1959.
5. Research Highlights of the National Bureau of Standards, Annual Report, Washington, 1960.
6. Kincannon C. B. and Manning E., Industrial and Engineering Chemistry, v. 47, № 1, 1955, p. 148.
7. Ross G. S. and Glasgow A. R., Journal of Research of the National Bureau of Standards, v. 57, 1956, p. 137.
8. McLoughlin R. L. and Schiessler R. W., Chemistry of petroleum hydrocarbons, v. 2, New York, 1955, p. 601.
9. Derfer I. M., Chemistry of petroleum hydrocarbons, v. 1, 1954, p. 579.
10. Lukash V., Gerout V., Collec. Czechosl. Chem. Commun., v. 25, № 11, 1960, p. 2270.
11. Оболенцев Р. Д., Позднеев Н. М., Шанин Л. Л., Сборник по химии сернистых соединений, содержащихся в сернистых продуктах, Изд. АН СССР, 1959, стр. 20.
12. Taylor Y. K. and Smith S. W., Journal of Research of the National Bureau of Standards, v. 63A, № 2, 1959, p. 153.
13. Ross G. S. and Glasgow A. R., Journal of Research of the National Bureau of Standards, v. 57, 1956, p. 137.
14. Bates R. G. and Wichers E., Journal of Research of the National Bureau of Standards, v. 59, № 1, 1957, p. 9.
15. Tutundzic P. S., Anal. Chim. Acta, v. 18, 1958, p. 60.
16. Taylor Y. K. and Smith S. W., Science, v. 124, 1956, p. 940.
17. Starr C. E. and Lane T., Analytical Chemistry, v. 21, № 5, 1949, p. 572.
18. Wanson D. N. and Maimoni A., Analytical Chemistry, v. 31, № 1, 1959, p. 125.
19. Branham I. R., Shepherd M. and Schumann S., Journal of Research of the National Bureau of Standards, v. 26, № 6, 1961, p. 571.
20. Schumann S. and Shepherd M., Journal of Research of the National Bureau of Standards, v. 53, № 2, 1954, p. 77.
21. Shepherd M., Journal of Research of the National Bureau of Standards, v. 26, № 3, 1941, p. 227.
22. Shepherd M., Journal of Research of the National Bureau of Standards, v. 12, № 2, 1934, p. 185.
23. Romine I. V., Industrial and Engineering Chemistry, v. 49, № 10, 1957, p. 1747.
24. Horn O., Schwenk U., Hachenberg H., Brennstoff-Chemie, Bd. 38, № 7/8, 1957, S. 116.
25. Beckman Instruments Inc., Франц. пат. кл. G 01 n, № 1228167, 1960.
26. Kelley G. N. (The Perkin Elmer Corp.), пат. США, кл. 183-2, № 2960183, 15/XI 1960.

27. *Chémie analytique*, v. 38, 1956, r. 191. (Помешено как информация.)
28. Schnell P., *JSA Journal Instrument Society*, v. 4, № 4, 1957, p. 128.
29. Grupinski L., *Chemische Technik*, Bd. 9, N 12, 1957, S. 725.
30. Opler A. and Smith E. S., *Analytical Chemistry*, v. 25, № 4, 1953, p. 686.
31. Борок М. Г., «Приборостроение», № 4, 1960, стр. 23.
32. Агейкин Д. И., Ицкович Э. Л., Михайлов С. П., «Заводская лаборатория», № 4, 1957, стр. 492.
33. Branham I. R. and Sucher M., *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, v. 21, 1938, p. 63.
34. Branham I. R., *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, v. 12, 1934, r. 353.
35. Shepherd M. and Branham I. R., *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, v. 11, 1933, p. 783.
36. Shepherd M., *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, v. 6, 1931, p. 121.
37. Branham I. R., *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, v. 12, 1934, p. 11.
38. Kilday M. V., *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, v. 45, 1950, p. 43.
39. Hitchcock D. I. and Taylor A. C., *Journal of American Chemical Society*, v. 60, 1938, p. 2710.
40. MacInnes D. A., Belcher D. and Schedlovsky T., *Journal of American Chemical Society*, v. 60, 1938, p. 1094.
41. Hamer W. Y. and Acree S. F., *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, v. 23, 1939, p. 647.
42. Bower V. E. and Bates R. G., *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, v. 59, 1957, p. 261.
43. Bates R. G., *Electrometric pH Determinations*, I. Wiley and Sons Inc., New York, 1954, p. 115.
44. Hamer W. I., Pinching G. D. and Acree S. F., *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, v. 36, 1946, p. 47.

Поступила в редакцию
19/11. 1962 г.

В. В. АЛЕКСАНДРОВ, Д. К. КОЛЛЕРОВ, И. Л. СКОРИК

ВНИИМ, Харьковский государственный университет

СТАНДАРТИЗАЦИЯ ШКАЛЫ рН

В статье изложены основы стандартизации шкалы рН, которые были приняты при разработке практических мероприятий для упорядочения измерений рН в нашей стране, а также при составлении поверочной схемы для рН-метров и разработке основных элементов.

Измерения рН растворов уже давно перестали быть задачей только научных исследований и стали важным средством контроля и регулирования различных технических процессов.

Существенно изменились требования к способам и точности этих измерений, однако имевшееся до сих пор положение не обеспечивало сохранения их единства. Очень важным и неотложным делом оказалась стандартизация шкалы рН. Содержание этой работы должно было вытекать из особенностей и установившейся практики самих измерений рН. Рассмотрим принципиальные вопросы теории и практики измерений рН.

Молекулы воды в жидком состоянии частично распадаются на ионы водорода или протоны H^+ и ионы OH^- , причем протоны гидратируются с образованием ионов лиония $2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$. Хотя протон в растворе существует в виде лиония H_3O^+ , не будет ошибкой говорить об ионах водорода в растворах.

Под величиной рН вначале понимали показатель концентрации водородных ионов в водных растворах и применяли как меру их кислотности. Однако оказалось, что концентрация водородных ионов C_{H^+} неоднозначно определяет степень кислотности раствора, которая зависит от активной концентрации или активности водородных ионов a_{H^+} .

Обе эти величины связаны между собой соотношением

$$a_{H^+} = \gamma_{H^+} C_{H^+},$$

где γ_{H^+} — коэффициент активности ионов лиония.

За величину рН принимают отрицательный логарифм активности ионов лиония

$$pH = -\lg a_{H^+} = -\lg \gamma_{H^+} C_{H^+}. \quad (1)$$

Еще нет способа экспериментального определения коэффициента активности отдельного иона и он не является строго термодинамической величиной. Активность зависит от величины свободной энергии системы и определяется не только концентрацией, но и температурой, ха-

рактором растворителя и физико-химическим процессом, происходящим в растворе. Таким образом, коэффициент активности какого-либо иона является его характеристикой в данной среде и при данных условиях. Рассматривая процесс диссоциации воды $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$ как процесс, подчиняющийся закону действия масс, мы можем написать соотношение

$$K = \frac{a_{H^+} a_{OH^-}}{a_{H_2O}} \quad \text{или} \quad a_{H^+} a_{OH^-} = K a_{H_2O}$$

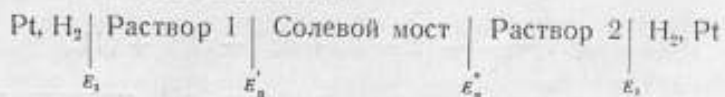
В разбавленных растворах величину активности воды a_{H_2O} можно считать постоянной и тогда произведение $K a_{H_2O}$ становится новой постоянной, которую называют ионным произведением воды

$$K_w = a_{H^+} a_{OH^-} \quad (2)$$

Величина ионного произведения всякой среды зависит от температуры и определяет количественную меру или протяженность шкалы рН. При 25°С для воды $K_w = 10^{-14}$. Имея в виду выражение (2), можно сказать, что при 25°С и при $a_{H^+} = a_{OH^-}$, т. е. при рН=7, раствор будет нейтральным. Для воды вся протяженность шкалы рН равна 14 ед. Для других сред протяженность шкалы рН будет другая. Помещенные здесь материалы относятся только к стандартизации шкалы рН для случая, когда средой является вода.

Наиболее точным и универсальным методом измерения рН является электрометрический метод, основанный на измерении э. д. с. гальванических элементов. Все попытки стандартизации шкалы рН основываются именно на этом методе.

Разница значений рН двух растворов, 1 и 2, может быть определена из гальванического элемента



Измеренная величина э. д. с. этого элемента E будет алгебраической суммой отдельных потенциалов.

Из теории гальванических элементов известно, что при давлении водорода $P=1$ атм.

$$E_1 = \frac{RT}{F} \ln a_{(H^+)_1}; \quad E_2 = \frac{RT}{F} \ln a_{(H^+)_2}$$

здесь R — универсальная газовая постоянная;

F — постоянная Фарадея;

T — абсолютная температура, °К.

$$E = \frac{2,303 RT}{F} (\lg a_{(H^+)_1} - \lg a_{(H^+)_2}) + (E_1 + E_2)$$

или

$$\frac{[E - (E_1 + E_2)] F}{2,303 RT} = -\text{pH}_1 + \text{pH}_2 \quad (3)$$

Возможно применение другой электрической цепи с вспомогательным каломельным или хлорсеребряным полуэлементом:



Э. д. с. этого элемента будет

$$E_1 = E_x + E^0 + E'_x + \frac{2,303 RT}{F} \lg a_{(H^+)}, \quad (4)$$

или

$$\frac{[E_1 - (E^0 + E'_x + E_x)] F}{2,303 RT} = -pH_1 \quad (5)$$

Если в описанной выше цепи измерить последовательно растворы 1 и 2, то соответственно мы будем иметь

$$E_2 = E_x + E^0 + E'_x + \frac{2,303 RT}{F} \lg a_{(H^+)}. \quad (6)$$

здесь E_x — контактный потенциал, возникающий в месте контакта платины и ртути.

Вычитание (6) из (4) дает

$$\frac{[E_1 - E_2 + (E'_x - E'_x)] F}{2,303 RT} = -pH_1 + pH_2 \quad (7)$$

Рассмотренные уравнения (3), (5) и (7) дают основные предпосылки для решения вопроса о стандартизации шкалы рН.

Обозначим постоянные величины $\frac{2,303 RT}{F} = \vartheta$ и один из растворов, например раствор 2, как стандартный со стандартным значением рН_с. Уравнения (3), (5) и (7) можно переписать в виде

$$pH = -\frac{1}{\vartheta} [E - (E'_x + E'_x)] + pH_c \quad (8)$$

$$pH = -\frac{1}{\vartheta} [E - (E^0 + E'_x + E_x)]; \quad (9)$$

$$pH = -\frac{1}{\vartheta} [E - E_c + (E'_x - E'_x)] + pH_c \quad (10)$$

где E_c — э. д. с., полученная при измерении рН стандартного раствора.

Рассмотрение уравнений (8) — (10) показывает, что упорядочение или стандартизация шкалы рН может быть выполнена двумя способами: регламентированием значения стандартного потенциала вспомогательного полуэлемента E^0 или применением буферных растворов со стандартным значением рН_с. В соответствии с этим возникли и фундаментальные проблемы установления значений E^0 и рН_с.

В своей работе Серенсен [1] принимал $pH = -\lg C_{H^+}$. Для приготовления растворов с известным значением рН он применил смесь соляной кислоты и хлористого калия, причем C_{H^+} рассчитывал по классической формуле

$$C_{H^+} = \alpha C_{HCl}$$

степень диссоциации α находил из измерения электропроводности. На основании данных измерения E устанавливалась величина E^0 . Если E_x при стандартизации контактного соединения (например ртуть—платина) можно было включить в E^0 , то диффузионный потенциал E_x остается неучтенным. Теперь метод Серенсена может быть применен только для приблизительных вычислений.

Для 0,1 М HCl значения рН по новой шкале могут быть вычислены из значения коэффициентов активности, опубликованных Скотчар-

дом [2], который применил жидкостное соединение между раствором кислоты и стандартным полуэлементом. Он показал, что при таком соединении разность потенциалов оставалась постоянной, когда для жидкостного соединения или солевого моста применялся насыщенный раствор KCl, а раствор HCl был не крепче чем 0,1 M. Однако в связи с наличием диффузионного потенциала он подчеркнул некоторую неопределенность полученных им значений pH. Хотя диффузионные потенциалы не поддаются точному измерению, предполагают, что по причине высокой подвижности водородных ионов они должны быть особенно большими при соединении вспомогательного стандартного полуэлемента с сильно кислым раствором. Поэтому Кон, Хейрот и Менкин [3] сделали попытку обосновать значение E° и стандартизацию шкалы pH на измерении э. д. с. водородно-каломельного элемента, содержащего буферные растворы умеренной кислотности с точно известным значением константы диссоциации буферной кислоты.

Этот метод был использован Мак-Иннесом [4] и его сотрудниками [5], которые взяли в качестве буферного раствора смесь уксусной кислоты и уксусно-кислого натрия при ионной силе $0,001 \div 0,01$, предварительно установив точные значения термодинамической константы диссоциации уксусной кислоты путем кондуктометрических измерений с учетом теории Дебая и Гюккеля. Из полученного для каждого буферного раствора значения pH они вычли логарифм буферного отношения C_A/C_{HA} после исправления стехиометрических концентраций для слабой диссоциации кислоты. Полученная разность $pH - \lg C_A/C_{HA}$, нанесенная на график в зависимости от квадратного корня ионной силы, давала прямую линию. Положение этой линии на оси ординат регулировалось изменением значения E° до тех пор, пока отрезок при нулевой ионной силе не был равен отрицательному логарифму термодинамической константы диссоциации. Конечное значение E° было использовано в качестве основы для шкалы pH.

Этот метод установления значения E° основывается на попытке сделать pH равным отрицательному логарифму величины $\gamma_{H^+} C_{H^+}$, где γ_{H^+} является средним коэффициентом активности буферной кислоты. Из закона действия масс для диссоциации уксусной кислоты вытекает, что

$$pH - \lg C_A/C_{HA} = pK + \lg \gamma_{H^+}, \quad (11)$$

где C_A/C_{HA} — буферное отношение;

pK — отрицательный логарифм константы диссоциации буферной кислоты.

Применяя предельный закон Дебая и Гюккеля $-\lg \gamma_{H^+} = A\sqrt{\mu}$, где μ — ионная сила, Мак-Иннес и сопр. получили уравнение

$$pH - \lg C_A/C_{HA} = pK - A\sqrt{\mu}. \quad (12)$$

Полученные ими результаты соответствуют этому уравнению, хотя наклон прямой был определенно больше, чем теоретическое значение A в предельном законе Дебая и Гюккеля. Это могло обуславливаться изменением диффузионного потенциала, включенного в измеренные значения э. д. с. Они констатировали, что этот метод дает значения pH, которые хотя и не равны $-\lg a_{H^+}$, но близки к нему.

Аналогичные измерения были сделаны Хичкоком и Тейлором [6] с буферными растворами более высокой ионной силы ($0,01 \div 0,1$). Они экстраполировали результаты своих измерений различными способами и принимали $pH = -\lg \gamma_{H^+} C_{H^+}$, а $\lg \gamma_{H^+} = \lg \gamma_A/\gamma_{HA}$.

Вместо предельного закона эти авторы применили уравнение

$$\lg \gamma = AV\sqrt{\mu} - B\mu, \quad (13)$$

где B — эмпирический фактор, который может быть постоянным или переменным.

Комбинируя уравнения (11) и (13), они получили уравнение при $pH = (E - E^\circ)/\theta$.

$$E - \theta pK - \theta \lg C_M/C_{HA} + \theta AV\sqrt{\mu} = E^\circ + \theta B\mu. \quad (14)$$

Левая часть уравнения (14), содержащая только известные величины, была нанесена на график в зависимости от ионной силы раствора. Для каждой серии разбавлений ацетатного буфера была получена прямая линия, наклон которой зависел от буферного отношения и от катиона буферной соли. Однако отрезки, отсекаемые на ординате (значения E°), различались только на 0,2 мв. В случае буферного отношения 1:1 для боратного или фосфатного буфера линии графика искривлялись, но средний отрезок на ординате был таким же, как и с ацетатным буфером ($\pm 0,1$ мв). Такое согласие полученных результатов можно было бы объяснить тем, что диффузионный потенциал в элементе изменялся пропорционально ионной силе или же вовсе не изменялся. В последнем случае принималось, что уравнение (13) соответствовало действительности и что значение pH , вычисленного по уравнению (5), равнялось $-\lg \gamma_{H^+} C_{H^+}$.

Рассмотрение изложенных теоретических соображений и работ, проведенных по определению E° , показывает, что для точного измерения pH необходимо знать возникающие на границе солевого моста (жидкостного контакта) величины диффузионных потенциалов или же полностью их устранить. В настоящее время не известны ни способы полного устранения диффузионных потенциалов, ни точные методы их измерения и количественного учета [7—9].

Из-за невозможности строгого термодинамического определения коэффициентов активности или активности отдельных ионов невозможно дать и строгое термодинамическое обоснование величины pH . Эти две причины являются основными источниками расхождений в различных определениях pH , которые доходят до 0,1 pH и дают основание для стандартизации шкалы pH на основе стандартизации самих измерений и основных средств воспроизведения единиц pH .

Активность отдельных ионов, в частности ионов льюния, может быть установлена принятием разного рода допущений. Эти допущения дают расхождения в величинах pH приблизительно на 0,05 ед. pH .

Однако из теории гальванических элементов следует, что наиболее правильной и рациональной основой является установление величины

$$pH = -\lg a_{H^+} = \lg \gamma_{H^+} C_{H^+}.$$

Задачей стандартизации и является введение таких методов и средств измерений, которые позволяли бы это сделать с наиболее возможной точностью. Очевидно, что стандартизация измерений pH посредством элиминирования или учета диффузионных потенциалов пока не является реальной.

Хотя точного значения диффузионных потенциалов установить нельзя, однако известно, что в водородно-хлорсеребряной или водородно-каломельной цепи с переносом в кислых растворах E_d имеет знак плюс, а в щелочных растворах — знак минус и имеет соответственно величины, возрастающие с увеличением кислотности или щелочности.

Можно было бы в уравнении (8) положить $pH_c=0$, что означало бы введение одного стандартного раствора с $pH_c=0$. В этом случае pH растворов можно было бы мерить только по величине э. д. с. E и стандартизовать $pH=f(E)$. Однако это пока не является пригодным из-за больших диффузионных потенциалов, возникающих на границе испытуемый раствор — раствор с $pH_c=0$ и из-за трудности приготовления стандартного раствора с $pH_c=0$. Такой стандартный раствор получен еще не был.

Другим путем стандартизации шкалы pH является установление нормального потенциала E° стандартного полуэлемента сравнения, когда в качестве раствора 2 принят насыщенный раствор хлористого калия [уравнение (9)]. Этот путь измерения и стандартизации pH вполне возможен, так как было установлено, что диффузионные потенциалы на границе насыщенного раствора хлористого калия имеют наименьшие значения. Стандартизация шкалы pH на этом пути означала бы необходимость установления точного стандартного потенциала E° электродов сравнения и стандартных эквивалентов между pH и $(E-E^\circ-E_d-E_n)$ или стандартных таблиц потенциалов.

В данном случае определение электродного потенциала всегда связано с измерением суммарной величины $(E^\circ+E_n+E_d)$.

Стандартизация выводных контактов позволяет принять $E_n=const$, но E_d остается переменной величиной, которая будет источником погрешностей измерений, возрастающих с увеличением щелочности или кислотности.

Другим недостатком этого метода стандартизации шкалы pH является фактическое непостоянство электрического эквивалента pH , что связано с непостоянством потенциалов стеклянных полуэлементов. Эти полуэлементы являются заменителями водородного и нашли исключительное применение в технике измерения pH .

Невозможность с достаточной точностью стандартизировать потенциалы стеклянных полуэлементов даже для стекла одной и той же марки практически исключает возможность стандартизации шкалы pH на основе электрических эквивалентов pH . Однако эти величины играют важную роль при упорядочении pH -измерений.

Для электродной пары, составленной из стеклянного электрода определенной марки (конструкции) и электрода сравнения, может быть написана зависимость э. д. с. от pH в виде общего уравнения, вытекающего из уравнения (5).

$$E = a + E_s + b pH. \quad (15)$$

Если пренебречь величиной диффузионного потенциала, то величины a и b могут быть найдены из статистических данных измерений E для растворов с известными значениями pH . Уравнение (15) является основным для градуировки приборов. Величина a отвечает э. д. с. системы при $pH=0$, т. е. нулевой отметке на шкале прибора, и ее постоянство зависит от постоянства потенциала электрода сравнения. Так как нулевая точка при измерениях должна быть фиксирована, то отклонения э. д. с. от средней величины для индивидуальных электродов при сохранении линейности градуировки осуществляется регуляторами, позволяющими регулировать положение нуля и расширять или сужать шкалу изменением углового коэффициента. В последнем случае регулировка означает подгонку данной электродной пары под фактическую градуировку прибора.

В этих условиях таблицы электрических эквивалентов pH приобрели другое важное значение. Составленные как средние статистические

величины для гальванических пар с определенными марками стекла, они должны быть основой для стандартизации постоянных градуировок шкал приборов при их конструировании и выпуске промышленностью, а обнаруженные предельные отклонения — основой для выбора пределов регулирования или настройки шкалы дополнительными регуляторами, а также браковочными признаками при выпуске стеклянных электродов. Таким путем решают некоторые вопросы стандартизации рН-метров, измерительных электродов и электродов сравнения, но на нем не может быть основана стандартизация шкалы рН.

Из уравнений (9) и (10) следует, что, учитывая особенности практических измерений рН, стандартизация шкалы рН может быть осуществлена только на основе применения специальных буферных растворов с известными значениями рН_с.

Уравнение (10) показывает, что применение буферного раствора с известным (стандартным) значением рН_с не требует какой-либо особой стабильности потенциалов полуэлемента по крайней мере за пределами времени, необходимого для сделанных подряд двух измерений э. д. с. в стандартном и испытуемом растворах. Однако такая свобода в значениях потенциалов полуэлементов требует осуществления каждый раз этих двух измерений, что неудобно, а для автоматического контроля рН растворов и невозможно. При установлении определенной стабильности потенциалов полуэлементов оказывается возможным наиболее удобный вариант, заключающийся в том, что при замене электродов рН-метр настраивается по стандартному буферному раствору (регулятором на шкале прибора устанавливается $E = a + b\text{pH}$, соответствующая индивидуальной характеристике взятой электродной пары). Дальнейшие измерения могут производиться непрерывно в пределах времени и условий, при которых потенциалы полуэлементов сохраняют свою стабильность.

Отсюда следует, что основой стандартизации шкалы рН должна стать стандартизация буферного раствора с известным значением рН_с. Так как и при описанной выше процедуре влияние диффузионных потенциалов не исключается, то стандартизация шкалы рН должна состоять в решении двух основных проблем: выбора стандартных растворов, для которых значение рН ближе всего подходит к значению $-\lg \gamma_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{H}^+}$, и обеспечение такой процедуры настройки рН-метров и измерений, при которой влияние диффузионных потенциалов было бы сведено до возможного минимума.

В принципе можно было бы ограничиться одним стандартным буферным раствором в качестве основной реперной точки. Однако известно, что диффузионные потенциалы меняются с величиной рН. Уравнение (10) показывает, что влияние диффузионных потенциалов будет тем меньше, чем ближе величины рН_с и рН испытуемого раствора. Отсюда вытекает целесообразность введения не одной, а нескольких реперных точек, воспроизводящих всю шкалу рН, и использования этих разных стандартных буферных растворов для настройки рН-метров в зависимости от того, в какой области рН желательно вести измерения.

Чем сильнее разбавлены растворы, тем ближе γ_{H^+} подходит к единице, однако применение таких растворов приводит к возникновению больших диффузионных потенциалов.

Отсюда вытекает необходимость выбора таких концентраций стандартных буферных растворов, которые приводили бы к возникновению возможно меньших величин диффузионных потенциалов и в то же время возможно было бы установить значение $-\lg \gamma_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{H}^+}$ с наибольшей точностью. Другим условием измерения $\text{pH}_c = -\lg a_{\text{H}^+} = -\lg \gamma_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{H}^+}$

является применение метода, свободного от влияния диффузионных потенциалов.

Этим методом является электрометрический метод измерения э. д. с. в цепях без переноса. В осуществлении этих условий и состоит сущность предложенной для введения в СССР стандартизации шкалы рН.

Необходимо остановиться еще на одной стороне вопроса. Вводимая в СССР шкала рН, как и во всех зарубежных странах, по существу не является единой шкалой рН, поскольку рН растворов и величина нейтральной точки меняются с изменением температуры (нейтральная точка рН-7 соответствует только температуре 25°С). По сути дела для всякой данной температуры имеется своя шкала рН.

Таким образом, дальнейшим развитием вопроса может являться установление единой шкалы рН.

В начале этой статьи было упомянуто о том, что коэффициент активности какого-либо иона является его характеристикой в данной среде, так как он относится к бесконечно разбавленному раствору в этой среде. Отсюда понятно, что для того, чтобы иметь возможность сопоставить активности, следовательно, и величины рН в разных средах, необходимо ввести какой-то добавочный коэффициент как меру перехода от бесконечно разбавленного раствора в одной среде к бесконечно разбавленному раствору в другой среде. Так вводится понятие о едином, или нулевом, коэффициенте активности γ_0 [10]. Тогда активность может быть выражена

$$a_{H^+} = C_{H^+} \gamma_{H^+} \gamma_{0H^+}$$

или

$$pA = -\lg a_{H^+} = -\lg C_{H^+} \gamma_{0H^+} \gamma_{H^+} = pNp - \lg \gamma_{0H^+},$$

где pNp — то прежнее рН, которое относительно характеризует кислотность данной среды.

Эта же постановка вопроса принципиально пригодна для сопоставления данных о величинах рН в данной среде, но при различных температурах, так как один и тот же растворитель при другой температуре является по сути другим растворителем. Коэффициент активности γ_0 и обычно определяемое рН являются величинами изотермическими.

ЛИТЕРАТУРА

1. Sorensen S. P. L., Comptes rendus des travaux du Laboratoire Carlsberg, v. 8, 1909, p. 1; Biochemische Zeitschrift, B. 21, 1909, S. 131.
2. Scatchard G., Journal of the American Chemical Society, v. 47, 1925, p. 696.
3. Cohn E. R., Heyroth F. F., Menkin M. F., Journal of the American Chemical Society, v. 50, 1928, p. 696.
4. MacInnes D. A., Cold Spring Harbor Symposia on Quantitative Biology, v. 1, 1933, p. 190.
5. MacInnes D. A., Belcher D., Shedlovsky, Journal of the American Chemical Society, v. 60, 1938, p. 1094.
6. Hitchcock D. I., Taylor A. C., Journal of the American Chemical Society, v. 59, 1937, p. 1812; v. 60, 1938, p. 2710.
7. Hamer W. J., Acree S. F., Journal of Research of the National Bureau of Standards, v. 17, 1936, p. 605.
8. Burton J. O., Hamer W. J., Acree S. F., Journal of Research of the National Bureau of Standards, v. 16, 1936, p. 575.
9. Hamer W. J., Transactions of the Electrochemical Society, v. 72, 1937, p. 45.
10. Измайлов Н. А., Электрохимия растворов, Изд. Харьковского государственного университета, Харьков, 1959, стр. 773.

Поступила в редакцию

26/II 1962 г.

Д. К. КОЛЛЕРОВ, Н. В. КУЗНЕЦОВА
И. Л. СКОРИК
ВНИИМ

ХЛОРСЕРЕБРЯНЫЙ ПОЛУЭЛЕМЕНТ И МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЕГО СТАНДАРТНОГО ПОТЕНЦИАЛА В ЦЕПЯХ БЕЗ ПЕРЕНОСА

В статье изложены материалы, относящиеся к решению одного из фундаментальных вопросов стандартизации шкалы рН — изготовлению хлорсеребряных электродов, применяемых для измерения рН буферных растворов в цепях без переноса, и определению стандартного потенциала хлорсеребряных полуэлементов.

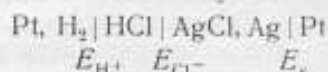
Известно, что потенциал любого полуэлемента определяется по отношению к потенциалу нормального водородного полуэлемента. Установление значения потенциала хлорсеребряного и каломельного полуэлементов было предметом многих экспериментальных исследований, проведенных для цепей с переносом и для цепей без переноса. Нормальный или стандартный потенциал каломельного полуэлемента, полученный в цепях с переносом и предложенный для использования в качестве основы для шкалы рН [1—7], имел не вполне определенные погрешности, зависящие от способа образования жидкостного соединения. Потенциал жидкостного соединения (диффузионный потенциал) в этих цепях устранить полностью не удалось. Это явилось причиной того, что для точных измерений был разработан и предложен метод измерения рН и определения нормального или стандартного потенциала в цепях без переноса. Применение этого метода исключает погрешности на диффузионный потенциал.

В качестве основы для таких точных измерений был принят хлорсеребряный полуэлемент, обладающий хорошей воспроизводимостью потенциала в широком промежутке температур.

Хотя хлорсеребряный полуэлемент показал хорошую стабильность, но он не обладает качествами хранящегося эталона, поэтому для точных измерений каждый раз возникает необходимость его изготовления. Так как в основу расчета рН растворов принимается разность между измеренным значением э. д. с. и нормальным потенциалом хлорсеребряного полуэлемента E° , то воспроизводимость значений E° изготавливаемых хлорсеребряных полуэлементов оказывается решающим фактором. Требование высокой воспроизводимости должно распространяться не только на данную партию приготовленных хлорсеребряных электродов, но и на все электроды, приготавливаемые в национальных лабораториях разных стран. Таким образом, изготовление хлорсеребряных полуэлементов и наиболее точное установление их нормального

потенциала становятся фундаментальным вопросом стандартизации шкалы рН. В настоящее время никакие работы по точному измерению рН не могут быть проведены без изготовления хлорсеребряного полуэлемента, определения его нормального потенциала и сравнения полученных значений с установленной величиной.

Значение нормального потенциала в цепях без переноса определяется на основании зависимости между э. д. с. элемента



и средним коэффициентом активности соляной кислоты [8]. Э. д. с. этого элемента при давлении водорода $P=1 \text{ атм}$ ($101\,324,72 \text{ н/м}$)

$$E = E^\circ - \frac{\nu RT}{nF} \ln \gamma_{\pm \text{HCl}} m_{\text{HCl}} \quad (1)$$

где E — э. д. с. элемента;

ν — сумма числа катионов и анионов при диссоциации одной молекулы хлористого водорода;

n, m — число эквивалентов и концентрации хлористого водорода соответственно;

$\gamma_{\pm \text{HCl}}$ — средний моляльный коэффициент активного хлористого водорода;

$\frac{RT}{F}$ — температурный фактор, в котором: R — газовая постоянная, равная $8,31696 \text{ Дж/град} \cdot \text{моль}$; T — абсолютная температура, $^\circ\text{K}$; F — постоянная Фарадея, равная $96\,521,9 \text{ Кл/г} \cdot \text{эКв}$ [9].

Контактный потенциал $E_{\text{к}}$ в уравнении (1) входит в состав значения E° и при последующих измерениях и расчетах исключается путем вычитания E° из измеренной э. д. с. с применением этих же электродов. Поэтому во всех последующих рассуждениях и расчетах $E_{\text{к}}$ не принимается во внимание. Для большей определенности найденные потенциалы E° в дальнейшем мы будем называть стандартными потенциалами. Уравнение (1) показывает, что точность воспроизведения E° определяется только погрешностью измерений E, m_{HCl} и $\gamma_{\pm \text{HCl}}$.

Имеется три типа хлорсеребряных электродов: электролитический, термоэлектролитический и термический. В одном и том же растворе, содержащем хлорид-ионы, все три типа хлорсеребряных полуэлементов дают один и тот же потенциал в течение определенного времени. Однако термоэлектролитический тип электрода достигает состояния равновесия скорее, чем электроды двух других типов [10].

Стандартный потенциал такого полуэлемента был измерен многими исследователями. В настоящей работе также был использован термоэлектролитический тип электродов.

Аппаратура и методика работы

Изготовление использованных в настоящей работе хлорсеребряных электродов производилось следующим образом [11]. Отрезок платиновой проволоки длиной 30 мм и диаметром 0,4 мм вплавляли одним концом в стеклянную трубку с внешним диаметром 5—6 мм таким образом, что 2—3 мм вдавалось внутрь трубки для контакта со ртутью, а остальная часть проволоки выходила наружу в направлении оси трубки. Эту внешнюю часть проволоки длиной около 19 мм свивали в спираль диаметром около 2 мм и длиной около 7 мм (три витка с промежутками между ними около 2 мм). Полученную спираль промы-

вали чистой 6 М азотной кислотой, дистиллированной водой, а затем набивали густой пастой, приготовленной из хорошо промытой окиси серебра. Набитые пастой из окиси серебра электроды помещали в муфельную печь, нагревали до 500°C и оставляли там на 10 мин или до тех пор, пока черная окись серебра полностью не становилась белой. На образовавшийся слой серебра наносили второй слой немного более жидкой пасты, чтобы сделать поверхность электрода более гладкой, и электрод снова прокаливали. В связи с усадкой пасты при прокаливании требовалось еще два—три нанесения пасты и прокаливании, чтобы заполнить серебром внутреннюю полость и поверхность спирали. В результате вес серебра на каждом электроде составлял 150—200 мг.

Электролитическое хлорирование электродов производили в 1 М растворе очищенной хлористоводородной кислоты при силе тока 10 ма в течение 45 мин (катод—платиновая проволока, анод—серебряный электрод). За это время приблизительно 15—20% серебра превращалось в хлористое серебро. Толстый слой AgCl делает электроды инертными, что нежелательно. Полученные хлорсеребряные электроды хранились в 0,05 м* растворе очищенной хлористоводородной кислоты.

Изготовленные хлорсеребряные электроды промывали дистиллированной водой и погружали на ночь в 0,05 М раствор свободной от брома соляной кислоты. На другой день потенциалы всех находящихся в кислоте электродов сравнивали на потенциометрической установке. Максимальные различия в потенциале электродов, изготовленных во ВНИИМ в разное время (17 штук), не превышали 0,055 мв.

Приготовление окиси серебра, применяемой для набивки хлорсеребряных электродов, производилось следующим образом. В склянке с притертой пробкой растворяли 6,76 г азотнокислого серебра квалификации «ч. д. а.» в 60 см^3 дистиллированной воды и немного меньше чем 2,24 г той же квалификации гидрата окиси калия в 8 см^3 дистиллированной воды. Раствор азотнокислого серебра отфильтровывали через стеклянный фильтр. Полученный раствор гидрата окиси калия прибавляли по каплям к сильно перемешиваемому раствору азотнокислого серебра. Образовавшийся черный осадок окиси серебра промывали дистиллированной водой 35 раз. После промывания на дне склянки оставалась густая суспензия окиси серебра, которая после перемешивания стеклянной лопаточкой образовывала густую пасту, применявшуюся для заполнения (набивки) платиновой спирали электродов. Для получения хорошо воспроизводимых хлорсеребряных электродов надо особое внимание обращать на промывание осадка окиси серебра. Желательно контролировать качество промывания измерением электропроводности промывной воды. В нашей работе мы ограничились 35-кратным промыванием, что по литературным данным [11] безусловно гарантирует необходимое качество промывки осадка. При промывании каждый раз новую порцию воды очень хорошо перемешивали с осадком.

При приготовлении хорошо воспроизводимых хлорсеребряных электродов также надо особое внимание обращать на чистоту хлористоводородной кислоты (отсутствие ионов брома и других примесей). Хлористоводородную кислоту (квалификации «х. ч.», плотности 1,19) хлорировали 10—15 мин. Хлор получался действием концентрированной хлористоводородной кислоты (квалификации «х. ч.», плотности 1,19) на перманганат калия (квалификации «ч. д. а.»). Прохлорированную кислоту кипятили для удаления свободных галогенов, перегоняли дважды. Применялась стеклянная аппаратура на шлифах. При каждой

* м — здесь и в дальнейшем молярность.

перегонке собирали среднюю фракцию. Из 2000 см³ исходной кислоты было получено около 200 см³ 5,8 М очищенной кислоты. Хранилась кислота в колбах из иенского стекла. Качественная реакция на ион брома дала отрицательный результат.

При исследованиях было применено два типа водородных электродов: один электрод представлял собой стеклянную трубку с впаянной платиновой пластинкой, другой электрод был сделан в форме колпачка. Стеклянный сосуд, имеющий форму колпачка, переходит сверху в трубку ($d \sim 10$ мм), в которую внизу впаяна другая стеклянная трубка ($d \sim 6$ мм). Эта стеклянная трубка поддерживает впаянную в нее платиновую пластинку (10×10 мм или 15×10 мм).

Платинирование водородного электрода осуществлялось электролитическим осаждением на нем платины. Чтобы сделать годным к употреблению электрод, еще не применявшийся или загрязненный, его очищали перед употреблением кратковременным погружением в смесь, приготовленную из трех объемов концентрированной (плотности 1,19) хлористоводородной кислоты, одного объема концентрированной (плотности 1,4) азотной кислоты и четырех объемов дистиллированной воды. После обработки смеси электроды тщательно промывали дистиллированной водой. В качестве электролита применяли платино-хлористоводородную кислоту $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$; 2 г кислоты и 80 мг ацетата свинца растворяли в 100 мл дистиллированной воды (около 1,6% раствор H_2PtCl_6), затем раствор отфильтровывали. Присутствие ацетата свинца улучшает структуру электролитического слоя платины, возможно, благодаря увеличению размера частиц. Платиновая чернь, полученная без добавления ацетата свинца, гладкая и плотно прилегающая. Платинирование производилось два раза по 3 мин при силе тока 100 ма. При платинировании ток проходил в таком направлении, что водородный электрод был катодом, а платиновая проволока — анодом. Готовый электрод промывали и хранили в дистиллированной воде.

В серии работ по измерению рН растворов бифталата калия применялись также водородные электроды, покрытые палладиевой чернью. Жидкость для палладирования получали в результате растворения хлористого палладия и соляной кислоты в бидистилляте. Количество хлористого палладия и соляной кислоты соответствовало образованию палладиево-хлористоводородной кислоты H_2PdCl_4 . После палладирования электроды промывали бидистиллятом и подвергали катодной поляризации в 10% серной кислоте в течение 5—6 мин. Затем электроды промывали бидистиллятом и хранили в бидистилляте при 15—20° С.

Стандартный потенциал хлорсеребряного полуэлемента E° определялся путем измерения э. д. с. водородно-хлорсеребряного элемента, содержащего соляную кислоту разной концентрации. Для измерений использовали две ячейки: в первой из ячеек температура раствора контролировалась термометром, вставленным внутрь ячейки, а во второй — термометром, погружаемым в термостатирующую жидкость. В последнем случае предварительными опытами устанавливалась разница между температурой термостатирующей жидкости и раствором внутри ячейки в выбранных границах температур и условий опытов. Термостатирование при работе с первой ячейкой производилось при помощи выносной водяной ванны, температура в которой поддерживалась термостатом ТС-15. Контроль за температурой производили по термометру с ценой деления 0,1° С. Сотые доли градуса отсчитывали на глаз через лупу. Ввиду большой общей емкости воды для ускорения нагревания до заданной температуры в термостатирующей ванне и тер-

мостате ТС-15 были установлены дополнительные нагреватели по 0,5 и 1,5 *квт* соответственно. При использовании второй ячейки применяли один термостат ТС-15, куда погружали измерительную ячейку.

При вычислении истинной температуры измеряемого раствора вводились необходимые поправки на показание термометра. Первые две серии измерений были проведены с первой ячейкой по рис. 1.

В сосуд 2 для элемента вставляли два хлорсеребряных и два водородных электрода 6 и 8, которые закрепляли в пробке, закрывающей сосуд 2. Очищенный водород по трубке 3 поступал в сатуратор 4, находящийся в термостате и являющийся частью сосуда для водородно-хлорсеребряных

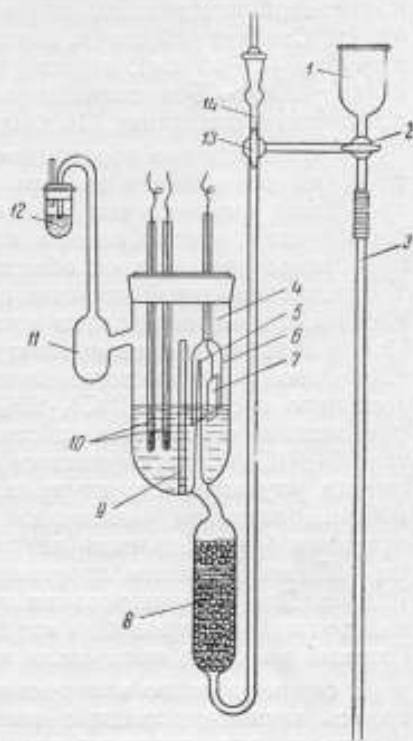
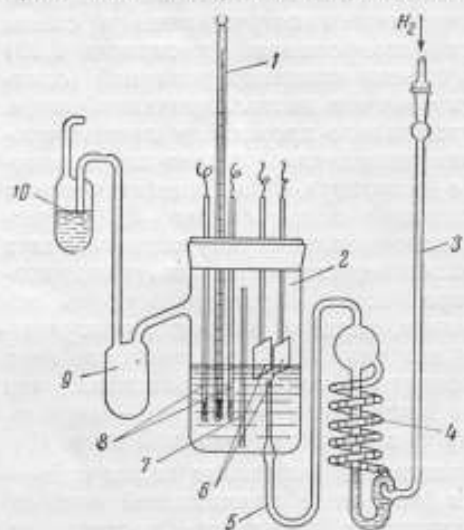


Рис. 1. Измерительная ячейка (первый тип); Рис. 2. Измерительная ячейка (второй тип).

элементов. Этот сатуратор, так же как и сосуд для элементов, наполняли исследуемым раствором.

Из сатуратора водород поступал через трубку 5 пузырьками под две платинированные пластинки электродов. Водородные электроды от хлорсеребряных были отделены стеклянной пластинкой 7. Водород выходил из сосуда 2 через каплеотделитель 9 и гидравлический затвор 10. Температуру раствора контролировали термометром 1.

Вторая применяемая в нашей работе ячейка показана на рис. 2. Из электролизера и системы очистки водород поступал через трубку в сатуратор 8, представляющий собой трубку, наполненную стеклянными бусами и залитую тем же раствором, который испытывали в сосуде 4.

Заполнение сатуратора 8 производили через трехходовой кран 13 из сосуда 1, а разгрузку — через трехходовые краны 13 и 2 и сливную сифонную трубку 3. Трубки 3 и 14 — капиллярные. Из сатуратора 8 водород поступал через узкую трубку 5 под колокол 6 водородного электрода 7. Хлорсеребряные электроды 10 были отделены от водородных стеклянной пластинкой 9.

Водород из сосуда 4 выходил через каплеотделитель 11 и гидравлический затвор 12.

Водород для насыщения водородных полуэлементов получали электролитически из электролизера колокольного типа с вспомогательным катодом. Электроды и токопроводящие контакты были никелевые. Электролит — 20%-ный раствор гидрата окиси натрия квалификации «х. ч.» — был приготовлен на дистиллированной воде и отфильтрован.

Очистку полученного водорода от возможных следов углекислоты производили пропуская газ через баритовую воду или крепкий раствор гидрата окиси калия, а очистку от следов кислорода — пропуская через трубку с накаленной платиновой спиралью.

Для измерения стандартного потенциала хлорсеребряного полуэлемента применяли раствор соляной кислоты разной концентрации $0,01 \div 0,1$ *m*.

Исходная 0,1 *m* хлористоводородная кислота готовилась разбавлением очищенной кислоты. Молярность приготовленной кислоты точно определяли весовым титрованием по раствору гидрата окиси натрия, концентрацию которого устанавливали по бензойной кислоте титрованием с фенолфталеином. Взвешивание растворов хлористоводородной кислоты и гидрата окиси натрия производили на аналитических весах (применялась весовая бюретка). Титрование производили в атмосфере воздуха, очищенного от углекислоты. Молярность исходной кислоты вычисляли по формуле

$$m = \frac{T_{\text{NaOH}} \varepsilon_{\text{NaOH}} 1000}{M_{\text{NaOH}} \varepsilon_{\text{HCl}} - M_{\text{HCl}} T_{\text{NaOH}} \varepsilon_{\text{NaOH}}} \text{ моль/кг,}$$

где M_{HCl} — масса молекулы хлористоводородной кислоты (36, 465) [12];

M_{NaOH} — масса молекулы гидрата окиси натрия (39,999);

T_{NaOH} — количество граммов гидрата окиси натрия в 1 г раствора гидрата окиси натрия;

g_{HCl} — навеска исходной кислоты;

g_{NaOH} — количество граммов гидрата окиси натрия, израсходованное на титрование взятой навески кислоты.

Из полученной исходной кислоты ($m=0,1003$) были приготовлены 0,01; 0,02; 0,04; 0,05 и 0,07 *m* растворы. Навеску исходной кислоты для приготовления раствора (m_x) разбавляли бидистиллятом, вес которого был рассчитан по формуле

$$g_{\text{H}_2\text{O}} = g_{\text{HCl}} \left[\frac{T_{\text{HCl}} (M_{\text{HCl}} m_x + 1000) - M_{\text{HCl}} m_x}{M_{\text{HCl}} m_x} \right] \text{ г.}$$

где T_{HCl} — количество граммов хлористоводородной кислоты в 1 г исходной кислоты.

Бидистиллят, применяемый для приготовления растворов хлористоводородной кислоты, получили двойной перегонкой обыкновенной дистиллированной воды (при первой перегонке к дистиллированной воде добавляли небольшое количество щелочного раствора перманганата калия и собирали среднюю фракцию). Электропроводность свежеперегнанного бидистиллята $1,5 \cdot 10^{-8}$ *сим·см⁻¹* при комнатной температуре (около 20°С). Особых предосторожностей для защиты от CO₂ не применяли.

Измерение э. д. с. элемента: Pt, H₂ | HCl (*m*) | AgCl, Ag производилось на высокоомном потенциометре ППТВ1, класс II, с гальванометром ГПЗ-2, чувствительностью к току 200 *мкА* и насыщенным нормальным элементом, класс II. Все приборы и термометры поверены в поверочной лаборатории ВНИИМ. Отсчеты значений э. д. с. были

сделаны с погрешностью $\pm 0,01$ мв (цена ступени наименьшей декады потенциометра). В зависимости от числа электродов в сосуде производили измерения э. д. с. четырех или двух элементов для каждого раствора (например: 1Pt—1AgCl, Ag; 1Pt—2AgCl, Ag; 2Pt—1AgCl, Ag; 2Pt—2AgCl, Ag).

Во всех сериях опытов измерение э. д. с. при разных температурах производили с одним и тем же заполнением сосуда. Раствор хлороводородной кислоты соответствующей концентрации заливали в сатуратор (около 8 мл) и ячейку (около 60 мл), которую закрывали пробкой с электродами (два хлорсеребряных и один водородный или два хлорсеребряных и два водородных). Ячейку помещали в термостат и закрепляли. Контактный термометр устанавливали на начальную температуру. Водород проходил через раствор в течение 1—2 ч. После этого производили шесть измерений э. д. с. каждого из двух элементов через 5 мин. Измерение э. д. с. заканчивалось при конечной температуре раствора (90°C). Общая продолжительность измерения в среднем около 9—12 ч.

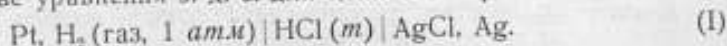
Измеренная э. д. с. была приведена к нормальному давлению сухого водорода (760 мм Hg столба, или $101324,72$ н/м²) путем прибавления поправки ΔE к измеренной э. д. с., вычисленной по формуле

$$\Delta E = \frac{2,3026 RT}{2F} \lg \frac{101324,72}{P - P_{\text{H}_2\text{O}}},$$

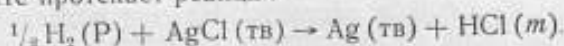
где P — измеренное атмосферное давление;
 $P_{\text{H}_2\text{O}}$ — давление водяных паров, н/м² [13].

Вычисление стандартного потенциала хлорсеребряного полуэлемента

Вычисление E° по исправленным значениям измеренных э. д. с. было сделано на основе уравнения э. д. с. для цепи без переноса



В этом элементе протекает реакция



Для цепи (1) уравнение нормального потенциала хлорсеребряного полуэлемента будет

$$E^{\circ} = E + \frac{4,60518 RT}{F} (\lg m + \lg \gamma_{\pm}), \quad (2)$$

где E — измеренная и исправленная на нормальное давление водорода э. д. с. водородно-хлорсеребряного элемента;

γ_{\pm} — стехиометрический моляльный коэффициент активности хлороводородной кислоты.

Расчет E° был сделан двумя методами, отличающимися способами учета $\lg \gamma_{\pm}$. По первому способу, описанному в работах НБЭ [14], были рассчитаны результаты измерений 3-й серии опытов. В основе этого метода лежат исследования Харнеда и Оуэна [15, стр. 467], которые показали, что экспериментальные коэффициенты активности для 1,1-валентного сильного электролита при концентрациях до 1 м с высокой точностью могут быть выражены следующим уравнением:

$$\lg \gamma_{\pm} = \frac{-AV\sqrt{c}}{1 + Ba\sqrt{c}} + Cc + (ext) - \lg(1 + 0,03604m), \quad (3)$$

где c — молярная концентрация хлористоводородной кислоты;

A и B — константы уравнения Дебая и Гюккеля;

ext — дополнительный член, общая составляющая, обусловленная дополнительными членами уравнения Дебая и Гюккеля;

C — линейный член, отражающий поведение реального электролита;

$\lg(1+0,03604 m)$ — член, учитывающий переход от рационального коэффициента активности (f_{\pm}) к практическому коэффициенту активности (γ_{\pm});

a — параметр, учитывающий размеры ионов.

Если m не превышает 0,1, то \sqrt{c} можно заменить на $\sqrt{md^{\circ}}$, где d° — плотность воды.

Заменяя в уравнении (3) c на md° и обозначая (ext) через Z , получаем

$$\lg \gamma_{\pm} = \frac{-A \sqrt{m}}{1 + B a \sqrt{m}} + C m d^{\circ} + Z - \lg(1 + 0,03604 m). \quad (4)$$

Подставляя в уравнение (2) значение $\lg \gamma_{\pm}$ из (4), получаем

$$E^{\circ} = E + \frac{4,60518 RT}{F} \left[\lg m - \frac{A \sqrt{m}}{1 + B a \sqrt{m}} + C m d^{\circ} + Z - \lg(1 + 0,03604 m) \right], \quad (5)$$

или

$$E^{c^{\circ}} \equiv E^{\circ} - bm = E + \frac{4,60518 RT}{F} \left[\lg m - \frac{A \sqrt{m}}{1 + B a \sqrt{m}} + Z - \lg(1 + 0,03604 m) \right]. \quad (6)$$

При вычислении были использованы значения основных физических констант, принятые на Международном конгрессе по мировым постоянным (Турин, 1956 г.) [16, 17].

Постоянные уравнения Дебая и Гюккеля A , A' и B , B' [18—22] вычислялись по формулам

$$A = \frac{e^2}{2,30259 D k T} \sqrt{\frac{2 \pi e^2 N}{D k T 1000}}; \quad A' = \frac{e^2}{2,30259 D k T} \sqrt{\frac{2 \pi e^2 N d^{\circ}}{D k T 1000}}; \\ B = \sqrt{\frac{8 \pi e^2 N}{D k T 1000}} 10^{-8}; \quad B' = \sqrt{\frac{8 \pi e^2 N d^{\circ}}{D k T 1000}} 10^{-8}, \quad (7)$$

где $\pi = 3,1416$;

e — заряд электрона;

N — число Авогадро;

k — константа Больцмана;

d° — плотность воды;

$T = (t^{\circ} + 273,16)^{\circ}K$;

D — диэлектрическая постоянная, вычисленная по исправленной формуле Ваймана и Ингелса, приведенной у Харнеда и Гугенгейма и Пру [15, 23]:

$$D = 78,54 [1 - 4,579 \cdot 10^{-8} (t - 25) + 11,9 \cdot 10^{-6} (t - 25)^2 - 28 \cdot 10^{-9} (t - 25)^3]. \quad (8)$$

Гронвол, Ла-Мер и Сэндвед [24] для электролитов симметричного одновалентного типа вывели более полное уравнение для вычисления коэффициента активности.

$$\ln \gamma_{\pm} = -\frac{e^2 z^2}{2DkT} \cdot \frac{\chi}{1+\chi a} + \sum_{m=1}^{\infty} \left(\frac{e^2 z^2}{DkTa} \right)^{2m+1} \left[\frac{1}{2} X_{2m+1}(\chi a) - 2m Y_{2m+1}(\chi a) \right]. \quad (9)$$

Если взять при суммировании все члены разложения до членов пятого порядка, получаем

$$\ln \gamma_{\pm} = -\frac{e^2 z^2}{2DkT} \cdot \frac{\chi}{1+\chi a} + \left(\frac{e^2 z^2}{DkTa} \right)^3 \left[\frac{1}{2} X_3(\chi a) - 2Y_3(\chi a) \right] + \left(\frac{e^2 z^2}{DkTa} \right)^5 \left[\frac{1}{2} X_5(\chi a) - 4Y_5(\chi a) \right], \quad (10)$$

где $\chi = \sqrt{\frac{4\pi e^3 z_1^2 \bar{n}_1}{DkT}}$;

\bar{n}_1 — число ионов в единице объема;
 z_1 — валентность иона.

Первый член справа уравнения (10) представляет собой первое приближение, полученное Дебаем и Гюккелем. Следующие два члена уравнения (10) соответствуют членам разложения третьего и пятого порядков. $X_3(\chi a)$, $Y_3(\chi a)$, $X_5(\chi a)$ и $Y_5(\chi a)$ являются сложными функциями от (χa) , значения которых были получены и представлены в виде таблиц Гронволом, Ла-Мером и Сэндведом [24]. Члены седьмого и более высокого порядков этими авторами были опущены. Коэффициенты перед членами в квадратных скобках указывают на те условия, при которых проявляются отклонения от первоначальной теории Дебая и Гюккеля. Дополнительный член для симметричного одновалентного электролита

$$Z = \left(\frac{e^2}{DkTa} \right)^3 \left[\frac{1}{2} X_3(\chi a) - 2Y_3(\chi a) \right] + \left(\frac{e^2}{DkTa} \right)^5 \left[\frac{1}{2} X_5(\chi a) - 4Y_5(\chi a) \right]. \quad (11)$$

Перейдя к десятичным логарифмам и выразив a в ангстремах, * получим

$$Z = \left(\frac{e^2}{DkT} \right)^3 \cdot \frac{1}{10^3} \cdot \frac{1}{2,30259} \left(\frac{1}{a} \right)^3 \left(\frac{1}{10^{-8}} \right)^3 \cdot 10^3 \left[\frac{1}{2} X_3(\chi a) - 2Y_3(\chi a) \right] + \left(\frac{e^2}{DkT} \right)^5 \cdot \frac{1}{10^5} \cdot \frac{1}{2,30259} \left(\frac{1}{a} \right)^5 \left(\frac{1}{10^{-8}} \right)^5 \times \\ \times 10^5 \left[\frac{1}{2} X_5(\chi a) - 4Y_5(\chi a) \right]. \quad (12)$$

Введем обозначение

$$K' = \left(\frac{e^2}{DkT} \right)^3 \frac{1}{2,30259 \cdot 10^3} \left(\frac{1}{10^{-8}} \right)^3; \\ C = \left(\frac{e^2}{DkT} \right)^5 \frac{1}{2,30259 \cdot 10^5} \left(\frac{1}{10^{-8}} \right)^5, \quad (13)$$

* 1 Å = 1 · 10⁻⁸ м.

тогда

$$Z = K \left(\frac{1}{a}\right)^3 \cdot 10^3 \left[\frac{1}{2} X_3(\chi a) - 2Y_3(\chi a)\right] + C \left(\frac{1}{a}\right)^3 \cdot 10^3 \left[\frac{1}{2} X_3(\chi a) - 4Y_3(\chi a)\right]. \quad (14)$$

По вычисленным значениям $\chi a = B'a\sqrt{m}$ по таблицам Гронвола, Ла-Мера и Сэидбеда [24] найдены значения

$$10^3 \left[\frac{1}{2} X_3(\chi a) - 2Y_3(\chi a)\right]$$

и

$$10^3 \left[\frac{1}{2} X_3(\chi a) - 4Y_3(\chi a)\right].$$

Вычисление E^{on} производилось по уравнению

$$E^{on} = E + \Delta E^n, \quad (15)$$

причем при вычислении ΔE^n были взяты значения a :

$t^\circ \text{C}$	$a(\text{\AA})$
25	4,3
50	5,0
75	6,0
90	7,0

Наилучшей величиной a будет такая, которая дает наименьшее стандартное отклонение S_{E^n} . E^n вычислено для 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05; 0,07; 0,08; 0,09; 0,1 и 0,1003 m растворов хлористоводородной кислоты, примененных элементов и четырех температур.

По второму методу были рассчитаны данные опытов 1-й и 2-й серий. Этот метод описан у Харнеда и Оуэна [15].

Уравнение (2) может быть переписано в виде

$$E + \frac{2 \cdot 2,30259 RT}{F} \lg m_{\text{HCl}} = E^\circ - \frac{2 \cdot 2,30259 RT}{F} \lg \gamma_{\pm} \quad (16)$$

Для разбавленных растворов $\lg \gamma_{\pm}$ пропорционален $(-A\sqrt{\Gamma})$.

Первое приближение закона Дебая и Гюккеля, по которому $\lg \gamma_{\pm} = -A\sqrt{\Gamma}$, справедливо только для очень разбавленных растворов, поэтому применяется полуэмпирическое выражение для среднего коэффициента активности $\lg \gamma_{\pm} = -A\sqrt{\Gamma} + B\Gamma$.

Для 1,1-валентного электролита (хлористоводородная кислота) ионная сила Γ равна концентрации m , поэтому уравнение (16) может быть переписано в виде

$$E + 2K \lg m_{\text{HCl}} = E^\circ + 2KA\sqrt{m_{\text{HCl}}} - 2KBm_{\text{HCl}}$$

или

$$E^{on} = E + 2K \lg m_{\text{HCl}} - 2KA\sqrt{m_{\text{HCl}}} = E^\circ - bm_{\text{HCl}} \quad (17)$$

здесь A — константа уравнения Дебая и Гюккеля;

B — некоторая эмпирическая постоянная, знание величины которой для расчетов E° не требуется;

$$K = 2,30259 RT/F.$$

Левая часть уравнения (17) по смыслу аналогична выражению E^{on} , принятому при первом методе расчета в уравнении (6), поэтому во втором методе расчета левая часть уравнения (17) также обозначена через E^{on} .

В 1-й и 2-й сериях опытов E^{ov} рассчитывалось по уравнению (17), а в 3-й серии — по уравнению (6).

Стандартный потенциал E^o был найден по вычисленным значениям E^{ov} экстраполяцией прямой с наклоном b по уравнениям

$$E^{ov} \equiv E^o - bm.$$

$$E^o \equiv \frac{\sum E_i^{ov} \cdot \sum m_i^2 - \sum m_i \cdot \sum (m_i \cdot E_i^{ov})}{n \sum m_i^2 - (\sum m_i)^2};$$

$$b \equiv \frac{n \sum (m_i \cdot E_i^{ov}) - \sum m_i \cdot \sum E_i^{ov}}{n \sum m_i^2 - (\sum m_i)^2}. \quad (18)$$

Подставляя в уравнение $E^{ov} \equiv E^o - bm$ найденные значения E^o и b , вычисляем величины E_b^{ov} и находим отклонения $\Delta E^{ov} = E^{ov} - E_b^{ov}$.

Оценка точности определения E^o была сделана на основе известных соотношений. Дисперсия, характеризующая рассеяние значений E^{ov} относительно прямой, определяется выражением

$$S_0^2 = \frac{\sum_{i=1}^n \Delta E^{ov}}{n-2}. \quad (19)$$

Здесь число степеней свободы равно $n-2$, так как две степени свободы были использованы для определения E^o и b . Определение E^o и b можно рассматривать как результаты косвенных измерений и воспользоваться законом накопленных ошибок [25].

$$S_a^2 = \left(\frac{\partial a}{\partial y_1}\right)^2 S_1^2 + \left(\frac{\partial a}{\partial y_2}\right)^2 S_2^2 + \dots + \left(\frac{\partial a}{\partial y_n}\right)^2 S_n^2;$$

$$S_b^2 = \left(\frac{\partial b}{\partial y_1}\right)^2 S_1^2 + \left(\frac{\partial b}{\partial y_2}\right)^2 S_2^2 + \dots + \left(\frac{\partial b}{\partial y_n}\right)^2 S_n^2 \quad (20)$$

Полагая $S_1^2 = S_2^2 = \dots = S_n^2 = S_0^2$ получаем

$$S_0^2 = \frac{S_0^2 \sum m_i^2}{n \sum m_i^2 - (\sum m_i)^2}. \quad (21)$$

По формуле (21) вычислено стандартное отклонение S_{E^o} .

Таблица 1

$mHCl$	E при 26° С, в. № элемента				Среднее арифметическое	Среднее квадратичное отклонение единичного результата
	1	2	3	4		
0,010	0,46434	0,46432	0,46433	0,46432	0,46433	$1 \cdot 10^{-4}$
0194	43059	43057	43059	43057	43058	$1 \cdot 10^{-4}$
030	41091	41090	41091	41089	41090	$1 \cdot 10^{-4}$
040	39689	39689	39689	39689	39689	0
050	38620	38619	38620	38619	38619 ₆	$1 \cdot 10^{-4}$
060	37740	37740	37739	37739	37739 ₆	$1 \cdot 10^{-4}$
070	36985	36985	36985	36985	36985	0
080	36350	36349	36348	36348	36349	$1 \cdot 10^{-4}$
090	35776	35776	35775	35775	35775 ₆	$1 \cdot 10^{-4}$
100	35279	35278	35278	35277	35278	$1 \cdot 10^{-4}$

В табл. 1 и 2 приведены полностью данные по измерению э. д. с. водородно-хлорсеребряного элемента при 25° С, расчеты потенциала E° и величины стандартного отклонения.

Таблица 2

^{100}HCl	Среднее в. д. с., $E, \text{ мВ}$	E° при 25° С		$\Delta E^{\circ} = E^{\circ} - E_b^{\circ}, \text{ мВ}$
		E° найденное	E_b° вычисленное	
0,01	0,46433	0,22167	0,22166	+0,01
0194	43058	22104	22095	+ 09
03	41090	22030	22024	+ 06
04	39689	21945	21954	- 09
05	38619	21879	21883	- 04
06	37739	21809	21812	- 03
07	36985	21728	21741	- 13
08	36349	21669	21670	- 01
09	35775	21597	21599	- 02
10	35278	21543	21529	+ 14

$$E^{\circ} = 0,22237;$$

$$S_0^2 = \frac{\sum (\Delta y^{\circ})^2}{n-2} = \frac{594 \cdot 10^{-10}}{8} = 74,25 \cdot 10^{-10};$$

$$S_a^2 = \frac{S_0^2 \sum x^2}{n \sum x^2 - (\sum x)^2} = \frac{74,25 \cdot 10^{-10} \cdot 0,0385}{10 \cdot 0,0385 - (0,55)^2} = 3465 \cdot 10^{-12};$$

$$S_a = \sqrt{3465 \cdot 10^{-12}} = 0,00006.$$

На рис. 3 и 4 изображены данные 1-й и 2-й серий опытов.

На рис. 3 сопоставлены результаты измерений $E^{\text{от}}$ при 25° С и при разных концентрациях хлористоводородной кислоты в растворе, выполненных авторами настоящей статьи, с данными других исследователей. Приведенные данные показывают совпадение результатов измерений.

На рис. 5 изображены данные 3-й серии опытов.

В табл. 3 приведены результаты измерения э. д. с. водородно-хлорсеребряного элемента при других температурах, а на рис. 4 и на рис. 5 — соответствующие зависимости э. д. с. от концентрации хлористоводородной кислоты, иллюстрирующие удовлетворительное соотношение полученных данных прямым линиям по уравнениям (6) и (17). В табл. 4 сделано сопоставление значений стандартного потенциала хлорсеребряного полуэлемента при 25° С, полученных разными исследователями. Из приведенных данных следует, что полученные величины E° хорошо совпадают с наиболее надежными данными Бейтса, Грilea с соавторами, Харнеда и Элeрса, Харнеда и Пакстона, Рэндела и Юнга [14, 26—33] с точностью, соответствующей приблизительно 0,001 pH.

Среднее значение E° по данным авторов этой статьи и данным перечисленных работ разных исследователей составляет 0,22235 мВ при крайних отклонениях от -0,03 до +0,07 мВ, что определяется индивидуальной характеристикой изготовленных электродов.

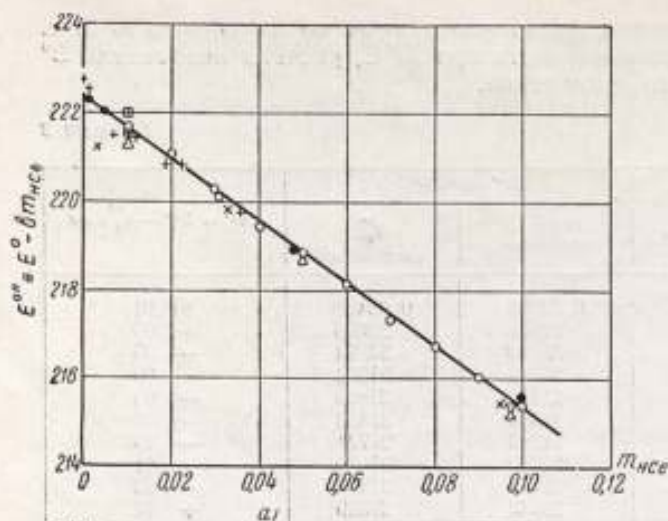


Рис. 3. Зависимость E^0 от концентрации хлористоводородной кислоты в растворе при 25°C по данным разных авторов. \circ — автор настоящей статьи; \bullet — Лигардта; \times — Нобеса и Валиса; \boxtimes — Харнеда; \triangle — Скегчерда; ∇ — Рэндела и Юнга; $+$ — Нонгобеда.

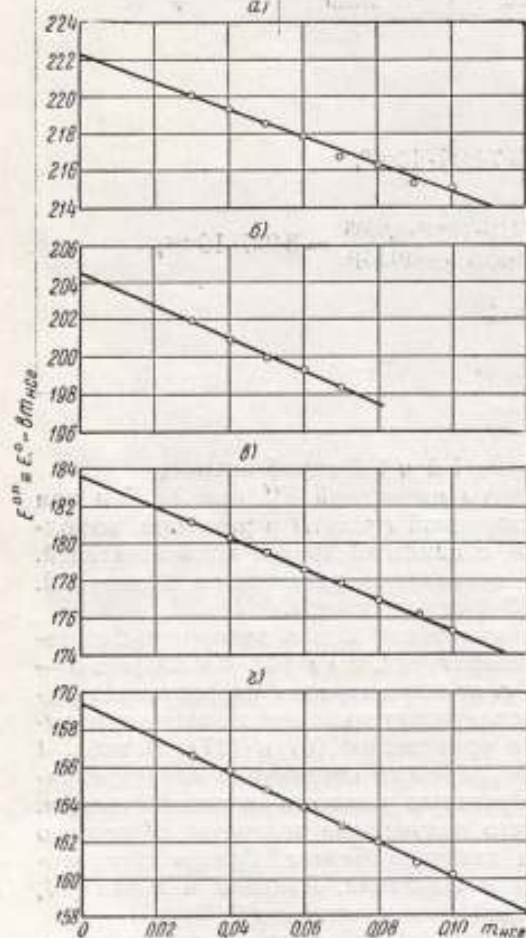


Рис. 4. Зависимость E^0 от концентрации хлористоводородной кислоты в растворе при разных температурах для опытов 3-й серии.
 a — при 25°C ; $б$ — при 50°C ; $в$ — при 90°C .

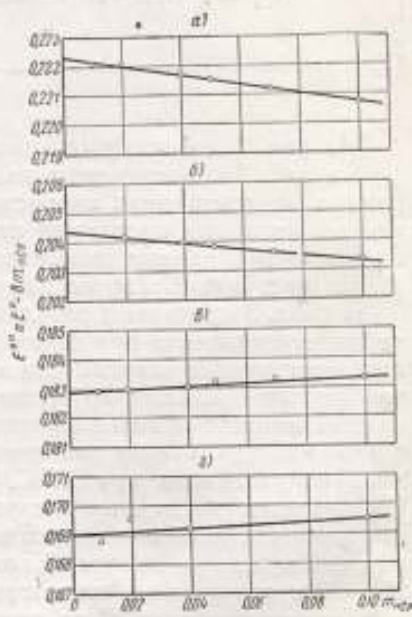


Рис. 5. Зависимость E^0 от концентрации хлористоводородной кислоты в растворе при разных температурах для опытов 2-й серии.
 a — при 25°C ; $б$ — при 50°C ; $в$ — при $90,7^\circ\text{C}$.

Таблица 3

№ПС	Температура, °С															
	25				50				75				100			
	3-я серия		2-я серия		3-я серия		2-я серия		3-я серия		2-я серия		3-я серия		2-я серия	
	1-й элемент	2-й элемент	среднее из четырех элементов	—	1-й элемент	2-й элемент	среднее из четырех элементов	—	1-й элемент	2-й элемент	среднее из четырех элементов	—	1-й элемент	2-й элемент	среднее из четырех элементов	—
0,0100	0,46402	0,46408	—	0,46546	0,46542	—	—	0,46591	0,46595	—	—	0,46591	0,46595	—	—	—
0200	0,43028	0,43029	—	0,42998	0,42998	—	—	0,42648	0,42646	—	—	0,42648	0,42646	—	—	—
0300	—	—	0,41117	—	—	0,40945	—	—	—	0,40339	—	—	—	—	0,40104	—
0400	0,39665	0,39669	39709	0,39368	0,39368	39405	—	0,38754	0,38754	38909	—	0,38754	0,38754	38428	—	—
0500	0,38590	0,38593	38609	0,38194	0,38198	38229	—	0,37527	0,37526	37680	—	0,37527	0,37526	37112	—	—
0600	—	—	37756	—	—	37312	—	—	—	36661	—	—	—	36079	—	—
0700	0,36964	0,36963	36947	0,36445	0,36444	36461	—	0,35652	0,35653	35806	—	0,35652	0,35653	35148	—	—
0800	—	—	36340	—	—	—	—	—	—	35057	—	—	—	34398	—	—
0900	—	—	35776	—	—	—	—	—	—	34414	—	—	—	33690	—	—
1000	—	—	35286	—	—	—	—	—	—	33837	—	—	—	33117	—	—
1003	0,35238	0,35238	—	0,34593	0,34587	—	—	0,33651	0,33653	—	—	0,33651	0,33653	—	—	—

В табл. 5 приведены результаты определения стандартного потенциала хлорсеребряного полуэлемента при температурах 50, 75 и 90° С и сделано сопоставление данных, полученных авторами настоящей статьи, с данными Харнеда и Элерса, Харнеда и Пакстона, Грилея с

Таблица 4

Авторы	Стандартный потенциал E° при 25° С, в		Стандартное отклонение S_{σ} , мВ
Хичкок [26]	0,2223		—
Рэндел и Юнг (из компилированных данных) [27]	22237		—
Грилей с соавторами [28]	22233		0,22
Харнед и Пакстон [29]	22239		—
Лингарт [30]	2224		—
Скетчерд (из компилированных данных) [31]	2226; 2224; 2223		—
Робертс [32]	2224		—
Нонгбель [33]	2228		—
Бейтс [14]	22234		0,01
Харнед и Элерс [23]	22239		—
Данные авторов статьи (для разных электродов и разных серий измерений)	22237; 22229; 22234		0,06; 0,05; 0,04

соавторами и Бейтса. Полученное значение E° при принятых температурах также хорошо совпадает с данными перечисленных исследователей.

Таблица 5

Авторы	Температура, °С					
	50		75		90	
	E° , в	S_{σ} , мВ	E° , в	S_{σ} , мВ	E° , в	S_{σ} , мВ
Харнед и Элерс [23]	0,20437	—	—	—	—	—
Харнед и Пакстон [29]	0,20449	—	—	—	—	—
Грилей с соавторами [28]	—	—	—	—	0,16960	0
Бейтс [14]	0,20449	0,03	0,18340	—	0,16952	0,06
Данные авторов статьи	0,20436; 0,20441; 0,20442	0,08; 0,05; 0,03	0,18357	0,09	0,16945	0,10

Таким образом, полученные авторами этой статьи результаты показывают, что изготовленные по описанному способу хлорсеребряные электроды были вполне пригодны в качестве эталонов-копий и могли быть применены в водородно-хлорсеребряной цепи без переноса для точного измерения рН. Погрешности, которые могли быть получены от отклонений в потенциалах примененных хлорсеребряных полуэлементов, не превышали 0,002 рН.

Измерение стандартного потенциала по описанному способу является очень трудоемкой работой. Для ее упрощения достаточно экспериментальной проверки потенциалов изготовленных электродов, например, по трем-четырем точкам во всем промежутке температур с после-

дующим расчетом потенциалов для желаемых температур по какой-либо расчетной формуле.

Бейцем и Бауером [14] была предложена формула для температур 0—90° С.

$$E^{\circ} = 0,23659 - (4,8564 \cdot 10^{-4})t - (3,4205 \cdot 10^{-6})t^2 + (5,869 \cdot 10^{-9})t^3. \quad (22)$$

Формула (22) по наблюдениям этих авторов дает среднее отклонение опытных величин от расчетных по шестнадцати температурам в пределах 0,04 мв.

Харнед и Элерс для температур 0÷60° С предложили другие расчетные формулы.

С квадратным членом:

$$E^{\circ} = 0,22237 - 639,64 \cdot 10^{-6}(t - 25) - 3,181 \cdot 10^{-6}(t - 25)^2; \quad (23)$$

с кубическим членом:

$$E^{\circ} = 0,22239 - 645,52 \cdot 10^{-6}(t - 25) - 3,284 \cdot 10^{-6}(t - 25)^2 + 9,948 \cdot 10^{-9}(t - 25)^3. \quad (24)$$

По данным Харнеда и Элерса первая формула дает расхождение от -0,12 до +0,06 мв, а вторая — от -0,04 до +0,04 мв.

Таблица

Данные	Значения E° , в, при температуре °С			
	25	50	75	90
Полученные авторами настоящей статьи	0,22237; 22239; 22234	0,20436; 20441; 20442	0,18357	0,19645
Расчитанные по уравнению (22)	22240	20449	0,18348	0,16946
Расчитанные по уравнению (23)	22237	20436	—	—
Расчитанные по уравнению (24)	22239	20436	—	—

В табл. 6 дано сравнение найденных авторами статьи опытным путем E° с расчетами по уравнениям (22) и (24).

Из приведенных данных следует, что в пределах испытанных температур все три уравнения дают хорошее совпадение с опытными данными, полученными авторами настоящей статьи, однако предпочтение следует отдать уравнению (22) Бейца и Бауера, так как оно дает лучшее соответствие с опытными данными для E° в области температур 0÷90° С. Использование расчетных величин E° при описанных условиях проверки стандартного потенциала хлорсеребряных полуэлементов при трех-четырех температурах в интервале 0—95° С не приведет к погрешностям в определении более чем 0,002 рН.

ЛИТЕРАТУРА

1. Sorensen S. P. L., Comptes rendus des travaux du Laboratoire Carlsberg, v. 8, 1909, p. 1; Biochemische Zeitschrift, v. 21, 1909, S. 131.
2. Sorensen S. P. L., Linderstrom-Lang K., Comptes rendus des travaux du Laboratoire, Carlsberg, v. 15, № 6, 1924, p. 40.
3. Scatchard G., The Journal of the American Chemical Society, v. 47, 1925, p. 696.
4. Cohn E. R., Heyroth F. F., Menkin M. F., The Journal of the American Chemical Society, v. 50, 1928, p. 696.

5. MacInnes D. A., Cold Spring Harbor Symposia on Quantitative Biology, v. 1, 1933, p. 190.
6. MacInnes D. A., Belcher D., and Shedlovsky T., The Journal of the American Chemical Society, v. 60, 1938, p. 1094.
7. Hitchcock D. I., Taylor A. C., The Journal of the American Chemical Society, v. 59, 1937, p. 1812; v. 60, 1938, p. 2710.
8. Харнед Г. и Оуэн Б., Физическая химия растворов электролитов, ИЛ, М., 1952.
9. Cohen E. R., Supplemento Al, v. VI, Serie X, del Nuovo Cimento a cura della Societa italiana di fisica, 2 semestre, № 1, 1957.
10. Hamer W. J., Acree S. F., Journal of Research of the National Bureau of Standards, v. 23, 1939, p. 647.
11. Bates R. G., Electrometric pH Determinations, J. Wiley and sons, Inc., New York, 1954.
12. Гиллебранд В. Ф., Практическое руководство по неорганическому анализу, Госхимиздат, М., 1960.
13. Handbook of Chemistry and Physics, v. II, Chemical Rubber Publishing CO, Cleveland, Ohio, 1955—1956, p. 2144.
14. Bates R. G. and Bower V. E., Journal of Research of the National Bureau of Standards, v. 53, 1954, p. 283.
15. Harned H. S. and Owen B. B., The physical chemistry of electrolytic solutions, New York, 1958.
16. Угаров В. А., Успехи физических наук, т. LXV, вып. 4, 1958.
17. Cohen E. R., Crowe K. M., Diamond J. W. M., Fundamental constants of physics, Interscience Publishers, New York, London, 1957, p. 266.
18. Измайлов Н. А., Электрохимия растворов, Изд. Харьковского университета, Харьков, 1959, стр. 160—184.
19. Debye P. and Hückel E., Physikalische Zeitschrift, № 9, 1923, S. 185.
20. Hückel E., Physikalische Zeitschrift, № 2, 1925, S. 93.
21. Манов Г. Г., Bates R. G., Hamer W. J. and Acree S. F., The Journal of the American Chemical Society, v. 65, 1943, p. 1765.
22. Гургенгейм Э. и Пру Дж., Физико-химические расчеты, ИЛ, М., 1958, стр. 196—198.
23. Harned H. S. and Ehlers R. W., The Journal of the American Chemical Society, v. 55, 1933, p. 2179.
24. Gronwall T. H., LaMer V. K., Sandved K., Physikalische Zeitschrift, B. 29, 1928, S. 358.
25. Налимов В. В., Применение математической статистики при анализе веществ, Физматгиз, М., 1960, стр. 258—267.
26. Hitchcock D. I., The Journal of the American Chemical Society, v. 50, 1928, p. 2076.
27. Randall M. and Young L. E., The Journal of the American Chemical Society, v. 50, 1928, p. 989.
28. Greely R. S., Smith W. T., Stoughton R. W. and Lietzke M. H., The Journal of Physical Chemistry, v. 64, 1960, p. 652.
29. Harned H. S., Paxton T. R., The Journal of Physical Chemistry, v. 57, 1953, p. 531.
30. Linhart G. A., The Journal of the American Chemical Society, v. 41, 1919, p. 1175.
31. Scatchard G., The Journal of the American Chemical Society, v. 47, 1925, p. 641.
32. Roberts E. J., The Journal of the American Chemical Society, v. 52, 1930, p. 3877.
33. Nonhebel G., The philosophical Magazine and journal of science, v. 2, 1926, p. 1085.

Поступила в редакцию
17/III 1962 г.

**В. В. АЛЕКСАНДРОВ, Л. В. ВРУБЛЕВСКАЯ, Д. К. КОЛЛЕРОВ,
Н. В. КУЗНЕЦОВА, И. Л. СКОРНИК**

ВНИИМ, Харьковский государственный
университет

ОБРАЗЦОВЫЕ БУФЕРНЫЕ РАСТВОРЫ И ИХ ЗНАЧЕНИЕ рН В ПРОМЕЖУТКЕ ТЕМПЕРАТУР 0—95° С

В статье рассматривается вопрос о выборе стандартных буферных растворов и об установлении их значений рН при различных температурах. Экспериментально воспроизведены значения рН стандартных буферных растворов в цепях без переноса и полученные результаты сопоставлены с соответствующими значениями, полученными ИБЭ (США). Сопоставление этих величин показало хорошую их согласованность и полное совпадение в пределах погрешности метода измерения. Результаты сопоставления подтверждают пригодность метода цепей без переноса для воспроизведения единицы рН в буферных растворах при различных температурах. В заключение приводится сводка значений рН буферных растворов, рекомендуемых для стандартизации шкалы рН.

Вопрос о выборе стандартных буферных растворов и измерении их значений рН является вторым фундаментальным вопросом стандартизации шкалы рН. В статье «Стандартизация шкалы рН»^{*} показано, что основным путем решения этой проблемы является применение стандартных буферных растворов с известными значениями рН.

Производящуюся при практических измерениях рН со стеклянным электродом операцию можно свести к уравнению

$$\text{pH}_x = \text{pH}_c + \frac{E_x - E_c}{\beta} + \frac{E_{dx} - E_{dc}}{\beta}, \quad (1)$$

где E_x — э. д. с. элемента при измерении раствора x ;
 E_c — э. д. с. элемента при измерении стандартного раствора;
 E_{dx} — диффузионный потенциал при измерении pH_x ;
 E_{dc} — диффузионный потенциал при настройке прибора по стандартному раствору с $\text{pH} = \text{pH}_c$.

Уравнение (1) обосновывает следующие основные требования для стандартных буферных растворов: стабильность значений pH_c ; более высокую точность значений pH_c , чем заданная точность измерения рН, и обеспечение условий, при которых величина $(E_{dx} - E_{dc})$ становится по возможности наименьшей.

^{*} См. статью настоящего сборника, стр. 34.

Первое требование включает в себя ряд условий, учитывающих также и удобства применения буферных растворов:

а) наличие определенной буферной емкости, т. е. свойства сопротивления всякому воздействию, направленному на изменение активности водородных ионов; исследования показали, что значения рН хорошо воспроизводятся и сохраняются в растворах кислых солей двухосновных (чаще органических) кислот; б) по возможности малые изменения рН с температурой; в) постоянство значений рН при хранении; г) простота изготовления при хорошей воспроизводимости значения рН.

Второе требование предусматривает необходимость применения такого метода определения рН стандартных буферных растворов, который был бы наиболее свободен от источников ошибок и позволял бы определять величину рН растворов с наивысшей возможной точностью. Таким методом является измерение рН в цепях без переноса, который и был применен в настоящей работе для измерения рН.

Третье требование заключается в необходимости применения таких буферных растворов и соблюдения таких условий, при которых диффузионные потенциалы на границах стандартный раствор — раствор хлористого калия и испытуемый раствор — раствор хлористого калия были бы по возможности равны, а по абсолютному своему значению — невелики.

Условия приближения величин $E_{дх}$ к $E_{де}$ легче всего соблюдаются при применении стандартных буферных растворов со значениями рН, близкими к измеряемым. Это означает необходимость и целесообразность применения не одного, а нескольких стандартных буферных растворов, охватывающих всю шкалу рН.

Известно, что абсолютные значения диффузионных потенциалов уменьшаются с увеличением концентрации растворов. Однако точность установления значений рН в цепях без переноса с применением водородно-хлорсеребряного элемента, как это будет показано ниже, зависит от надежности учета коэффициента активности ионов галогенида (хлора), который обычно рассчитывается по формуле Дебая и Гюккеля. Применение же этой формулы ограничивается ионной силой буферного раствора не выше чем 0,1.

Большая и основательная работа по выбору наиболее подходящих стандартных буферных растворов была проведена НБЭ (США) [1—7], причем были рекомендованы шесть стандартных растворов, покрывающих промежуток значений рН от 1,6 до 12,5 (при 25°С):

- 1) 0,05 *m* раствор тетраоксалата калия;
- 2) насыщенный при 25°С раствор кислого виннокислого калия (0,034 *m*);
- 3) 0,05 *m* раствор кислого фталевокислого калия;
- 4) смесь: 0,025 *m* раствор однозамещенного фосфата калия и 0,025 *m* двузамещенного фосфата натрия;
- 5) 0,01 *m* раствор тетраборнокислого натрия (буры);
- 6) насыщенный при 25°С раствор гидроокиси кальция.

Последний раствор обладает недостатком, заключающимся в трудности получения воспроизводимых значений рН в пределах той точности, с какой эти значения могут быть установлены.

В американский стандарт (ASTM E 70-52T) для измерения рН водных растворов были введены только четыре из шести указанных растворов (2—5-й) и даны величины рН в диапазоне температур от 0 до 60°С. В последующих работах [8] приведены значения рН всех шести указанных буферных растворов при температурах от 0 до 95°С.

Рекомендованные НБЭ (США) стандартные буферные растворы в общем удовлетворяют теоретические и практические требования наибо-

лее точного воспроизведения единицы рН, а также обладают свойствами, необходимыми для буферных растворов. Первые пять перечисленных растворов охватывают область от 1,6 до 9,18 рН, т. е. почти всю шкалу рН, за исключением сильно кислых и сильно щелочных растворов. Принимая во внимание, что перечисленные растворы были уже предметом подробных исследований и имелся опыт применения их в качестве образцовых, представлялось целесообразным применить их в качестве образцовых и в СССР для воспроизведения шкалы рН.

Практическое воспроизведение шкалы рН, предусмотренное принятой поверочной схемой для рН-метров, включает в себя получение буферных веществ и растворов, измерение их значений рН в цепях без переноса и использование этих буферных веществ и растворов как рабочих эталонов для контроля качества буферных веществ и растворов, выпускаемых промышленностью в качестве образцовых средств настройки и поверки рН-метров, а также для аттестации рабочих буферных растворов.

В настоящей статье изложены методы получения таких рабочих эталонов, метод и результаты измерения рН_c полученных рабочих эталонов и сличение полученных данных с результатами работы НБЭ (США).

Метод подготовки веществ и буферных растворов

Все вещества, выбранные для приготовления эталонных буферных растворов, очищались перекристаллизацией из воды по следующему способу:

1. Тетраоксалат калия $\text{K}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: 9 г соли квалификации «ч. д. а.» по ВТУ № РУ 813—53 растворяли в 100 см³ дистиллированной воды при температуре 50°С. Полученный раствор фильтровали через беззольный фильтр. Фильтрат охлаждали до 10°С при периодическом помешивании. Выпавшие кристаллы отсасывали от раствора на фильтре из пористого стекла и перекристаллизацию повторяли. После повторной перекристаллизации сырые кристаллы переносили в чашки Петри или в фарфоровые чашки, распределяли тонким слоем и сушили до постоянного веса в сушильном шкафу при 58°С [9].

Сухую соль помещали для хранения в банку с притертой пробкой.

2. Кислый виннокислый калий $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$: 15 г соли квалификации «чистый» по ГОСТ 3654—51 растворяли в 100 см³ дистиллированной воды при нагревании на электрической плитке, покрытой асбестом. Полученный раствор фильтровали через беззольный фильтр на воронке с обогревом. Фильтрат охлаждали до комнатной температуры при периодическом помешивании. Выпавшие кристаллы отсасывали от раствора на фильтре из пористого стекла и перекристаллизацию повторяли. Сырые кристаллы переносили в чашки Петри или в фарфоровые чашки, распределяли тонким слоем и высушивали в сушильном шкафу при температуре 110°С до постоянного веса [2]. Готовую соль помещали для хранения в банку с притертой пробкой.

3. Кислый фталевокислый калий $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$: 35 г соли квалификации «ч. д. а.» по ГОСТ 5858—51 растворяли в 100 см³ дистиллированной воды при температуре 80—90°С. Полученный раствор фильтровали через беззольный фильтр на воронке с обогревом. Во время фильтрования температура фильтруемого раствора поддерживалась около 90°С путем нагревания его на водяной бане. Фильтрат охлаждали ледяной водой при периодическом помешивании. Выпавшие кристаллы отсасывали от раствора на фильтре из пористого стекла и перекристаллизацию повторяли. Сырые кристаллы переносили в чашки Петри или фарфоровые

чашки, распределяли тонким слоем и высушивали в сушильном шкафу до постоянного веса при температуре 110°C [10]. Готовую соль хранили в банках с притертой пробкой.

4. Однозамещенный фосфат калия KH_2PO_4 : 60 г соли квалификации «х.ч.» или «ч.д.а.» по ГОСТ 4198—48 растворяли в 100 см^3 дистиллированной воды при температуре $80\text{--}90^{\circ}\text{C}$. Полученный раствор фильтровали через беззольный фильтр на воронке с обогревом. Фильтрат охлаждали ледяной водой. Выпавшие кристаллы отсасывали от раствора на фильтре из пористого стекла и снова растворяли в 100 см^3 дистиллированной воды при комнатной температуре. В полученный раствор при перемешивании добавляли 100 см^3 перегнанного этилового спирта. Смесь охлаждали ледяной водой и выпавшие кристаллы отсасывали от раствора на фильтре из пористого стекла и подвергали повторной перекристаллизации из воды. Сырые кристаллы переносили в чашки Петри или фарфоровые чашки и сушили до постоянного веса при 110°C [4]. Готовую соль помещали для хранения в банки с притертой пробкой.

Двузамещенный фосфат натрия, Na_2HPO_4 : 30 г двузамещенного фосфата натрия состава $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ квалификации «х.ч.» или «ч.д.а.» по ГОСТ 4172—48 растворяли в 100 см^3 воды при температуре 30°C . Полученный раствор фильтровали через фильтр № 4 из пористого стекла. Фильтрат охлаждали ледяной водой при периодическом помешивании. Выпавшие кристаллы отсасывали от раствора на фильтре из пористого стекла и подвергали повторной перекристаллизации еще два раза. Сырые кристаллы переносили в чашки, распределяли тонким слоем и сушили в эксикаторе над плавленным CaCl_2 . Затем сушку продолжали при 50 и 120°C до постоянного веса [4]. Готовую соль помещали для хранения в банку с притертой пробкой, которую для герметизации заливали парафином.

5. Тетраборнокислый натрий (бура), $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$: 18,4 г буры квалификации «х.ч.» по ГОСТ 4199—48 растворяли в 100 см^3 дистиллированной воды при температуре 60°C . Полученный раствор фильтровали через беззольный фильтр. Фильтрат охлаждали ледяной водой при постоянном помешивании стеклянной палочкой. Выпавшие кристаллы отсасывали от раствора на фильтре из пористого стекла и перекристаллизацию повторяли. Сырые кристаллы переносили в кристаллизаторы или фарфоровые чашки, распределяли тонким слоем и сушили до постоянного веса в эксикаторе над раствором, насыщенным по отношению к хлористому натрию и сахару и содержащим оба эти вещества в избытке в качестве твердой фазы [11]. Готовую соль помещали для хранения в банку с притертой пробкой, которую для герметизации заливали парафином.

Хлористый натрий для измерения рН в цепях без переноса готовят очисткой реактива квалификации «х.ч.» по ГОСТ 4233—48. Очистку производили двойной перекристаллизацией из дважды перегнанной воды и последующей перекристаллизацией из спиртоводного раствора [12, 13]. Насыщенный при температуре кипения раствор хлористого натрия (40 г соли на 100 см^3 воды) фильтровали через беззольный фильтр на воронке с обогревом, выпаривали до 0,6 первоначального объема и охлаждали до 6°C . Выпавшие кристаллы переносили на фильтр из пористого стекла, отсасывали от раствора и перекристаллизацию повторяли. Сырые кристаллы после второй кристаллизации растворяли в дважды перегнанной воде. Полученный при комнатной температуре насыщенный раствор приливали по каплям к свежеперегнанному этиловому спирту при постоянном помешивании (1 объем раствора на $1\frac{1}{2}$ объема 95% спирта). После охлаждения ледяной водой выпав-

шие кристаллы переносили на фильтр из пористого стекла, отсасывали раствор и перекристаллизацию повторяли. Сырые кристаллы переносили в чашки Петри, распределяли тонким слоем и высушивали в сушильном шкафу при 110°С. Очищенную соль помещали в банку с притертой пробкой и хранили в эксикаторе над концентрированной серной кислотой.

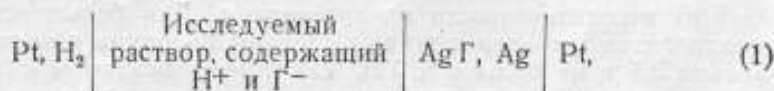
Концентрацию всех растворов выражали в молях растворенного вещества на 1 кг растворителя (молярность). Навески очищенных буферных веществ и хлористого натрия были отвешены на аналитических весах с точностью $\pm 0,0001$ г. Растворы буферных веществ готовили заданной концентрации (1-я, 2-я и 4-я серии). На них, как на растворителе, отдельно готовили исходные растворы хлористого натрия: 0,5 *m* (1-я и 2-я серии для фосфатной смеси), 0,25 *m* (1-я и 2-я серии для буры) и 0,02 *m* (4-я серия). Исходные растворы хлористого натрия разбавляли соответствующими растворами буферных веществ, в результате чего получали серию образцов с одинаковой концентрацией буферного вещества, но с различной концентрацией хлористого натрия. Насыщенные растворы кислого виннокислого калия при 25°С готовили по следующей методике (3-я серия): 0,015 *m* раствор хлористого натрия готовили на дважды перегнанной воде, путем его разбавления получали 0,005 *m* и 0,010 *m* раствора. Очищенный кислый виннокислый калий добавляли в избытке к раствору хлористого натрия (0,005; 0,010; 0,015 *m* соответственно). Колбу с раствором помещали в термостат (температуру поддерживали около 25°С) и в течение 2 ч его несколько раз энергично перемешивали. Избыток нерастворенной соли удаляли фильтрованием через фильтр из пористого стекла.

Все растворы готовили на дважды перегнанной воде. Свежеполученный бидистиллят имел электропроводность менее $2 \cdot 10^{-6}$ см·см⁻¹. Растворы буры и фосфатной смеси готовили на бидистилляте, предварительно очищенном от СО₂. Эту очистку производили или кипячением воды и охлаждением ее в токе водорода (4-я серия), или продуванием воды воздухом, не содержащим СО₂, в течение 2—3 ч (1-я и 2-я серии).

Очищенный хлористый натрий перед употреблением сушили в сушильном шкафу при 110°С до постоянного веса.

Метод и результаты измерения рН_с

Применение гальванического элемента с жидкостным соединением в первоначальных попытках стандартизации шкалы рН имело тот недостаток, что никакими методами не удавалось элиминировать действие диффузионного потенциала. Так например, для 0,05 *m* раствора бифталата калия различными методами при одной и той же температуре (25°С) были получены следующие значения рН: 3,974 [14], 4,005 [15], 4,008 [16], 4,010 [17]. Некоторая неопределенность в полученных значениях рН растворов при измерениях в цепях с переносом определялась тем, что влияющие на точность измерения диффузионные потенциалы могли быть учтены лишь приблизительно и только путем сложных вычислений. По этой причине для точных измерений рН более правильным оказалось применение цепей без переноса [18—20]. Наибольшее признание получил элемент.



где Γ — галогенид-ион (Cl⁻, Br⁻ или J⁻).

Э. д. с. этого элемента

$$E = E^{\circ} - \frac{2,30259RT}{F} \lg (m_{\text{H}^+} \gamma_{\text{H}^+} m_{\text{Г}^-} \gamma_{\text{Г}^-}), \quad (2)$$

где E° — стандартный потенциал хлорсеребряного полуэлемента;

R — газовая постоянная, равная 8,31696 Дж/г·моль;

T — температура °К;

F — постоянная Фарадея, равная 96521,9 Кл/г·экв.

Выражение (2) может быть переписано в виде

$$\lg (m_{\text{H}^+} \gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{Г}^-}) = \frac{(E - E^{\circ})F}{2,30259RT} + \lg m_{\text{Г}^-}. \quad (3)$$

Левая часть уравнения (3) является строго термодинамической величиной и представляет собой функцию кислотности, обозначаемую как рwH.

$$\text{рwH} = - \lg (m_{\text{H}^+} \gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{Г}^-}). \quad (4)$$

При определенной ионной силе раствора рwH отличается от рН только на значение $\lg \gamma_{\text{Г}^-}$.

Уравнение (3) показывает, что если измерять E при разных концентрациях галогенид-иона, то каждое измерение э. д. с. элемента (1) с буферным раствором, содержащим галогенид, дает определенное значение для функции кислотности рwH. Когда такие данные были получены для нескольких одинаковых порций одного и того же буферного раствора, содержащего растворимый галогенид (например, хлористый натрий или калий) в различных малых концентрациях, то было найдено, что функция кислотности рwH находится в линейной зависимости от концентрации галогенида. Поэтому экстраполяция к нулевой концентрации галогенида дает $\text{рwH}^{\circ} = - \lg (m_{\text{H}^+} \gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{Г}^-})^{\circ}$, т. е. значение указанной функции без галогенида. Тогда значение рН буферного раствора получается из зависимости

$$\text{рН} = \lg m_{\text{H}^+} \gamma_{\text{H}^+} = - \lg (m_{\text{H}^+} \gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{Г}^-})^{\circ} + \lg \gamma_{\text{Г}^-}^{\circ} = \text{рwH}^{\circ} + \lg \gamma_{\text{Г}^-}^{\circ}, \quad (5)$$

где $\gamma_{\text{Г}^-}^{\circ}$ — коэффициент активности галогенид-иона при нулевой концентрации галогенида в растворе и при ионной силе буферного раствора.

Оценка $\lg \gamma_{\text{Г}^-}^{\circ}$ может быть сделана на основе определенных допущений тремя способами.

По первому способу расчет $\lg \gamma_{\text{Г}^-}^{\circ}$ для разбавленных растворов производится по формуле Дебая и Гюккеля:

$$\lg \gamma_{\text{Г}^-}^{\circ} = - \frac{AV\sqrt{\mu}}{1 + Ba\sqrt{\mu}}, \quad (6)$$

здесь A и B — коэффициенты, зависящие от растворителя и температуры;

μ — ионная сила исследуемого раствора;

a — параметр среднего сближения ионов.

Вся неопределенность в значении $\lg \gamma_{\text{Г}^-}^{\circ}$ при таком расчете вытекает из неопределенности в параметре a . Для большинства сильных электролитов значения a по вычислениям Бьеррума обычно бывают не меньше 3,5 и не больше 6. Так как выбор величины a для расчета $\lg \gamma_{\text{Г}^-}^{\circ}$ является почти произвольным, то пределы точности в измерении рН_c будут определяться колебаниями величин рН, обусловленными

изменением a в указанных пределах. Влияние выбора величины a на вычисленные значения pH_c показано в табл. 1 для случая определения pH_c в растворе кислого виннокислого калия в цепях без переноса.

Таблица 1

$t^{\circ}C$	pH^0	a	$-\lg \gamma_{Cl^-}$ ($\mu = 0,04$)	pH_c
25,0	3,641	2,0	0,090	3,551
		4,0	081	560
		6,0	073	568
50,0	3,640	2,0	094	546
		4,0	084	556
		6,0	076	564
75,3	3,691	2,0	099	592
		4,0	088	603
		6,0	080	611
90,7	3,730	2,0	102	628
		4,0	091	639
		6,0	082	648

Как видно из табл. 1, неопределенность в выборе величины параметра a сказывается в пределах $\pm 0,01$ pH.

По второму способу оценка $\lg \gamma_{Cl^-}$ производится на основании предположения, что коэффициент активности галогенид-иона равен среднему коэффициенту активности чистого раствора галогидноводородной кислоты с тем же значением ионной силы, что и исследуемый буферный раствор. Это предположение вытекает из равенства валентностей обоих ионов НГ и из соотношения $\gamma_{HG} = \sqrt{\gamma_{H^+} \gamma_{G^-}}$. Величина γ_{HG} определяется экспериментальным путем. В этом случае

$$pH = pH^0 + \lg \gamma_{HG} \quad (7)$$

По третьему способу оценка $\lg \gamma_{Cl^-}$ производится по экспериментально определяемой величине рационального коэффициента активности

$$\lg \gamma_r = \lg \frac{\gamma_{HA} \gamma_{Cl^-}}{\gamma_A}$$

на основании измерения pH раствора двухосновной кислоты в зависимости от ионной силы. В этом случае

$$pH = pH^0 + \frac{1}{2} \lg \gamma_r \quad (8)$$

При определении pH_c с помощью всех трех перечисленных способов учета $\lg \gamma_{Cl^-}$ оказалось, что при ионных силах растворов меньше чем 0,1 расхождения между тремя описанными выше способами для одного и того же буферного раствора находились в пределах $\pm 0,01$ pH. Кроме того, было установлено [6], что для растворов при ионной силе не более чем 0,05, природа галогенид-иона действительно не влияет на величину pH_c . Приведенные результаты работ показывают, что ионная сила применяемых стандартных буферных растворов должна быть не

больше 0,1, и что точность определения величин pH_e при этом не выходит за пределы $\pm 0,01$ pH.

Следует отметить, что высокая степень устойчивости значений pH в буферных системах и большая чувствительность современных pH-метров дают возможность измерять pH с погрешностью $\pm 0,005$ или даже $\pm 0,001$ pH. Однако если такие высокоточные результаты получены из различных источников (разными исследователями и в разных лабораториях), то они являются несравнимыми, так как в функциональной зависимости, применяемой для воспроизведения единицы pH, по необходимости допускаются нетермодинамические условия, определяющие величину коэффициента активности галогенид-иона ($\gamma_{Cl^-}^o$). В настоящее время ни одно из этих условий для определения $\gamma_{Cl^-}^o$ не является общепризнанным. Хотя все эти условия являются приемлемыми и дают значения pH, совпадающие в пределах $\pm 0,01$ pH, однако они не являются достаточно точными для воспроизведения единицы pH с погрешностью $\pm 0,001$ pH. Поскольку не существует какого-либо преимущества для любого из возможных предположений, касающихся значения a в уравнении (6), то каждое из этих предположений может быть выбрано для оценки γ_{Cl^-} . Поэтому Бейтц и Гугенгейм [21] предложили считать произведение Ba в уравнении (6) равным $1,5 M^{-1/2} \cdot \kappa g^{1/2}$. Эта стандартизация привела бы к простому и точному способу оценки γ_{Cl^-} . Пользуясь этим способом, Бауер, Пааво и Бэйтс [22] определили стандартное значение pH фосфатной буферной смеси, содержавшей 0,008695 *m* однозамещенного фосфата калия и 0,03043 *m* двузамещенного фосфата натрия в области значений pH от 7 до 8 и в промежутке температур от 0 до 50°С с погрешностью $\pm 0,001$ ед. pH. Ими было показано хорошее постоянство полученных значений pH по сравнению со значениями pH для 0,025 *m* фосфатной буферной смеси, предложенной в качестве одного из основных стандартов НБЭ.

Так как по предложению Бейтца и Гугенгейма произведение Ba должно оставаться постоянным и равным $1,5 M^{-1/2} \cdot \kappa g^{1/2}$ при всех температурах, а значение константы B , как известно, с повышением температуры увеличивается, то a должно с повышением температуры уменьшаться. Расчет показывает, что если при 0°С значение должно равняться 4,63, то при 50°С оно равно 4,52, а при 100°С — 4,40 А.*

Распространение указанной стандартизации значения Ba на всю шкалу pH даст возможность повысить воспроизведение единицы pH на целый порядок, т. е. с $\pm 0,01$ до $\pm 0,001$ pH.

Описанные в наших статьях работы по стандартизации шкалы pH были проведены с применением измерений в цепях без переноса, причем водородно-хлорсеребряный элемент содержал соответствующий буферный раствор с различными концентрациями хлорида натрия (0,001 ÷ 0,100 *m*).

Величину $\gamma_{Cl^-}^o$ рассчитывали по формуле (6) Дебая и Гюккеля. Величины ионной силы, взятые для различных буферных растворов при различных температурах, приведены в табл. 2 [8]. Аппаратура и метод измерения э. д. с. водородно-хлорсеребряных элементов с исследуемыми буферными растворами были теми же, что и для измерения э. д. с. при определении стандартного потенциала хлорсеребряного полуэлемента E^o . **

* $1 \text{ \AA} = 1 \cdot 10^{-10} \text{ м}$.

** См. статью настоящего сборника, стр. 42.

Таблица 2

Буферный раствор	Ионная сила при температуре °С					
	5	25	50	75	90	95
0,05 <i>m</i> тетраоксалаат калия	0,077	0,076	0,0745	0,073	—	0,073
Насыщенный при 25° С раствор кислого виннокислого калия	—	0,04	0,04	0,04	0,04	—
0,05 <i>m</i> кислый фталевокислый калий	0,053	0,053	0,053	0,053	—	—
0,025 <i>m</i> однозамещенный фосфат калия + 0,025 <i>m</i> двузамещенный фосфат натрия	—	0,1	0,1	0,1	0,1	—
0,01 <i>m</i> тетраборнокислый натрий (бура)	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02

В табл. 3 приведен пример подробного расчета результатов измерения э. д. с. элемента с растворами буры при 25° С и вычисленные значения pH_N и pH_0 .

Результаты измерений э. д. с. водородно-хлорсеребряного элемента при разных температурах приведены: для 0,05 *m* раствора тетраоксалаата калия в табл. 4 (4-я серия опытов), для насыщенного при 25° С раствора кислого виннокислого калия в табл. 5 (3-я серия опытов), для 0,05 *m* раствора кислого фталевокислого калия в табл. 6 (4-я серия опытов), для фосфатной смеси в табл. 7 (1-я и 2-я серии опытов), для 0,01 *m* тетраборнокислого натрия (буры) в табл. 8 (1-я и 2-я серии опытов) и в табл. 9 (4-я серия опытов).

На рис. 1—7 приведены найденные значения pH_N буферных растворов в зависимости от концентрации хлорида натрия.

В табл. 10 помещены значения pH_N^0 , вычисленные по способу наименьших квадратов, и стандартные отклонения $S_a = S_{pH_N^0}$.

Оценка точности полученных значений pH_N^0 производилась обычным способом [23], причем y_i бралось как среднее арифметическое из нескольких наблюдений (по двум электродам при одном x_i).

Уравнение прямой $y_i = a + bx_i$ ($pH_N = pH_N^0 + bm_{NaCl}$).

Применяя способ наименьших квадратов, находим начальную ординату a (pH_N^0) и угол наклона прямой b .

$$a = \frac{\sum_{i=1}^n y_i \sum_{i=1}^n x_i^2 - \sum_{i=1}^n x_i \sum_{i=1}^n x_i y_i}{n \sum_{i=1}^n x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n x_i \right)^2}$$

$$b = \frac{n \sum_{i=1}^n x_i y_i - \sum_{i=1}^n x_i \sum_{i=1}^n y_i}{n \sum_{i=1}^n x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n x_i \right)^2}$$

Таблица 3

m_{NaCl}	Средний з. д. с., μ	pH
0,0010	0,94676	12,245—3,000=9,245
025	92254	11,836—2,602=9,234
050	90552	11,548—2,301=9,247
070	89641	11,393—2,155=9,238
100	88731	11,240—2,000=9,240
200	86956	10,940—1,699=9,241
300	85865	10,756—1,523=9,233
500	84532	10,530—1,301=9,229

$\text{pH}^{\circ} = 9,244 \pm 0,003;$
 $-\lg \gamma_{\text{Cl}^-}^{\circ} = \frac{A\sqrt{\mu}}{1 + Ba\sqrt{\mu}} = \frac{0,5085\sqrt{0,02}}{1 + 0,3281 \cdot 4,4\sqrt{0,02}} = 0,0581 \cong 0,06;$
 $\text{pH}_c = \text{pH}^{\circ} - \lg \gamma_{\text{Cl}^-}^{\circ} = 9,244 - 0,06 = 9,18 \pm 0,01;$
 $S_o^2 = \frac{\sum (\Delta y)^2}{n-2} = \frac{0,000225}{6} = 37 \cdot 10^{-6};$
 $S_a^2 = \frac{S_o^2 \sum x^2}{n \sum x^2 - (\sum x)^2} = 9,479 \cdot 10^{-6};$
 $S_a = \sqrt{9,479 \cdot 10^{-6}} = 0,003.$

Таблица 4

m_{NaCl}	З. д. с. элементов, μ , при температуре $^{\circ}\text{C}$				
	5	25	50	75	95
0,001	0,4969	0,5054	—	—	—
02	0,4810	0,4878	—	—	—
03	0,4711	—	—	—	—
04	—	—	0,4738	—	—
05	—	0,4639	0,4680	0,4705	0,4737
06	0,4550	—	—	0,4650	—
08	0,4477	—	0,4546	0,4561	—
10	—	0,4463	0,4487	0,4502	0,4493
15	—	—	—	0,4378	0,4377
18	—	—	0,4326	—	—
20	0,4259	0,4287	0,4295	0,4294	0,4281

Таблица 5

$^{22}\text{NaCl}$	№ элемента	В. д. с. элементов, я, при температуре °С			
		25	50	75,3	90,7
0,005	{ 1	0,57360	0,58519	0,59705	0,60429
	{ 2	57354	58516	59687	60432
0,010	{ 1	55583	56587	57605	58232
	{ 2	55580	56583	57587	58229
0,015	{ 1	54501	55434	56361	56956
	{ 2	54502	55436	56352	56955

Таблица 6

$^{22}\text{NaCl}$	В. д. с. элементов, я, при температуре °С			
	5	25	50	75
0,001	0,6255	0,6419	0,6625	—
002	—	0,6238	—	—
003	0,5990	0,6133	0,6321	—
005	0,5865	0,6003	0,6179	0,6347
006	—	—	—	0,6292
007	—	0,5915	—	—
008	0,5749	—	—	0,6204
010	0,5693	0,5823	0,5984	0,6132
015	—	—	—	0,6013
016	—	—	0,5847	0,5992
020	0,5521	0,5641	0,5785	0,5923

Таблица 7

²³ NaCl	№ элемента	В. д. с. элементов, а, при температуре °С				
		1-я серия	2-я серия			
		25	25	50	75	90
0,005	1	0,77147	—	—	—	—
	2	77151	—	—	—	—
	3	77147	—	—	—	—
	4	77150	—	—	—	—
		0,77149*	—	—	—	—
0,007	1	0,76290	—	—	—	—
	2	76292	—	—	—	—
	3	76289	—	—	—	—
	4	76290	—	—	—	—
		0,76290	—	—	—	—
0,010	1	0,75336	0,75259	0,77755	0,80252	0,81682
	2	75336	75262	77753	80254	81680
	3	75336	75262	77755	80252	81683
	4	75337	75259	77753	80251	81687
		0,75336	0,75260	0,77754	0,80252	0,81683
0,020	1	0,73528	0,73379	0,75732	0,78089	0,79462
	2	73528	73379	75732	78089	79465
	3	73528	73378	75732	78094	79469
	4	73528	73377	75730	78092	79465
		0,73528	0,73378	0,75731	0,78091	0,79465
0,030	1	0,72423	0,72270	0,74532	0,76792	0,78109
	2	72423	72269	74531	76791	78110
	3	72423	72269	74532	76790	78110
	4	72423	72273	74532	76789	78111
		0,72423	0,72270	0,74532	0,76790	0,78110
0,040	1	0,71631	0,71475	0,73674	0,75857	0,77136
	2	71631	71475	73674	75858	77141
	3	71631	71476	73674	75858	77138
	4	71631	71477	73674	75858	77135
		0,71631	0,71476	0,73674	0,75858	0,77137
0,050	1	0,70974	0,70840	0,72982	0,75121	0,76365
	2	70974	70840	72984	75123	76365
	3	70974	70843	72984	75125	76367
	4	70974	70841	72983	75120	76369
		0,70974	0,70841	0,72983	0,75122	0,76366
0,060	1	0,70457	0,70280	0,72407	0,74504	0,75711
	2	70457	70282	72408	74507	75716
	3	70457	70280	72408	74505	75713
	4	70457	70282	72406	74495	75711
		0,70457	0,70281	0,72407	0,74503	0,75713
0,070	1	0,70006	0,69877	0,71929	0,73990	0,75178
	2	70006	69876	71929	73988	75180
	3	70006	69876	71929	73991	75181
	4	70006	69876	71930	73986	75181
		0,70006	0,69876	0,71929	0,73989	0,75180
0,080	1	0,69616	—	—	—	—
	2	69616	—	—	—	—
	3	69616	—	—	—	—
	4	69616	—	—	—	—
		0,69616	—	—	—	—

* В табл. 7 и 8 цифры, набранные жирным шрифтом, — среднее.

Таблица 8

mNaCl	№ элемента	Э. д. с. элементов, в, при температуре °C				
		1-я серия	2-я серия			
		25	25	50	75	90
0,0010	1	0,94677	—	—	—	—
	2	94676	—	—	—	—
	3	94676	—	—	—	—
	4	94675	—	—	—	—
		0,94676	—	—	—	—
0,0025	1	0,92255	—	—	—	—
	2	92254	—	—	—	—
	3	92254	—	—	—	—
	4	92253	—	—	—	—
		0,92254	—	—	—	—
0,005	1	0,90552	0,90494	0,93399	0,96204	0,97743
	2	90553	90493	93396	96206	97748
	3	90552	90491	93396	96196	97746
	4	90551	90491	93396	96196	97743
		0,90552	0,90492	0,93397	0,96200	0,97745
0,007	1	0,89641	—	—	—	—
	2	89640	—	—	—	—
	3	89641	—	—	—	—
	4	89641	—	—	—	—
		0,89641	—	—	—	—
0,01	1	0,88731	0,88692	0,91457	0,94151	0,95670
	2	88731	88692	91457	94151	95666
	3	88731	88695	91455	94148	95667
	4	88731	88695	91455	94149	95667
		0,88731	0,88694	0,91456	0,94150	0,95667
0,02	1	0,86956	0,86900	0,89505	0,92064	0,93498
	2	86956	86900	89503	92064	93501
	3	86956	86900	89504	92059	93496
	4	86956	86900	89504	92057	93497
		0,86956	0,86900	0,89504	0,92061	0,93498
0,03	1	0,85865	0,85826	0,88351	0,90816	0,92205
	2	85865	85825	88351	90815	92206
	3	85865	85827	88351	90814	92205
	4	85865	85828	88352	90816	92209
		0,85865	0,85826	0,88351	0,90815	0,92206
0,04	1	—	0,85059	0,87537	0,89941	0,91285
	2	—	85059	87534	89942	91284
	3	—	85059	87536	89938	91281
	4	—	85059	87535	89939	91282
		—	0,85059	0,87535	0,89940	0,91283
0,05	1	0,84532	—	—	—	—
	2	84532	—	—	—	—
	3	84532	—	—	—	—
	4	84532	—	—	—	—
		0,84532	—	—	—	—

Таблица 9

m_{NaCl}	Э.д.с. элементов, в, при температуре °С				
	5	25	50	75	95
0,001	0,9213	0,9464	0,9778	—	—
002	—	0,9287	0,9594	—	—
003	0,8953	—	—	—	—
005	0,8830	—	0,9336	0,9613	—
006	—	0,9006	—	—	0,9785
007	—	—	—	0,9517	—
008	0,8712	0,8929	—	0,9477	—
010	0,8660	0,8874	0,9144	0,9409	0,9640
016	—	—	0,9008	0,9268	—
020	0,8494	0,8696	0,8947	0,9200	0,9394

Таблица 10

Буферный раствор	t° С	рН [°]				Стандартное отклонение S_a			
		Серия измерений				Серия измерений			
		1	2	3	4	1	2	3	4
0,05 м тетраоксид калия	5	—	—	—	1,770	—	—	—	0,004
	25	—	—	—	1,782	—	—	—	0,002
	50	—	—	—	1,806	—	—	—	0,002
	75	—	—	—	1,846	—	—	—	0,004
	95	—	—	—	1,912	—	—	—	—
Насыщенный при 25° С раствор кислото-виннокислого калия	25	—	—	3,641	—	—	—	0,002	—
	50	—	—	3,640	—	—	—	0,001	—
	75,3	—	—	3,691	—	—	—	0,002	—
	90,7	—	—	3,730	—	—	—	0,001	—
0,05 м кислый фталевокислый калий	5	—	—	—	4,092	—	—	—	0,001
	25	—	—	—	4,090	—	—	—	0,001
	50	—	—	—	4,152	—	—	—	0,002
	75	—	—	—	4,230	—	—	—	0,003
0,025 м однозамещенный фосфат калия + 0,025 м двузамещенный фосфат натрия	25	6,988	6,969	—	—	0,001	0,004	—	—
	50	—	6,945	—	—	—	0,002	—	—
	75	—	6,968	—	—	—	0,002	—	—
	90	—	7,000	—	—	—	0,003	—	—
0,01 м тетраборнокислый натрий (бура)	5	—	—	—	9,454	—	—	—	0,003
	25	9,244	9,241	—	9,240	0,003	0,001	—	0,003
	50	—	9,079	—	9,075	—	0,002	—	0,003
	75	—	8,972	—	8,956	—	0,002	—	0,003
	90	—	8,929	—	—	—	0,001	—	—

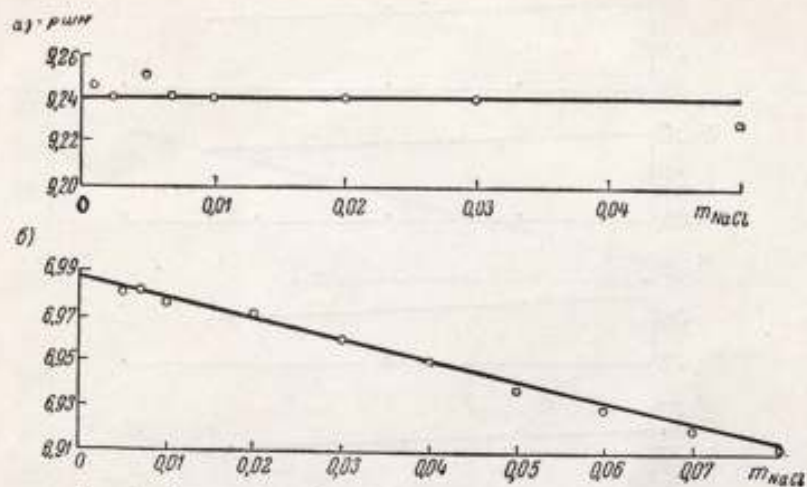


Рис. 1. Значения рН в зависимости от m_{NaCl} (серия 1-я):
 а — в 0,01 растворе $Na_2B_4O_7$ (буры); б — фосфатной смеси: 0,025 м KH_2PO_4 +
 + 0,025 м Na_2HPO_4 , при 25° С.

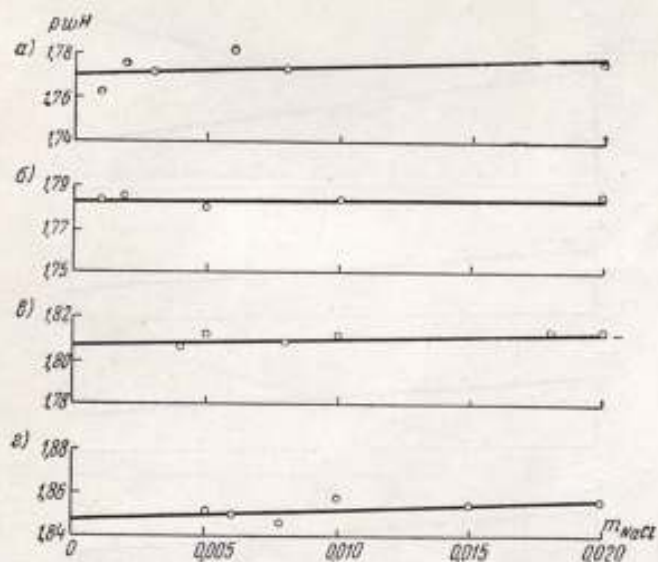


Рис. 2. Значения рН в зависимости от m_{NaCl} в 0,05 м
 растворе тетраоксалата калия (серия 4-я):
 а — при 5° С; б — при 25° С; в — при 50° С; г — при 75° С.

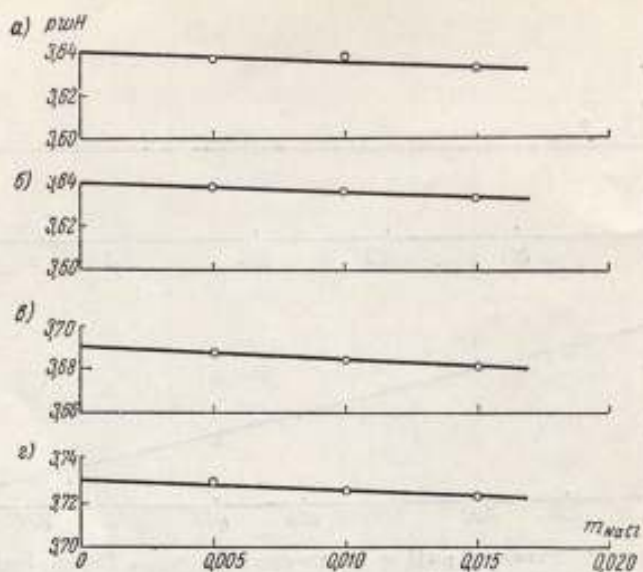


Рис. 3. Значения рН в зависимости от m_{NaCl} в насыщенном при 25° С растворе кислого виннокислого калия (серия 3-я):

а — при 25° С; б — при 50° С; в — при 75,3° С; г — при 90,7° С.

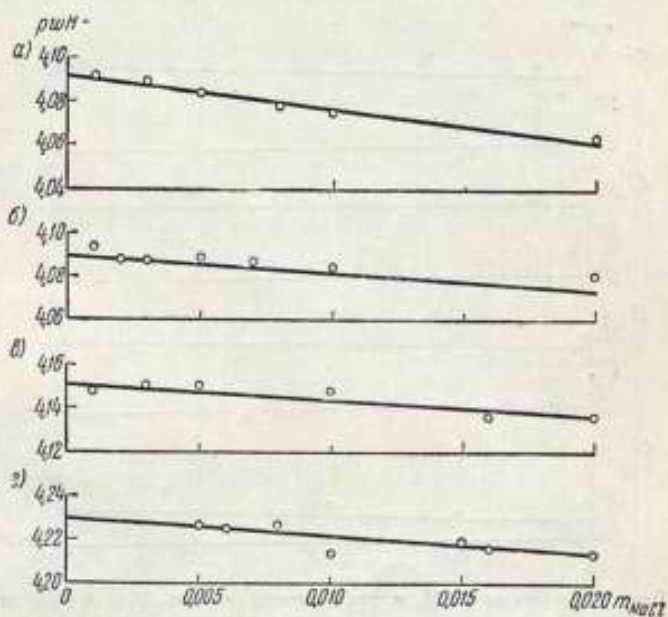


Рис. 4. Значения рН в зависимости от m_{NaCl} в 0,05 m растворе кислого фталевокислого калия (серия 4-я):

а — при 0° С; б — при 25° С; в — при 50° С; г — при 75° С.

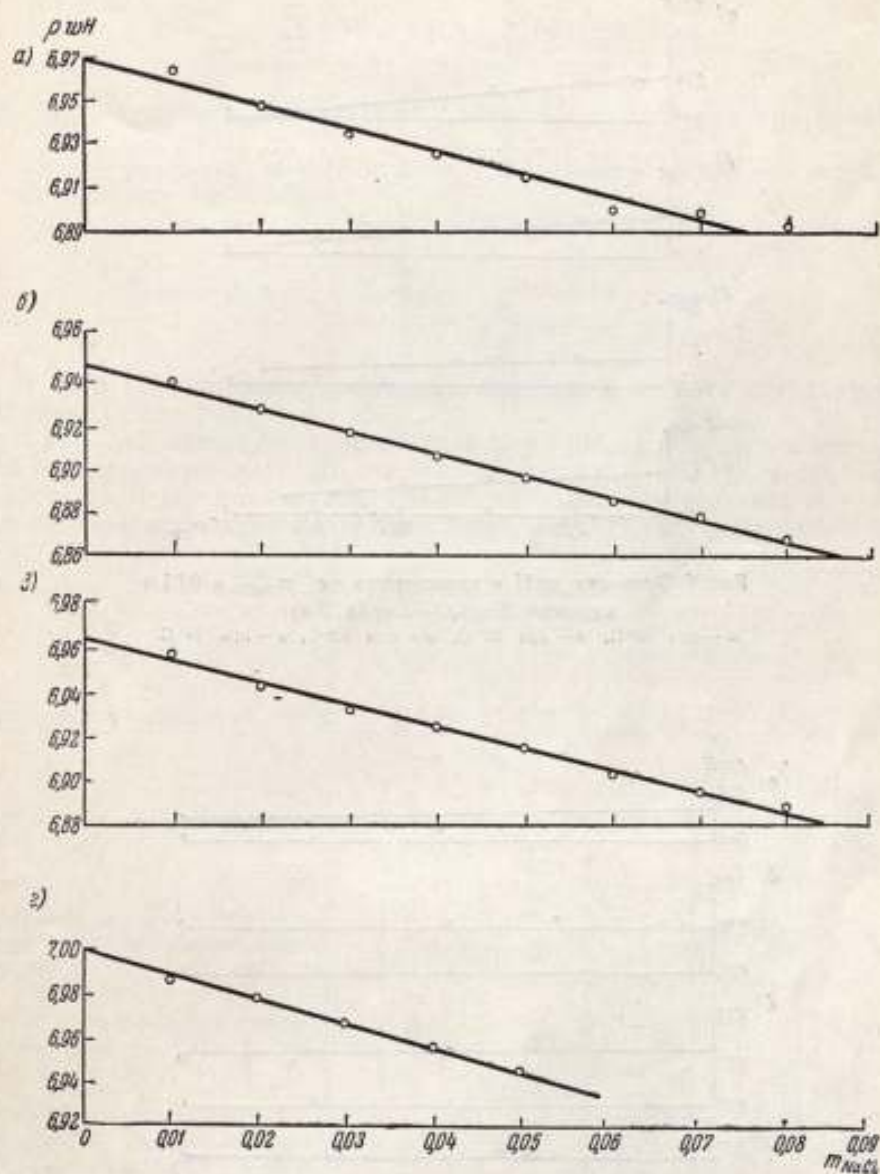


Рис. 5. Значения рН в зависимости от m_{NaCl} в фосфатной смеси $0,025 m$ $KH_2PO_4 + 0,025 m Na_2HPO_4$ (серия 2-я):
 а — при 25° С; б — при 50° С; в — при 75° С; г — при 90° С.

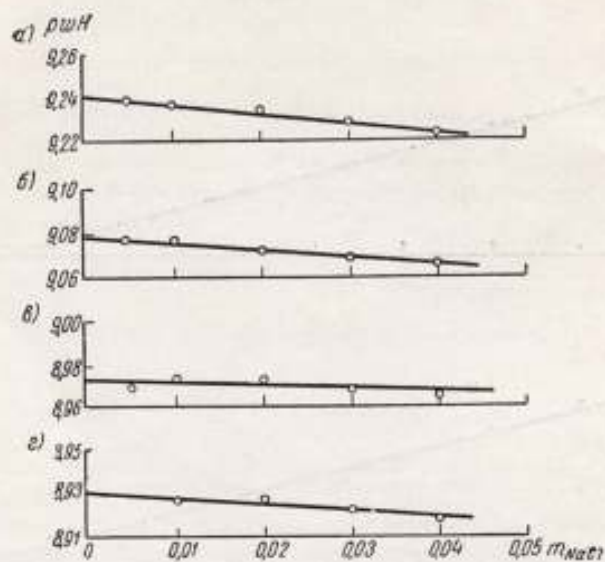


Рис. 6. Значения рН в зависимости от m_{NaCl} в 0,01M растворе $Na_2B_4O_7$ (серия 2-я):
 а — при 25° С; б — при 50° С; в — при 75° С; г — при 90° С.

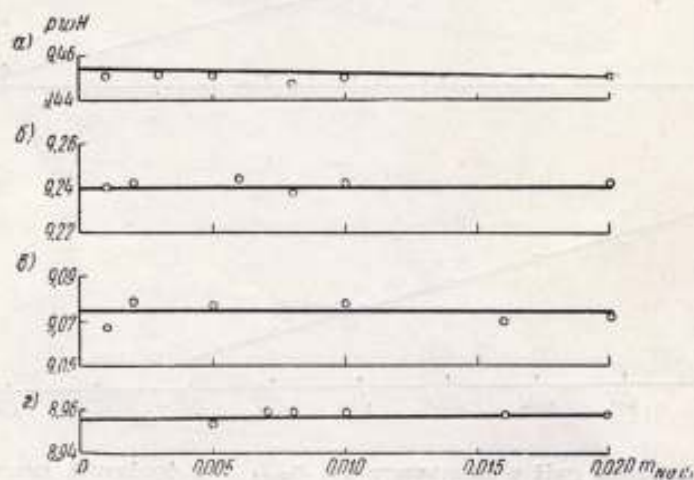


Рис. 7. Значения рН в зависимости от m_{NaCl} в 0,01M растворе $Na_2B_4O_7$ (серия 4-я):
 а — при 5° С; б — при 25° С; в — при 50° С; г — при 75° С.

Дисперсия, характеризующая рассеяние экспериментально полученных значений рН относительно прямой при общем числе наблюдений $N = \sum_{i=1}^n k_i$ определяется выражением

$$S_0^2 = \frac{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^{k_i} (y_{ij} - y_i)^2 + \sum_{i=1}^n k_i (y_i - y_b)^2}{N - 2}$$

где y_{ij} — ордината, вычисленная для каждого элемента при измерении рН;

y_b — ордината, вычисленная по найденному уравнению прямой.
Стандартное отклонение

$$S_y(x=0) = S_a = S_0 \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n k_i x_i^2}{N \sum_{i=1}^n k_i x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n k_i x_i\right)^2}}$$

В табл. 11 помещены найденные значения рН_c пяти стандартных буферных растворов.

В табл. 12 приведено сравнение величины рН_c, найденных в настоящей работе и установленных для этих же растворов НБЭ [6, 8, 20]. Сделанное сравнение показывает, что полученные нами результаты практически тождественны стандартным значениям рН, установленным НБЭ.

Таблица 11

Буферный раствор	t° C	рН _c			
		Серия измерений			
		1	2	3	4
0,05 м тетраоксалат калия	5	—	—	—	1,67
	25	—	—	—	1,68
	50	—	—	—	1,71
	75	—	—	—	1,74
	95	—	—	—	1,81
Насыщенный при 25° C раствор кислого виннокислого калия	25	—	—	3,56	—
	50	—	—	3,55	—
	75,3	—	—	3,60	—
	90,7	—	—	3,64	—
0,05 м кислый фталевокислый калий	5	—	—	—	4,01
	25	—	—	—	4,01
	50	—	—	—	4,05
	75	—	—	—	4,14
0,025 м однозамещенный фосфат калия + 0,025 м двузамещенный фосфат натрия	25	6,88	6,86	—	—
	50	—	6,83	—	—
	75	—	6,85	—	—
	90	—	6,88	—	—
0,01 м тетраборнокислый натрий (бура)	5	—	—	—	9,39
	25	9,18	9,18	—	9,18
	50	—	9,02	—	9,01
	75	—	8,91	—	8,89
	90	—	8,86	—	—
95	—	—	—	8,83	

Таблица 12

° С	Источник	рН _c				
		0,05 м раствор тетраоксалата калия	Насыщенный при 25° С раствор кислото-винно-кислого калия	0,05 м раствор бифталата калия	0,025 м однозамещенный фосфат калия + 0,025 м двузамещенный фосфат натрия	0,01 м раствор тетраборнокислого натрия
5	НБЭ	1,67	—	4,01	—	9,39
	Авторы	1,67	—	4,01	—	9,39
25	НБЭ	1,68	3,56	4,01	6,86	9,18
	Авторы	1,68	3,56	4,01	6,86	9,18
50	НБЭ	1,71	3,55	4,06	6,83	9,01
	Авторы	1,71	3,55	4,05	6,83	9,01
75	НБЭ	1,76	3,60	4,14	6,85	8,90
	Авторы	1,74	3,60	4,14	6,85	8,90*
90	НБЭ	—	3,64	—	6,86	8,85
	Авторы	—	3,64	—	6,87	8,86
95	НБЭ	1,81	—	—	—	8,83
	Авторы	1,81	—	—	—	8,83

* Среднее из двух серий.

Таблица 13

° С	0,05 м раствора тетраоксалата калия	Насыщенный при 25° С раствор кислото-винно-кислого калия	0,05 м раствор кислото-фталово-кислого калия	0,025 м однозамещенный фосфат калия + 0,025 м двузамещенный фосфат натрия	0,01 м раствор тетраборнокислого натрия
0	1,67	—	4,01	6,98	9,46
5	67	—	01	95	9,39
10	67	—	00	92	9,33
15	67	—	00	90	9,27
20	68	—	00	88	9,22
25	68	3,56	01	86	9,18
30	69	55	01	84	9,14
35	69	55	02	84	9,10
40	70	54	03	84	9,07
45	70	55	04	83	9,04
50	71	55	05	83	9,01
55	72	56	08	84	8,99
60	73	57	10	84	8,96
65	74	58	11	84	8,94
70	75	59	12	85	8,92
75	76	60	14	85	8,90
80	77	61	16	86	8,88
85	79	62	18	87	8,86
90	80	64	20	88	8,85
95	81	65	22	89	8,83

В табл. 13 приведена сводка значений рН_e перечисленных буферных растворов в пределах 0—95°С через каждые 5°С с погрешностью ±0,01 ед. рН. Эти значения, установленные НБЭ и воспроизведенные в настоящей работе при некоторых из указанных температур (5°, 25°, 50°, 75°, 90°, 95°С), рекомендуются для стандартизации шкалы рН.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bower V. E., Bates R. G., Smith E. R., *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, v. 51, 1953, p. 189.
2. Bates R. G., Bower V. E., Miller R. G., Smith E. R., *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, v. 47, 1951, p. 433.
3. Hamer W. J., Pinching G. D., Acree S. F., *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, v. 36, 1946, p. 47.
4. Bates R. G., Acree S. F., *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, v. 34, 1945, p. 373.
5. Manov G. G., DeLollis N. J., Lindvall P. W., Acree S. F., *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, v. 36, 1946, p. 543.
6. Bates R. G., *Electrometric pH Determinations*, New York, 1954.
7. Bates R. G., Bower V. E., Smith E. R., *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, v. 56, 1956, p. 305.
8. Bower V. E., Bates R. G., *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, v. 59, 1957, p. 261.
9. Bates R. G., Pinching G. D., Smith E. R., *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, v. 45, 1950, p. 48.
10. Кольцов И. М., Стенгер В. А., *Объемный анализ*, т. II, М.—Л., 1952, стр. 117.
11. Manov G. G., DeLollis N. J., Acree S. F., *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, v. 33, 1944, p. 287.
12. Pinching G. D., Bates R. G., *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, v. 37, 1946, p. 311.
13. Hamer W. J., Acree S. F., *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, v. 32, 1944, p. 215.
14. Clark W. M., Lubs H. A., *Journal of Biological Chemistry*, v. 25, 1916, p. 479.
15. MacInnes D. I., Belcher D., Shedlovsky T., *Journal of the American Chemical Society*, v. 60, 1938, p. 1094.
16. Hitchcock D. I., Taylor A. C., *Journal of the American Chemical Society*, v. 59, 1937, p. 1812.
17. Hitchcock D. I., Taylor A. C., *Journal of the American Chemical Society*, v. 60, 1938, p. 2710.
18. Hamer W. J., Acree S. F., *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, v. 23, 1939, p. 647.
19. Bates R. G., *Chemical Reviews*, v. 42, 1948, p. 1.
20. Bates R. G., *The analyst*, v. 77, 1952, p. 653.
21. Bates R. G., Guggenheim E. A., *Pure and Applied Chemistry*, v. 1, 1960, p. 163.
22. Bower V. E., Рабов М., Bates R. G., *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, v. 65, 1961, p. 267.
23. Душин Барковский И. В., Смирнов Н. В., *Теория вероятностей и математическая статистика в технике*, М., 1955, стр. 407.

Т. И. СОРОКОУМОВА, Н. А. ЧЕСНОКОВ

ВНИИМ

КАЛИБРОВОЧНЫЕ ЖИДКОСТИ И ПОВЕРКА ВИСКОЗИМЕТРОВ С ДИАМЕТРАМИ КАПИЛЛЯРОВ СВЫШЕ 2 мм

В статье приведены калибровочные жидкости (минеральные масла и растворы канифоли в касторовом масле), по которым можно поверять образцовые и рабочие вискозиметры с диаметрами капилляров 2,5-4 мм и вискозиметр Гепплера. Приведены экспериментальные данные по вязкости и плотности растворов канифоли при различном содержании ее в касторовом масле.

С 1960 г. значительно возросло потребление вискозиметров с диаметрами капилляров 2,5-4 мм, вследствие чего возник вопрос о подборе калибровочных жидкостей для их поверки (определения постоянных).

Еще в 1945 г. Н. А. Чесноковым [1] для определения постоянных самых малых шариков V и VI прецизионного вискозиметра Гепплера и вискозиметров Оствальда с диаметрами капилляров 3 и 3,5 мм был применен 8%-ный раствор канифоли в авиационном масле МК-22 и паратон (20-30%-ные растворы эсканола в минеральном масле). В упомянутой работе они обозначены как жидкости Г и Д. Динамическая вязкость их соответственно равна $2,543 \text{ н} \cdot \text{сек}/\text{м}^2$ (25,43 пз) и $29,54 \text{ н} \cdot \text{сек}/\text{м}^2$ (295,4 пз), плотность — 913,8 и 883,0 $\text{кг}/\text{м}^3$. Увеличение содержания канифоли в растворе канифоли в авиационном масле МК-22 повышает вязкость раствора. Так например, при содержании 1 кг канифоли в 5 кг авиационного масла была получена вязкость раствора в $5,01 \text{ н} \cdot \text{сек}/\text{м}^2$. С увеличением процента содержания канифоли, однако, возникает опасность выпадения канифоли из раствора, поэтому более надежно вместо минеральных масел пользоваться невысыхающими растительными маслами. А. Ф. Добрянский с сотрудниками [2] для калибрования торсионного вискозиметра при различных грузах пользовались 40%-ным раствором канифоли в касторовом масле. В дальнейшем в научной и поверочной работах в качестве наиболее вязких жидкостей во ВНИИМ применяли растворы с различным содержанием канифоли в касторовом масле. Эти же растворы нами рекомендованы и контрольной лаборатории стекольного завода «Дружная горка» для определения постоянных вискозиметров с широкими диаметрами капилляров, выпускаемых заводом.

Рассмотрим, какие жидкости можно применять для определения постоянных образцовых и рабочих вискозиметров при различных диамет-

рах капилляров. Применение той или иной жидкости зависит от типа приборов и их постоянных.

Для образцовых капиллярных вискозиметров 2-го разряда в табл. 1 приведены теоретические постоянные C_T при разных номинальных раз-

Таблица 1

d, мм	$C_T \cdot 10^{10}$ м ² /сек ²	Количество приборов	$C_0 \cdot 10^6$ м ² /сек ²			$\nu \cdot 10^6$ м ² /сек ²		
			от	до	среднее	от	до	среднее
2,50	2,28	10	2,24	2,68	2,38	448	536	476
2,75	3,33	6	3,07	3,36	3,21	614	672	642
3,00	4,72	10	3,96	5,77	4,54	792	1154	908
3,50	8,75	7	7,64	8,59	8,06	1528	1718	1612
4,0	14,93	13	11,60	14,10	12,94	2320	2820	2588

* 1 м²/сек² = 10⁶ сст/сек.
** 1 м²/сек = 10⁶ сТ = 10⁶ сст.

мерах диаметров капилляров d , экспериментальные постоянные C_0 и вычисленные значения кинематической вязкости ν жидкостей при крайних значениях постоянных из расчета минимального времени истечения жидкости в 200 сек. В табл. 2 — те же данные, но для рабочих капиллярных вискозиметров системы Пинкевича при минимальном времени

Таблица 2

d, мм	C · 10 ⁶ по ТУ м ² /сек ²		Количество приборов	$C_0 \cdot 10^6$ м ² /сек ²			$\nu \cdot 10^6$ м ² /сек (для C по ТУ)	
	от	до		от	до	среднее	от	до
2,5	2,1	3,5	6	2,29	2,84	2,54	315	525
3,0	4,0	6,5	8	4,58	5,65	5,04	600	975
3,5	7,0	12,5	6	8,84	12,22	10,71	1050	1875
4,0	13,0	22,0	7	13,03	19,15	15,84	1950	3300

истечения рабочего объема жидкости (по ГОСТ 33—53 150 сек), причем обозначение C по ТУ означает, что постоянные приборов приведены по техническим условиям завода «Дружная горка». Необходимо указать на большой разброс в значениях постоянных для образцовых приборов с диаметрами капилляров 3 мм. Это произошло от недостаточно тщательного отбора капилляров по их диаметру на этом заводе, так как объем шарика в образцовых приборах при изготовлении всегда измеряется, однако, он, хотя и незначительно, но отличается от нормы. По той же причине получены преуменьшенные постоянные по сравнению с теоретическими у образцовых приборов с диаметрами капилляров 3,5 ÷ 4 мм.

По Инструкции 265—54 [3] постоянные капиллярных вискозиметров определяют по двум жидкостям, причем вязкость второй жидкости должна быть не менее чем в полтора раза больше первой.

Из данных табл. 1 и 2 следует, что вискозиметры с диаметрами капилляров 2,5 и 3 мм могут быть поверены по приведенным в табл. 3 нефтяным маслам или их смесями, так как для определения постоянных потребуются жидкости с вязкостью до $2000 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{сек}$. Первое определение постоянных в приборах с диаметрами капилляров 3,5 мм также может быть выполнено по этим же маслам. Для получения второго значения постоянной необходимо применить более вязкие жидкости, чем указанные масла.

В качестве второй жидкости нами использованы растворы капи-фоли в касторовом масле. Не исключена возможность применения для этой цели высоковязких смазочных масел (в частности синтетических, ассортимент которых за последнее время значительно расширен).

Вязкость и плотность масел при 20°C , применяемых во ВНИИМ за последние десять лет, сведены в табл. 3.

Таблица 3

Наименование масла	№ ГОСТ	Количество образцов	$\nu \cdot 10^6 \text{ м}^2/\text{сек}$			$\rho \text{ кг/м}^3$		
			от	до	среднее	от	до	среднее
Трансформаторное . . .	982—53	6	26,55	30,74	28,7	882,8	887,4	884,2
Индустриальное 50 (машинное СУ)	1707—51	5	226,9	290,5	269,5	—	—	904,2
Цилиндровое 11 (цилиндровое 2)	1841—51	1	—	—	848,2	—	—	—
Авиационное МС-14 . . .	1013—49	2	634	671	652	—	—	891,5
Авиационное МС-20 . . .	1013—49	8	1050	1242	1149	889,1	894,9	892,3
Авиационное МК-22 . . .	1013—49	6	1430	1537	1474	900,9	903,3	902,1
Прокатное П-28 (Брайтсток)	6480—53	1	—	—	1944	—	—	904,7
Касторовое медицинское	ОСТ 220	3	981	1061	1034	960,4	962,4	961,4

Так как не всегда одно какое-либо масло по величине вязкости подходит для определения постоянной прибора, применяют смеси, изготовленные из двух масел. Задаваясь определенной вязкостью смеси масел и зная вязкость отдельных масел, можно рассчитать по таблице А. Ф. Добрянского и В. Н. Кучинского [4] или по номограмме [5], какое количество того и другого масла нужно взять, чтобы получить смесь масел с требуемой вязкостью. После изготовления смеси масел, а также всех калибровочных жидкостей вязкость их в зависимости от назначения измеряют на образцовых приборах 1-го или 2-го разрядов.

Обычно для проверки вискозиметров применяют жидкости с круглыми номинальными значениями вязкости, например: $5 \cdot 10^{-6}$, $10 \cdot 10^{-6}$, $50 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{сек}$ и т. д. Для вискозиметров системы Пинкевича с диаметрами капилляров от 2 до 4 мм можно предложить жидкости с номинальными значениями вязкости, например: $350 \cdot 10^{-6}$, $600 \cdot 10^{-6}$, $1000 \cdot 10^{-6}$, $1500 \cdot 10^{-6}$, $2000 \cdot 10^{-6}$, $3000 \cdot 10^{-6}$, $3500 \cdot 10^{-6}$ и $5500 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{сек}$. Тогда для проверки вискозиметров с диаметром капилляров 4 мм можно применить для прибора с минимальным значением постоянной ($13 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{сек}^2$) жидкости с вязкостью $2000 \cdot 10^{-6}$ и $3000 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{сек}$, а с максимальным ($22 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{сек}^2$) — $3500 \cdot 10^{-6}$ и $5500 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{сек}$. Во вновь изготовленных вискозиметрах значение постоянной еще неизвестно и вначале следует определить ее по более вязкой жидкости, тогда для вискозиметров с минимальными значениями постоянных она

явится второй жидкостью, а прибор с максимальными постоянными — первой. Этим способом можно сократить время подбора калибровочных жидкостей при поверке вискозиметров.

Для определения постоянных вискозиметров с диаметрами капилляров 3,5 и 4 мм нами применены, как уже было указано выше, растворы канифоли в касторовом (рициновом) медицинском масле. Для изготовления растворов взяты канифоль сосновая высшего сорта (ГОСТ 797—55) с температурой размягчения 68°С и касторовое медицинское масло с вязкостью при 20°С $981,1 \cdot 10^{-6}$ м²/сек и плотностью 962,1 г/см³. Изготовление растворов требует некоторого навыка. Канифоль растирают в ступке. Касторовое масло нагревают до 100—110°С и к нему при помешивании прибавляют небольшими порциями канифоль; последующую порцию канифоли добавляют после полного растворения предыдущей. Изготовленные растворы прогревают при 140—150°С и фильтруют в горячем состоянии. Необходимо следить за тем, чтобы в фильтрованные растворы не попали из воздуха «кристаллики» канифоли и твердые посторонние частицы, так как они могут явиться центрами кристаллизации. Растворы канифоли в касторовом масле довольно постоянны при малых и средних концентрациях (через два месяца при содержании канифоли в растворе 15% вязкость практически не изменилась, при концентрации 32,5% вязкость понизилась на 0,25%), но при высоких концентрациях для надежности следует ставить одновременные опыты по измерению вязкости на образцовых приборах и определению постоянных — на рабочих.

Таблица 4

Содержание, % (весовых)		Кинематическая вязкость $\times 10^6$, м ² /сек	Плотность, кг/м ³
касторовое масло	канифоль		
100	0	981	962,1
90	10	1580	973,8
85	15	2250	980,6
80	20	3000	986,8
75	25	3980	991,7
70	30	5660	998,1
65	35	8490	1003,0
60	40	16200	1011,0
50	50	56600	1026,0

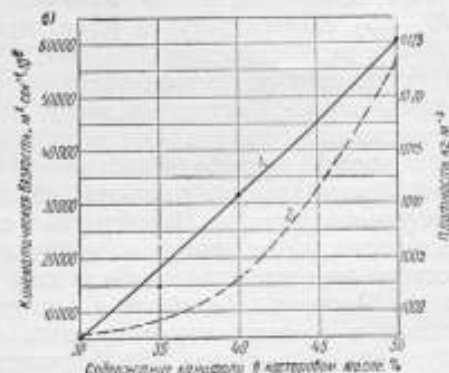
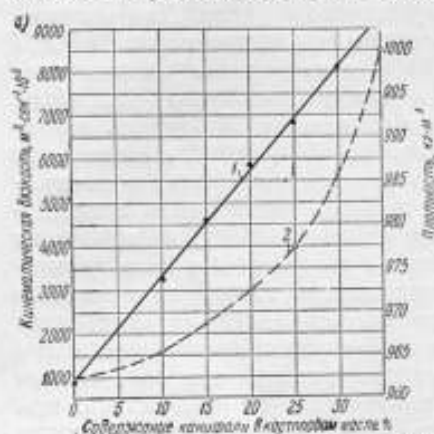
В табл. 4 приведены значения вязкостей и плотностей этих растворов при 20°С и различном содержании канифоли и касторового масла. Вязкость измерена на образцовых приборах, плотность определена пикнометрическим методом. Вязкость измерена со средней квадратичной погрешностью, не превышающей 0,03%.

На основании экспериментальных данных составлены диаграммы (см. рисунки а) и б)), позволяющие легко определить, какое количество канифоли и касторового масла нужно взять, чтобы получить раствор с требуемой вязкостью, а также найти соответствующую этому раствору плотность.

После изготовления раствора необходимо измерить вязкость на образцовых приборах, так как канифоль и касторовое масло не отли-

чаются постоянством и различные партии их могут отличаться между собой по физико-химическим свойствам.

В качестве примера проверки вискозиметров в табл. 5 приведено определение постоянного образцового прибора 2-го разряда и рабочего вискозиметра с диаметрами капилляров 4 мм. Вязкость жидкости изме-



Плотность 1 и вязкость 2 при 20° С растворов канифоли в касторовом масле при содержании канифоли:

а) 0—35% (весовых); б) 30—50% (весовых).

рена на образцовом вискозиметре 1-го разряда. В этой таблице $\Delta\tau$ означает расхождение между минимальным и максимальным временем истечения жидкости, ΔC — расхождение между постоянными, определенными по двум жидкостям.

Таблица 5

Наименование прибора	d , мм	$\nu \cdot 10^4$, $\text{м}^2/\text{сек}$	τ , сек	$\Delta\tau$, %	$C \cdot 10^6$, $\text{м}^2/\text{сек}^2$	$C_{\text{ст}} \cdot 10^6$, $\text{м}^2/\text{сек}^2$	ΔC , %
Образцовый вискозиметр 2-го разряда	4,0	{ 3004,1 4586,9	{ 248,62 379,48	{ 0,15 0,11	{ 12,083 12,087	12,08	0,033
Рабочий вискозиметр системы Пинкевича	4,0	{ 3004,1 4586,9	{ 163,05 248,53	{ 0,18 0,15	{ 18,424 18,456	18,34	0,180

Растворы канифоли в касторовом масле могут быть использованы для проверки вискозиметров Гепплера. Так, для определения постоянной самого малого шарика с диаметром, массой и плотностью соответственно около 1 см, 4,1 г и 7780 $\text{кг}/\text{м}^3$ необходимо для получения времени падения шарика около 50 сек применить жидкость в 13,5 $\text{н} \cdot \text{сек}/\text{м}^2$. Вторую жидкость следует взять с вязкостью в 20 $\text{н} \cdot \text{сек}/\text{м}^2$. Вязкость этих жидкостей измеряют на образцовых приборах 2-го разряда, но можно измерить и на предыдущем шарике вискозиметра Гепплера. Эти же растворы могут быть применены и для вискозиметров ротационного типа.

Очистка приборов от растворов канифоли в касторовом масле происходит легко, так как канифоль легко растворяется в щелочах, в метиловом, этиловом и амиловом спиртах, серном эфире, бензоле, ацетоне,

хлороформе, сероуглероде, скипидаре, маслах и почти нацело — в петролейном эфире. Почти во всех перечисленных растворителях растворяется и касторовое масло, но только лишь отчасти растворяется оно в петролейном эфире.

ЛИТЕРАТУРА

1. Чесноков Н. А., Точность измерения вязкости на вискозиметре с эксцентрическим падением шарика, Труды ВНИИМ, вып. 19(79), 1952, стр. 68.
2. Добрянский А. Ф., Сиверцев А. П. и Фридман И. Я., Определение вязкости масел при низких температурах. Совещание по вязкости жидкостей и коллоидных растворов, ч. I, Изд. АН СССР, 1941, стр. 173.
3. Инструкция 265—54 Комитета стандартов, мер и измерительных приборов по проверке рабочих капиллярных вискозиметров, М., 1959.
4. Добрянский А. Ф. и Кучинский В. Н., Определение кинематической вязкости смесей масел, Труды ВНИИМ, вып. 5(60), 1947, стр. 46.
5. Рыбак Б. М., Анализ нефти и нефтепродуктов, ч. I, Гостоптехиздат, 1948, стр. 274.

Поступила в редакцию
3/VIII 1961 г.

Г. А. МАЛЯРОВ, Т. И. СОРОКОУМОВА,
Л. П. СТЕПАНОВ, И. А. СТУЛЬГИНСКАЯ
ВНИИМ

ИССЛЕДОВАНИЕ КАЛИБРОВОЧНЫХ ЖИДКОСТЕЙ ДЛЯ ПОВЕРКИ ВИСКОЗИМЕТРОВ

В работе приведено исследование четырех групп жидкостей с целью выбора наилучших из них для поверки вискозиметров. Испытаны нефтепродукты и их смеси, нефтепродукты, загущенные опилолом и октолом, кремнийорганические соединения и загущенные синтетические масла. На основании результатов исследований даны рекомендации по выбору жидкостей и срокам их перереаттестации.

В последнее время в связи с увеличивающимся производством синтетических жидкостей значительно возрос спрос на капиллярные вискозиметры с большими диаметрами капилляров, предназначенными для измерения вязкости до $30\,000 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{сек}$ (30 000 сст). Во ВНИИМ разработан и утвержден в Комитете стандартов, мер и измерительных приборов новый ГОСТ 10028—62 на капиллярные вискозиметры. По этому стандарту вискозиметры четырех типов будут изготавливаться с постоянными до $30 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{сек}^2$ (30 сст/сек). Применяемые в настоящее время для поверки вискозиметров нефтепродукты [1—4] имеют верхний предел вязкости при $+20^\circ\text{C}$ около $2000 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{сек}$, требуются же жидкости на порядок более вязкие. Одной из задач этой работы явился выбор жидкостей с вязкостями $2000 \cdot 10^{-6} \div 20\,000 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{сек}$, пригодных для поверочных целей. Несколько ранее в лаборатории была проведена работа,* где представлены результаты исследования растворов канифоли в касторовом масле. Авторами же этой работы исследовались кремнийорганические соединения, загущенные нефтепродукты и загущенные синтетические масла.

Одновременно с исследованием вязких калибровочных жидкостей проведено изучение жидкостей для уже освоенных пределов измерений с целью возможных здесь улучшений и установления обоснованных сроков перепроверки калибровочных жидкостей.

Главным необходимым свойством калибровочных жидкостей является стабильность значения вязкости во времени, поэтому в исследованиях этому вопросу уделяется наибольшее внимание. Далее большое значение имеет температурный коэффициент изменения вязкости, величина которого обуславливает необходимую точность поддержания тем-

* См. статью настоящего сборника, стр. 80.

пературы опыта при поверке вискозиметров. Наконец, поверхностное натяжение жидкости необходимо знать при вычислении поправок к действующему давлению в вискозиметре

Объектами исследований являлись:

- а) нефтепродукты и их смеси;
- б) нефтепродукты, загущенные оппанолом или октолом;
- в) кремнийорганические жидкости;
- г) загущенные синтетические масла.

Ниже дается подробный перечень исследованных жидкостей, их описание или ссылка на соответствующий ГОСТ. Номер, который в этом разделе присвоен жидкости, сохранен тем же во всех таблицах.

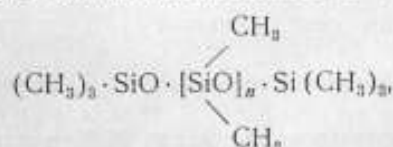
Смеси нефтепродуктов обозначены по номинальным значениям вязкости (при 20° С, $\text{м}^2/\text{сек}$), умноженным на 10^6 . Например, смесь с вязкостью $50 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{сек}$ (50 ссг) обозначена «Смесь 50». Состав смесей приводится в процентах от объема.

Жидкости, представляющие собой нефтепродукты, загущенные импортным оппанолом или отечественным октолом «600», изготовлены Всесоюзным научно-исследовательским институтом по переработке нефти и газа и получению искусственного жидкого топлива (ВНИИП). Октол «600» является остатком от разгонки товарного октола (продукт сополимеризации изобутана, бутана и амиленов), получаемого в нефтяной промышленности по ВТУ 25—56. Изготовитель присвоил этим жидкостям названия: «Образец № 1», «Образец № 2» и т. д. Номера этих жидкостей, присвоенные во ВНИИМ, 31—35.

Технология получения образцов жидкостей за № 31—35 заключалась в растворении загущающей присадки в масле при нагревании его до 80—90° С с последующей контактной очисткой полученного раствора отбеливающей землей (7%). Изготовление масел для получения образцов производилось путем смешения различных высокоочищенных масел до необходимой вязкости, в том числе масел трансформаторного, индустриального 50 и авиационного МК-22.

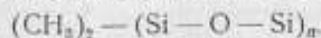
Испытанию были подвергнуты двенадцать полиметилсилоксановых жидкостей (№ 36—47) с вязкостью при 20° С (округленно) $12 \cdot 10^{-6} \div 30\,000 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{сек}$, а также две жидкости, представляющие собой линейные диметилполисилоксаны (№ 48 и 49).

Общая формула полиметилсилоксановых жидкостей следующая:



где n — от 8 до 300, молекулярный вес — $1187 + 17\,603$.

Линейные диметилполисилоксаны имеют формулу



В перечне указаны присвоенные во ВНИИМ кремнийорганическим жидкостям номера (36—49) и соответствующие обозначения изготовителя.

Образцы загущенных синтетических масел изготовлены Ленинградским опытным нефтемаслозаводом им. Шаумяна. Были изготовлены шесть образцов с вязкостью при 20° С от $\sim 1400 \cdot 10^{-6}$ до $9700 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{сек}$. Завод-изготовитель присвоил им марки ЛНМЗ «А», ЛНМЗ «Б», ЛНМЗ «В», ЛНМЗ «Г», ЛНМЗ «Д» и ЛНМЗ «Е». Основой этих

образцов являются синтетические масла, загущенные вязкостной присадкой — виниполом. Синтетические масла представляют собой эфиры, полученные путем этерификации жирных кислот многоатомными спиртами. Описание каждого образца дано ниже. Номера этих жидкостей, присвоенные во ВНИИМ, 50—55.

а) Нефтепродукты и их смеси

- № 1. Топливо ТС-1, ГОСТ 10227—62.
- № 2. Керосин осветительный, ГОСТ 4753—49.
- № 3. Керосин осветительный, ГОСТ 4753—49, из которого удалены погоны с температурой кипения меньше 100°С.
- № 4. Масло для высокоскоростных механизмов Л (велосит), ГОСТ 1840—51.
- № 5. Масло приборное (МВП), ГОСТ 1805—51.
- № 6. Масло трансформаторное, ГОСТ 982—56.
- № 7. Масло АМГ-10, ГОСТ 6794—53.
- № 8. Масло соляровое, ГОСТ 1666—51.
- № 9. Масло осевое 3, ГОСТ 610—48.
- № 10. Масло перетенное АУ, ГОСТ 1642—50.
- № 11. Масло промышленное 50 (машинное СУ), ГОСТ 1707—51.
- № 12. Масло дизельное МТ-16п, ГОСТ 6360—58.
- № 13. Авиационное масло МС-14, ГОСТ 1013—49.
- № 14. Авиационное масло МС-20, ГОСТ 1013—49.
- № 15. Авиационное масло МК-22, ГОСТ 1013—49.
- № 16. Масло для прокатных станов (П-28), ГОСТ 6480—53.
- № 17. Масло СО-110, селективной очистки из бакинской нефти, производства Грозненского нефтезавода.
- № 18. Смесь 2.5 — керосин осветительный 90% и трансформаторное масло 10%.
- № 19. Смесь 5 — керосин осветительный 60% и трансформаторное масло 40%.
- № 20. Смесь 10 — керосин осветительный 34% и трансформаторное масло 66%.
- № 21. Смесь 15 — керосин осветительный 22% и трансформаторное масло 78%.
- № 22. Смесь 20 — керосин осветительный 12% и трансформаторное масло 88%.
- № 23. Смесь 30 — трансформаторное масло 98% и авиационное масло МК-22 2%.
- № 24. Смесь 50 — трансформаторное масло 82% и авиационное масло МК-22 18%.
- № 25. Смесь 100 — трансформаторное масло 63% и авиационное масло МК-22 37%.
- № 26. Смесь 150 — трансформаторное масло 54% и авиационное масло МК-22 46%.
- № 27. Смесь 200 — трансформаторное масло 46% и авиационное масло МК-22 54%.
- № 28. Смесь 500 — трансформаторное масло 22% и авиационное масло МК-22 78%.
- № 29. Смесь 700 — трансформаторное масло 14% и авиационное масло МК-22 86%.
- № 30. Смесь 1000 — трансформаторное масло 6% и авиационное масло МК-22 94%.

б) Нефтепродукты, загущенные оппанолом или октолом

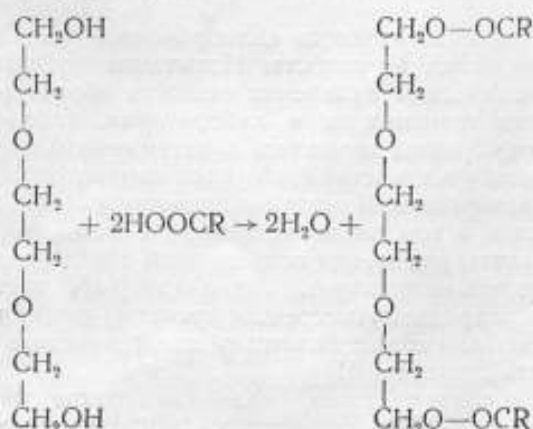
- № 31. Образец № 1 представляет собой хорошо очищенную нефтяную фракцию (280—340°С) с вязкостью около $4 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{сек}$ при 50°С, загущенную оппанолом Б-100 (4,1% оппанола).
- № 32. Образец № 2 состоит из минерального масла бакинских нефтей с вязкостью около $6 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{сек}$ при 50°С, загущенного 63% октола «600».
- № 33. Образец № 3 состоит из того же масла, что и образец № 2, загущенного 67% октола «600».
- № 34. Образец № 4 состоит из того же масла, что и предыдущие два образца, загущенного 80% октола «600».
- № 35. Образец № 5 составлен из минерального масла сернистых нефтей с вязкостью около $6 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{сек}$ при 50°С, загущенного 80% октола «600».

в) Кремнийорганические жидкости

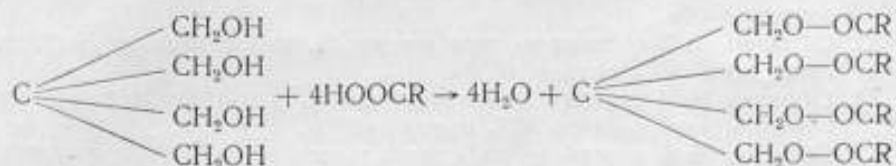
- № 36. Обозначение завода-изготовителя ПМС-2.
- № 37. Обозначение завода-изготовителя ПМС-6.
- № 38. Обозначение завода-изготовителя ПМС-10.
- № 39. Обозначение завода-изготовителя ПМС-100.
- № 40. Обозначение завода-изготовителя ПМС-150.
- № 41. Обозначение завода-изготовителя ПМС-400.
- № 42. Обозначение завода-изготовителя ПМС-1000.
- № 43. Обозначение завода-изготовителя ПМС-1400.
- № 44. Обозначение завода-изготовителя ПМС-5000.
- № 45. Обозначение завода-изготовителя ПМС-6800.
- № 46. Обозначение завода-изготовителя ПМС-10000.
- № 47. Обозначение завода-изготовителя ПМС-73000.
- № 48. Обозначение завода-изготовителя 1700.
- № 49. Обозначение завода-изготовителя ЛТИ-20000.

г) Загущенные синтетические масла

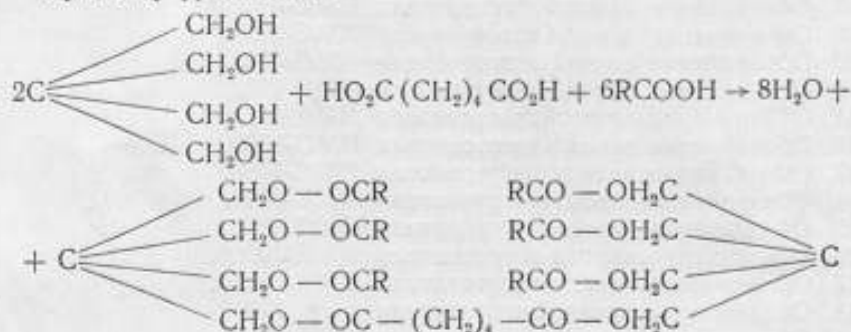
- № 50. Образец ЛНМЗ «А» состоит из 65% сложного эфира и 35% винилола. Эфир представляет собой продукт этерификации жирных кислот триэтиленгликолем. Этерификация протекает согласно следующему уравнению:



- № 51. Образец ЛНМЗ «Б» состоит из 61% эфира, входящего в состав образца ЛНМЗ «А», и 39% винипола.
 № 52. Образец ЛНМЗ «В» состоит из 68,5% эфира и 31,5% винипола. Эфир представляет собой продукт этерификации жирных кислот многоатомным спиртом — пентаэритритом. Этерификация протекает согласно следующему уравнению:



- № 53. Образец ЛНМЗ «Г» состоит из 65% эфира, входящего в состав образца ЛНМЗ «В», и 35% винипола.
 № 54. Образец ЛНМЗ «Д» состоит из 65% эфира и 35% винипола. Эфир здесь является продуктом этерификации адипиновой кислоты и жирных одноосновных кислот пентаэритритом по следующему уравнению:



- № 55. Образец ЛНМЗ «Е» состоит из 59,5% эфира, входящего в состав образца ЛНМЗ «В», и 40,5% винипола.
 Молекулярный вес винипола, входящего в состав образцов, колеблется от 20 000 до 25 000.

Испытание стабильности вязкости

Стабильность значения вязкости калибровочной жидкости во времени — одно из важнейших ее свойств. Испытание на стабильность заключалось в периодическом измерении вязкости образцов исследуемых жидкостей за время хранения их в лаборатории, которое составляло 318 + 937 дней. Все образцы хранились в затемненном шкафу.

За время хранения жидкостей было произведено от четырех до двенадцати измерений вязкости. Измерение вязкости каждой жидкости производилось на одном и том же вискозиметре с тем, чтобы исключить влияние на результаты измерения погрешности определения постоянной прибора. Применялись капиллярные вискозиметры с висязим уровнем (образцовые 2-го разряда). Измерение времени течения жидкости в вискозиметре производилось с помощью электрического секундомера, имеющего точность отсчета 0,01 сек.

Ряд жидкостей показал очень малое изменение вязкости — доли процента, причем никакой закономерности в изменении вязкости заме-

чено не было. Это, очевидно, является результатом случайных погрешностей измерения. Для выработки критерия, с которым можно подходить к оценке результатов наблюдений, в конце работы были проделаны опыты по определению случайных погрешностей, сопутствовавших нашим измерениям. Для этого с помощью трех вискозиметров из числа применявшихся в работе были десятикратно измерены вязкости масел трансформаторного, индустриального 50 и авиационного МК-22 на протяжении сравнительно короткого времени — двух недель. При каждом измерении, как и при всех исследованиях жидкостей, производили по десять наблюдений времени истечения жидкости в вискозиметре, и для вычисления вязкости принималось среднее время из десяти измерений. Можно полагать, что за указанный двухнедельный срок изменение вязкости этих жидкостей было ничтожным и, следовательно, различия в полученных данных объясняются случайными погрешностями. Результаты десятикратных измерений вязкости нефтяных масел представлены в табл. 1.

Таблица 1

Дата измерения, 1961 г.	Вязкость при 20° С, $\text{м}^2/\text{сек} \cdot 10^6$		
	масла трансформаторного	масла индустриального 50	авиационного масла МК-22
26/X	28,492	278,03	1202,6
27/X	28,508	278,51	1203,0
28/X	28,482	278,62	1204,4
30/X	28,506	278,28	1203,4
31/X	28,512	278,55	1204,3
1/XI	28,504	278,45	1204,4
2/XI	28,521	278,67	1203,9
3/XI	28,449	278,70	1203,6
4/XI	28,514	278,49	1203,3
9/XI	28,498	278,61	1203,5
Среднее	28,499	278,49	1203,6
Среднее квадратичное отклонение, % . . .	0,07	0,07	0,05
Размах наблюдений, %	0,25	0,24	0,15

Как видно из табл. 1, максимальная погрешность измерений, если полагать ее равной трем средним квадратичным отклонениям, составит округленно 0,2%, если полагать ее равной половине размаха, то ~ 0,1%.

По результатам измерений были построены графики зависимости вязкости жидкостей от времени хранения и, сообразуясь с указанными здесь точностями измерения вязкости, делали заключение о стабильности и изменчивости жидкости.

Результаты периодических измерений вязкости жидкостей, поставленных на длительное хранение, сведены в табл. 2 и 3.

Таблица 2

№ жидкостей	Краткое наименование жидкости	Капитальная вязкость, $\mu^2/\text{сек} \cdot 10^6$, и срок хранения, сутки*												Изменение вязкости за время хранения, %
		1,3736	1,3737	1,3737	1,3737	1,3736	1,3742	1,3764	1,3763	1,3730	1,3752	1,3749	1,3736	
1	Топливо ТС-1	0	16	59	88	118	150	186	217	248	280	300	339	0
3	Керосин осветительный	2,0170	2,0190	2,0191	2,0190	2,0193	2,0169	2,0160	2,0206	2,0211	2,0219	2,0212	2,0242	+0,36
6	Масло трансформаторное	28,31	28,29	28,32	28,32	28,34	28,34	28,34	28,34	28,32	28,34	28,31	28,38	+0,25
10	Масло веретенное АУ	46,57	46,58	46,56	46,58	46,55	46,58	46,60	46,63	46,58	46,57	46,61	—	+0,09
11	Масло индустриальное 50	277,8	277,8	277,4	277,7	277,5	277,4	277,2	277,1	277,8	277,6	277,3	277,6	-0,07
12	Масло МТ-16и	607,4	608,9	610,6	608,0	—	—	—	—	—	—	—	—	+0,10
13	Авиационное масло МС-14	634,0	636,5	637,8	636,1	—	—	—	—	—	—	—	—	+0,33
15	Авиационное масло МК-22	1489,6	1489,7	1489,8	1490,4	1490,3	1490,8	1488,9	1489,7	1491,7	1490,4	1490,1	—	+0,03

* В табл. 2 и 3 в числителе указана вязкость, в знаменателе — срок хранения.

№ индикаторов	Краткое наименование изделия	Климатическая влажность, % (сек-10 ⁴), в срок хранения, сут												Изменение влажности за время хранения, %	
		1947,9	1947,9	1947,9	1947,2	1947,4	1946,1	1948,5	1946,7	1946,1	1948,5	1946,7	1946,1		
16	Масло П-28	0	56	84	146	177	189	238	272	293	337	—	—	—	-0,02
18	Смесь 2,5	2,388	2,388	2,389	2,390	2,390	2,303	2,394	2,398	2,393	2,395	2,393	2,394	2,394	+0,25
19	" 5	5,288	5,292	5,298	5,303	5,316	5,321	5,350	5,353	5,384	—	—	—	—	+1,78
20	" 10	9,956	9,954	9,952	9,957	9,969	9,973	9,974	9,980	10,02	10,02	10,02	10,03	10,03	+0,74
22	" 20	20,905	20,905	20,922	20,913	20,943	20,936	20,930	20,940	20,950	20,952	20,921	20,921	20,921	+0,32
24	" 50	50,09	50,08	50,11	50,10	50,10	50,08	50,10	50,06	50,10	50,04	50,05	50,05	50,05	-0,08
25	" 100	106,85	106,84	106,74	106,80	106,66	106,84	106,77	106,69	106,74	106,84	106,72	106,72	106,67	-0,17
27	" 200	198,6	198,6	198,5	198,4	198,6	198,6	198,5	198,4	198,4	198,5	198,6	198,6	198,6	0
28	" 500	516,4	516,1	515,7	515,7	515,7	516,1	515,5	515,04	515,3	516,2	516,1	516,1	516,1	-0,06
30	" 1000	1012,5	1016,2	1015,9	1015,4	1015,8	1016,4	1015,8	1011,5	1012,1	1012,5	1015,6	1015,3	1015,3	+0,28

Таблица 3

№ жидкости	Краткое наименование жидкости	Кинематическая вязкость, $\text{м}^2/\text{сек} \cdot 10^5$, и срок хранения, сутки						Изменение вязкости за время хранения, %
		Нефтепродукты, загущенные оппанолом или октолом						
31	Образец № 1	1791	1787	1788	1786	1792	1771	-1,12
		0	144	267	375	434	543	
32	" № 2	3829	3843	3845	3845	3847	—	+0,47
		0	115	228	364	496	—	
33	" № 3	5019	5032	5033	5043	5048	—	+0,58
		0	108	238	371	490	—	
34	" № 4	17870	17870	17860	17870	17890	—	+0,11
		0	181	302	434	562	—	
35	" № 5	18710	18700	18780	18870	18930	—	+1,16
		0	79	152	207	360	—	
Кремнийорганические жидкости								
38	ПМС-10	12,74	12,74	12,75	12,74	—	—	0
		0	95	216	353	—	—	
40	ПМС-150	147,3	147,2	147,2	147,1	—	—	-0,14
		0	103	216	343	—	—	
41	ПМС-400	277,6	277,6	277,6	277,6	—	—	0
		0	103	232	342	—	—	
42	ПМС-1000	1130	1141	1140	1142	—	—	+1,05
		0	111	231	342	—	—	
43	ПМС-1400	441,8	449,1	453,3	459,9	464,9	467,0	+5,7
		0	192	252	367	527	638	
44	ПМС-5000	2514	2517	2519	2528	—	—	+0,56
		0	96	192	360	—	—	
45	ПМС-6800	6786	6757	6885	6918	6950	6961	+2,58
		0	149	252	367	512	632	
46	ПМС-10000	3449	3799	3784	3799	3810	3808	-3,58
		0	19	42	76	189	359	
47	ПМС-73000	29610	29700	29560	30190	—	—	+1,96
		0	79	192	332	—	—	
48	1700	1726	1721	1732	1734	1739	1736	+0,58
		0	384	605	676	797	937	
49	ЛТИ-20000	22730	23320	24480	24620	25160	25180	+10,8
		0	21	266	382	540	627	
Загущенные синтетические масла								
50	Образец ЛНМЗ «А»	1444	1393	1350	1323	1271	—	-12,0
		0	148	251	359	630	—	
51	" ЛНМЗ «Б»	1981	1922	1679	1569	1256	—	-36,6
		0	68	247	348	619	—	
52	" ЛНМЗ «В»	3876	3780	3753	3739	3726	—	-3,9
		0	97	151	275	547	—	
53	" ЛНМЗ «Г»	5892	5735	5591	5539	5482	—	-7,0
		0	148	220	359	630	—	
54	" ЛНМЗ «Д»	8299	8287	8097	7922	7625	—	-8,1
		0	41	177	275	547	—	
55	" ЛНМЗ «Е»	9733	9444	9493	9418	8855	—	-9,0
		0	18	146	270	543	—	

При рассмотрении данных табл. 2 можно сделать вывод, что стабильными являются жидкости за № 1, 3, 6, 10, 11, 15 и 16, т. е. топливо ТС-1, осветительный керосин, из которого удалены погонны с температурой кипения ниже 100°C , масла: трансформаторное, веретенное АУ, индустриальное 50, авиационное МК-22, масло для прокатных станков П-28, и жидкости за № 24, 25, 27 и 28, представляющие смеси масел. Вязкости этих смесей $50 \cdot 10^{-6} - 600 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{сек}$. Калибровочные жидкости с вязкостью $20 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{сек}$ и меньше, приготовляемые с керосином (жидкости за № 18, 19, 20 и 22), показали постепенное возрастание величины вязкости. Из этих жидкостей наибольшие изменения своих свойств проявила смесь 5 (№ 19). Средний прирост ее вязкости составляет 0,15% в месяц. Поскольку калибровочные жидкости, в состав которых входит керосин, в настоящее время широко применяются, необходимо вязкость таких жидкостей перепроверять не реже одного раза в двадцать дней, при этом изменение вязкости за указанный срок не превышает 0,1%.

Нефтепродукты, загущенные октолом (табл. 3), могут быть применены в вискозиметрии только при условии частой перепроверки. Крупным недостатком этих жидкостей, как показано ниже, является большой температурный коэффициент изменения вязкости.

Кремнийорганические жидкости полиметилсилоксанового класса стабильны по вязкости, если вязкость их не превосходит $1000 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{сек}$.

Наконец, жидкости, полученные на основе синтетических масел, оказались наилучшими. Изменение вязкости их за время наблюдений достигало 37%, или около 2% в месяц.

Температурный коэффициент вязкости

Определение постоянных рабочих капиллярных вискозиметров производят при температуре $+20^{\circ}\text{C}$. Весьма желательно для облегчения условий термостатирования применять такие калибровочные жидкости, которые имеют наименьшие изменения вязкости от температуры в точке 20°C . Для определения относительного температурного коэффициента были измерены вязкости исследуемых жидкостей при температурах 15, 18, 20, 22 и 25°C . По этим данным были вычислены температурные коэффициенты в соответствии с формулой

$$K = \frac{1}{\nu} \cdot \frac{d\nu}{dt} \cdot 100\%,$$

где K — относительный температурный коэффициент вязкости, % на 1°C ;

ν — вязкость жидкости, $\text{м}^2/\text{сек}$ при $+20^{\circ}\text{C}$;

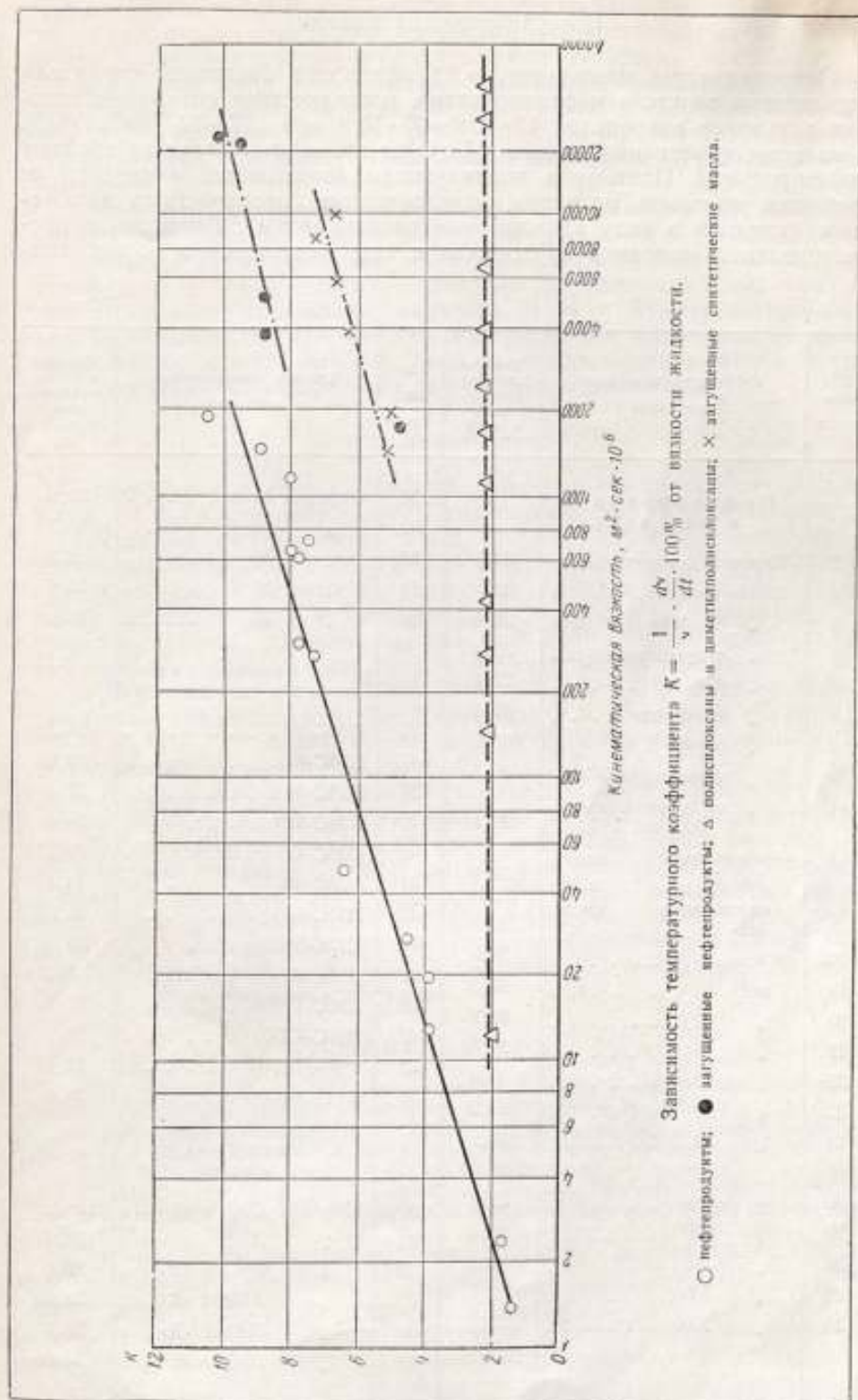
$\frac{d\nu}{dt}$ — производная вязкости по температуре в точке 20°C .

Результаты измерений представлены в табл. 4 и графически на рисунке. Из графика видно, что из высоковязких продуктов наименьшим температурным коэффициентом обладают кремнийорганические жидкости — полисилоксаны и диметилполисилоксаны. Температурный коэффициент их не зависит от вязкости жидкости и равен 2,1% на градус изменения температуры.

Температурный коэффициент вязкости нефтепродуктов растет с увеличением вязкости, причем приблизительно линейно с логарифмом от значения вязкости.

Таблица 4

№ жидкости	Краткое название жидкости	Вязкость, $\text{м}^2/\text{сек} \cdot 10^4$, при температуре °С					Кл. по 1° С
		15	18	20	22	25	
Нефтепродукты							
1	Топливо ТС-1	—	1,402	1,376	1,323	1,268	1,4
2	Керосин осветительный	2,57	2,40	2,32	2,24	2,13	1,7
Масло:							
4	велосит	15,8	14,2	13,1	12,2	11,0	3,8
5	МВП	25,6	22,4	20,3	18,9	16,6	3,8
6	трансформаторное	34,9	30,0	27,4	25,1	21,7	4,5
10	веретенное АУ	62,5	52,3	46,8	40,4	35,9	6,3
11	индустриальное 50	449	345	302	263	213	7,6
12	МТ-16л	904	709	607	521	419	7,7
13	авиационное МС-14	950	741	634	542	458	7,8
14	авиационное МС-20	1 870	1 360	1 160	995	795	7,9
15	авиационное МК-22	2 340	1 780	1 490	1 260	986	8,7
16	П-28	—	2 350	1 940	1 550	1 210	10,3
17	СО-110	1 041	815	701	609	487	7,3
Нефтепродукты, загущенные опилками или октолом							
31	Образец № 1	2 268	1 974	1 791	1 664	1 453	4,6
32	" № 2	—	4 560	3 829	3 256	2 554	8,5
33	" № 3	—	5 980	5 020	4 240	3 320	8,6
34	" № 4	28 680	21 490	17 800	14 880	11 410	9,3
35	" № 5	30 270	23 000	18 710	15 390	11 930	9,9
	Октол «600»	298 500	217 200	175 400	144 500	107 200	10,4
Кремнийорганические жидкости							
38	ПМС-10	14,02	13,23	12,74	12,27	11,61	1,89
40	ПМС-150	163,76	153,4	147,3	141,3	133,1	2,05
41	ПМС-400	309,8	290,1	277,6	266,1	249,7	2,07
42	ПМС-1000	1 256	1 177	1 130	1 083	1 020	2,08
43	ПМС-1400	494,6	462,3	441,8	425,0	402,1	2,11
44	ПМС-5000	2 796	2 620	2 514	2 410	2 267	2,09
45	ПМС-6800	7 540	7 080	6 790	6 540	6 270	1,99
46	ПМС-10000	4 390	4 110	3 950	3 780	3 560	2,09
47	ПМС-73000	33 020	30 920	29 620	28 410	26 710	2,12
48	1700	1 912	1 793	1 721	1 652	1 556	2,04
49	ЛТИ-20000	25 310	23 730	22 730	21 840	20 560	2,08
Загущенные синтетические масла ЛНМЗ							
50	Образец «А»	1 851	1 590	1 442	1 304	1 129	4,9
51	" «Б»	2 527	2 157	1 981	1 770	1 541	4,9
52	" «В»	5 350	4 350	3 880	3 400	2 950	6,1
53	" «Г»	8 160	6 690	5 890	5 180	4 320	6,4
54	" «Д»	11 750	9 460	8 300	7 140	5 920	7,0
55	" «Е»	13 620	11 060	9 730	8 520	7 060	6,5



Поверхностное натяжение

Основная масса вискозиметров применяется в настоящее время для определения вязкости нефтепродуктов, поверхностное натяжение которых варьирует в пределах $17 \cdot 10^{-3} \div 33 \cdot 10^{-3}$ н/м ($17 \div 33$ дин/см) [5]. В качестве поверочных жидкостей также применяют главным образом нефтепродукты. Поэтому в подавляющем большинстве измерений не требуется учитывать поправки, обусловленные поверхностным натяжением (имеются в виду капиллярные вискозиметры). Вычисление рассматриваемой поправки трудоемкая и еще недостаточно разработан-

Таблица 5

№ жидкости	Краткое наименование жидкости	Поверхностное натяжение, н/м · 10 ³	№ жидкости	Краткое наименование жидкости	Поверхностное натяжение, н/м · 10 ³
	Нефтепродукты и их смеси		31	Образец № 1	32,9
2	Керосин осветительный	24,1	32	„ № 2	36,7
4	Масло велосит	28,8	33	„ № 3	38,2
5	„ приборное (МВП)	31,6	34	„ № 4	50,6
6	„ трансформаторное	30,4	35	„ № 5	53,6
7	„ АМГ-10	27,8		Кремнийорганические жидкости	
8	„ солярное	31,1	36	ПМС-2	25,5
9	„ осевое З	33,0	37	ПМС-6	22,6
10	„ веретенное АУ	31,3	38	ПМС-10	21,8
11	„ индустриальное 50	32,8	39	ПМС-100	26,4
14	Авиационное масло МС-20	34,7	40	ПМС-150	23,2
15	Авиационное масло МК-22	36,8	41	ПМС-400	24,4
16	Масло П-28	38,8	43	ПМС-1400	21,9
19	Смесь 5	27,3	44	ПМС-5000	30,2
20	„ 10	28,8	45	ПМС-6800	25,4
21	„ 15	29,8	46	ПМС-10000	31,4
22	„ 20	30,0	47	ПМС-73000	38,9
23	„ 30	30,2	48	1700	23,6
24	„ 50	31,2	49	ЛТИ-20000	28,8
25	„ 100	31,6		Синтетические масла	
26	„ 150	32,7	50	Образец ЛНМЗ «А»	31,1
27	„ 200	33,4	51	„ ЛНМЗ «Б»	31,9
28	„ 500	33,5	52	„ ЛНМЗ «В»	33,0
29	„ 700	39,7	53	„ ЛНМЗ «Г»	33,2
30	„ 1000	35,2	54	„ ЛНМЗ «Д»	33,4
			55	„ ЛНМЗ «Е»	33,0

ная операция, поэтому при выборе калибровочных жидкостей предпочтение необходимо отдать тем жидкостям, поверхностное натяжение которых близко к той же величине у нефтепродуктов.

Для определения поверхностного натяжения жидкостей был применен способ, при котором измеряется наибольшее давление в воздушном пузырьке, выдавливаемом через капилляр под поверхность жидкости. В деталях этот способ разработан Ребиндером и приведен в книге Рыбака [6].

Результаты измерений поверхностного натяжения 48 жидкостей приведены в табл. 5.

Все испытанные жидкости мало отличаются по поверхностному натяжению, и по этому свойству одинаково пригодны для поверочных целей. Исключение составляют жидкости № 34 и 35 — загущенные октолом нефтепродукты, для которых поверхностное натяжение несколько выше, $50 \cdot 10^{-3}$ н/м (50 дин/см). Здесь сказалось влияние октола, поверхностное натяжение которого по нашим измерениям равно $75,3 \cdot 10^{-3}$ н/м.

Заключение

Проведенные исследования позволяют сделать следующие рекомендации по выбору калибровочных жидкостей и срокам их перепроверки.

1. Для жидкости с вязкостью $2 \cdot 10^{-6} + 30 \cdot 10^{-6}$ м²/сек могут применяться смеси керосина с трансформаторным маслом. Срок перепроверки этих жидкостей — не реже одного раза в двадцать дней. В тех случаях, когда перепроверка в указанный срок невозможна (например, при транспортировке), должны применяться полиметилсилоксановые или диметилсилоксановые жидкости, хотя они и более дефицитные.

2. В диапазоне вязкостей $30 \cdot 10^{-6} + 2000 \cdot 10^{-6}$ м²/сек целесообразно применять нефтепродукты. Срок перепроверки жидкостей с вязкостью $30 \cdot 10^{-6} + 500 \cdot 10^{-6}$ м²/сек может быть установлен шесть месяцев, для более вязких — три месяца.

3. Калибровочные жидкости с вязкостью $2000 \cdot 10^{-6} + 20\,000 \cdot 10^{-6}$ м²/сек нужно выбирать из числа полиметилсилоксановых. Эти жидкости необходимо перепроверять в срок от одной недели до одного месяца, в зависимости от вязкости. Более короткий срок необходим для жидкостей с большой вязкостью. При отсутствии полиметилсилоксановых жидкостей могут быть применены нефтепродукты, загущенные октолом, со сроком перепроверки один месяц. Однако они имеют в 4–5 раз больший температурный коэффициент вязкости, и следовательно, требуют более строгого термостатирования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Инструкция 265—54 Комитета стандартов, мер и измерительных приборов по поверке рабочих капиллярных вискозиметров, Стандартгиз, М., 1957.
2. Методические указания № 157 Комитета стандартов, мер и измерительных приборов по поверке образцовых капиллярных вискозиметров, Стандартгиз, М., 1957.
3. УР 71/57, Viscosity Kinematic in CGS Units (Англия).
4. ASTM: D445—60, ASTM Standards on Petroleum Products and Lubricants, 1960.
5. Кивиллис С. С., Техника измерения плотности жидкостей и твердых тел, Стандартгиз, М., 1959.
6. Рыбак Б. М., Анализ нефти и нефтепродуктов, т. I, Азнефтеиздат, 1943.

Поступила в редакцию
3/III 1962 г.

И. А. СТУЛЬГИНСКАЯ, Н. А. ЧЕСНОКОВ
ВНИИМ

ВЯЗКОСТЬ ВОДЫ В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР от 0 до 60° С

В статье рассмотрен имеющийся в литературе материал по определению вязкости воды при разных температурах. На основании тщательного анализа этого материала составлена таблица наиболее вероятных значений вязкости воды в интервале температур от 0 до 60° С.

При измерении вязкости жидкостей и калибровании вискозиметров в качестве основного эталона применяют величину абсолютной (динамической) вязкости воды при 20° С. До 1/VI 1953 г. все страны принимали значение вязкости воды при 20° С, равное $1,005 \cdot 10^{-3} \text{ н} \cdot \text{сек}/\text{м}^2$ (1,005 спз). Эта величина представляет среднее значение из наблюдений многих исследователей различных стран. При обработке результатов погрешность измерения данной величины по указаниям разных авторов составляет от $\pm 0,3$ до $\pm 0,5\%$.

В связи с новыми исследованиями, проведенными на вискозиметре капиллярного типа Свинделлсом, Коэ и Годфреем [1] и опубликованными в 1952 г., многие страны (США, Англия, Франция, Япония и др.) в 1953 г. приняли найденную ими новую величину вязкости воды при 20° С, равную $1,002 \cdot 10^{-3} \text{ н} \cdot \text{сек}/\text{м}^2$ ($1,0019 \cdot 10^{-3} \pm 0,0003 \cdot 10^{-3} \text{ н} \cdot \text{сек}/\text{м}^2$ или $\pm 0,03\%$). В СССР пока пользуются старой величиной — $1,005 \cdot 10^{-3} \text{ н} \cdot \text{сек}/\text{м}^2$, так как работой Г. А. Малярова [2], выполненной также капиллярным методом, но на приборе другой конструкции, величина вязкости воды при 20° С получена равной $1,0035 \cdot 10^{-3} \text{ н} \cdot \text{сек}/\text{м}^2$ и определена с той же погрешностью, как и у предыдущих авторов, т. е. $\pm 0,0003 \cdot 10^{-3} \text{ н} \cdot \text{сек}/\text{м}^2$ (0,03%). Разница в вязкости воды при 20° С этих двух исследований составляет 0,15%.

Из работ по вязкости воды при 20° С можно еще упомянуть об исследованиях Роско и Бейнбриджа [3], которые они провели методом колеблющегося сферического сосуда и нашли значение, равное $(1,0025 \pm 0,0005) \cdot 10^{-3} \text{ н} \cdot \text{сек}/\text{м}^2$. Их измерение, следовательно, произведено с меньшей точностью, чем в двух работах [1, 2], но величина вязкости лежит ближе к данным Свинделлса, Коэ и Годфрея, чем к исследованиям Г. А. Малярова.

Расхождение между значениями вязкости $1,005 \cdot 10^{-3}$ и $1,002 \cdot 10^{-3} \text{ н} \cdot \text{сек}/\text{м}^2$ составляет 0,3%, поэтому использование в разных странах неодинаковой величины вязкости воды при 20° С создает большие неудобства при сравнении вязкости одних и тех же жидкостей, так как требуется пересчет; в случае же, если нет указания на то, какой

величиной вязкости воды пользуются в данной стране, — пересчет вообще невозможен. Необходимо поэтому прийти к какому-то соглашению и принять во всех странах одну какую-либо величину для вязкости воды при 20°C , возможно, среднюю, как это практиковалось до сих пор, или же для выяснения достоверного значения проделать дополнительные исследования.

Вискозиметры обычно калибруют при 20°C . Однако может возникнуть необходимость калибровать их и при других температурах. Это возможно только в том случае, если вязкость воды, которая является эталонной жидкостью, измерена при разных температурах с одинаковой точностью. В этом случае константы вискозиметров, независимо от температуры, при которой они определены, практически будут иметь одинаковые значения. Погрешность, вызываемая расширением стекла, может быть не принята во внимание. Как сообщают Кеннон и Фенске [4], расширение стекла в пределах температуры от 0 до 200°C оказывает незначительное влияние на константу вискозиметра.

С целью уточнения этого вопроса в настоящей работе проанализирован весь имеющийся за последние годы материал; приняты во внимание некоторые и более старые данные (табл. 1).

В табл. 1 даны значения вязкости воды η_t/η_{20} в интервале температур от 0 до 60°C , предложенные рядом авторов и выведенные или исправленные ими на основании различных эмпирических (интерполяционных) формул. В эту таблицу включены данные Бингама и Джексона [5]. Их данными до последнего времени пользовались в качестве стандарта для температурной зависимости вязкости воды. Выведенные ими величины представляют средние значения из наблюдений Пуазейля, Шпринга, Слотта, Торна и Роджера, Госкинга, Бингама и Уайта, пересчитанные при коэффициенте m поправки Гагенбаха в 1,12 и исправленные по эмпирической формуле Бингама. В табл. 1 помещены также более старые данные по вязкости воды, предложенные Госкингом в 1909 г., которые, с нашей точки зрения, являются более надежными, чем данные Дорсея, опубликованные им в 1929 г.

В этой и последующих таблицах приведена не динамическая вязкость, а для удобства сравнения — относительная вязкость η_t/η_{20} , где t — температура, отличная от 20°C . В графе 8 табл. 1 указаны расхождения относительной вязкости $\Delta(\eta_t/\eta_{20})$ в процентах между минимальными и максимальными величинами, отнесенные к минимальной величине. Особенно большие расхождения в вязкости (от 0,71 до 1,23%) получаются при температурах 0, 5, 35, 40 и 45°C .

Экспериментальные данные ряда зарубежных авторов и данные авторов этой статьи собраны в табл. 2. Здесь только при трех температурах (10, 15 и 60°C) наблюдаются большие расхождения (от 0,42 до 1,08%), причем эти расхождения не совпадают с расхождениями, имеющимися в табл. 1.

Например, по табл. 2 при температурах 0, 5, 35, 40 и 45°C наблюдаются небольшие расхождения в вязкости, а по табл. 1, наоборот, довольно значительные. Для сопоставления величин вязкости табл. 1 и 2 составлена табл. 3, где даны средние значения вязкости воды для каждой температуры, причем результаты измерений тех авторов, которые значительно отличаются от измерений большинства, исключены.

После такого отбора данных разница в величинах вязкости между исправленными по эмпирическим формулам и найденным экспериментально значительно меньше, и только при температурах 0, 5, 10 и 55°C она превышает 0,1%.

В табл. 2 приведены величины вязкости, которые Вебер [9] предла-

Таблица 1

t , °C	Госкинг*	Бингам и Джексон [5]	Дорсей [6]	Краге**	Кампмейер [8]	Вебер (РТВ)*** [9]	Δ (η_r/η_{r0}), %
1	2	3	4	5	6	7	8
0	1,7821	1,7832	1,7784	1,7829	1,7668	1,7885	1,23
1	—	1,7227	1,7170	—	—	—	0,33
3	—	1,6110	1,6053	—	—	—	0,36
5	1,5129	1,5112	1,5056	1,5140	1,5079	1,5170	0,76
10	1,3027	1,3012	1,2984	1,3035	1,3014	1,3043	0,45
15	1,1352	1,1347	1,1348	1,1358	1,1353	1,1360	0,11
20	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	—
25	0,8873	0,8893	0,8872	0,8885	0,8886	0,8885	0,24
30	0,7952	0,7967	0,7933	0,7959	0,7958	0,7959	0,43
35	0,7197	0,7189	0,7146	0,7179	0,7177	0,7179	0,71
40	0,6531	0,6527	0,6480	0,6518	0,6514	0,6518	0,79
45	0,5964	0,5958	0,5918	—	0,5960	—	0,77
50	0,5467	0,5467	0,5445	0,5460	0,5457	—	0,40
55	0,5050	0,5039	0,5028	—	0,5032	—	0,44
60	0,4662	0,4665	0,4658	0,4659	0,4660	—	0,15

* Данные Госкинга приведены в работе Бингама и Джексона [5].

** Данные Краге приведены в работе Коэ и Годфрея [7].

*** РТВ в русском переводе — Физико-химический институт.

Таблица 2

t , °C	Бингам и Райт [10]	Годас [11]	Свиндельс*	Коэ и Годфрей [7]	Харди и Коттингтон [12]	Вебер (РТВ) [9]	Кавата, Сайно, Ито [13]	Данные авторов	Δ (η_r/η_{r0}), %
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0	1,7864	—	—	—	—	1,7897	—	—	0,18
1	—	—	—	—	—	—	—	1,7272	—
3	—	—	—	—	—	—	—	1,6160	—
5	1,5139	—	—	—	1,5154	1,5178	—	1,5160	0,16
10	1,2932	—	—	—	—	1,3044	1,3037	1,3042	0,87
15	1,1312	—	—	—	—	1,1360	—	1,1360	0,42
20	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	—
25	0,8892	0,8885	0,8885	0,8885	—	0,8885	—	0,8885	0,08
30	0,7948	0,7947	—	0,7960	—	0,7959	0,7959	0,7960	0,16
35	0,7184	—	—	—	—	0,7175	—	0,7179	0,12
40	0,6522	0,6519	0,6513	0,6518	0,6518	0,6517	0,6518	0,6518	0,14
45	0,5958	—	—	—	—	—	—	0,5955	0,05
50	0,5467	—	0,5456	—	—	—	0,5459	0,5465	0,20
55	0,5051	—	—	—	—	—	—	0,5039	0,15
60	0,4707	0,4660	0,4657	—	0,4656	—	—	0,4666	1,08

* Данные Свиндельса приведены в работе Коэ и Годфрея [7].

гает в качестве наиболее вероятных для вязкости воды в интервале температур от 0 до 40° С. Эти величины выведены им на основании собственного экспериментального материала, обработанного им по интер-

Таблица 3

t, °С	Результаты, полученные по эмпирическим формулам (табл. 1)		Результаты, полученные по экспериментальным данным (табл. 2)		Расхождение, %
	средние значения вязкости	использованные трубки	средние значения вязкости	использованные трубки	
0	1,7842	2, 3, 5, 7*	1,7880	2, 7*	-0,21
5	1,5135	2, 3, 5, 7	1,5163	2, 6, 7, 9	-0,18
10	1,3026	2, 3, 5-7	1,3041	7-9	-0,12
15	1,1353	2-7	1,1360	7-9	-0,06
20	1,0000	2-7	1,0000	2-9	-
25	0,8882	2-7	0,8886	2-5, 7, 9	-0,045
30	0,7952	2, 3, 5-7	0,7956	2, 3, 5, 7-9	-0,05
35	0,7184	2, 3, 5-7	0,7179	2, 7, 9	+0,07
40	0,6522	2, 3, 5-7	0,6518	2-9	+0,06
45	0,5961	2-4, 6	0,5956	2, 9	+0,08
50	0,5463	2, 3, 5, 6	0,5462	2, 4, 8, 9	+0,02
55	0,5037	2-4, 6	0,5045	2, 9	-0,16
60	0,4661	2-5	0,4660	3, 4, 6, 9	+0,02

* Эти номера соответствуют порядковым номерам граф табл. 1 и 2.

поляционной формуле Краге, для температур 0, 15 и 40° С и 10, 25 и 40° С и сравнения с данными других авторов, в частности с Харди и Коттингтоном [12], экспериментальные наблюдения которых Вебер также пересчитывал как по формуле Краге, так и по формуле упомянутых авторов. Вебер дает таблицу значений динамической и кинематической вязкости воды, исходя из величины вязкости воды при 20° С в $1,002 \cdot 10^{-3} \text{ н} \cdot \text{сек}/\text{м}^2$.

Результаты исследования, выполненного авторами, помещены также в табл. 2. Они представляют средние значения, полученные из нескольких серий наблюдений из четырех вискозиметрах (эталонных и образцовых). При вычислениях применена поправка на кинетическую энергию. Коэффициент m по результатам измерений, сделанных одним из авторов [14], для этого типа вискозиметров равен 0,58. Относительная вязкость η/η_{20} вычислена непосредственно из времени истечения. Средняя квадратичная погрешность результата измерений при всех опытах не превышала 0,04%.

Результаты вычисления вязкости для температур 10, 25 и 40° С; 5, 30 и 55° С; 1, 25 и 60° С (в табл. 4 эти температуры выделены жирным шрифтом) были выполнены по интерполяционной формуле Краге, которая имеет следующий вид:

$$\lg \frac{\eta}{\eta_{20}} = \frac{a(20-t) - b(20-t)^2}{t+c},$$

где t — температура в °С.

Расхождения между вычисленными и экспериментальными величинами вязкости воды в пределах температур от 0 до 45°С не превышают 0,031% и только при 50, 55 и 60°С они несколько выше (0,037—0,064%), причем, если отбросить при этих температурах значения, по-

Таблица 4

t, °С	По формуле Краге				Экспериментальные данные	Расхождение между средним значением, полученным по формуле Краге и экспериментально, %
	через точки			среднее		
	10, 25 и 40°С	5, 30 и 55°С	1, 25 и 60°С			
0	1,7877	1,7878	1,7872	1,7876	—	—
1	1,7275	1,7276	1,7272	1,7274	1,7272	0,012
3	1,6163	1,6164	1,6161	1,6163	1,6160	0,018
5	1,5160	1,5160	1,5160	1,5160	1,5160	0
10	1,3042	1,3042	1,3043	1,3042	1,3042	0
15	1,1359	1,1359	1,1360	1,1359	1,1366	0,007
20	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	0
25	0,8885	0,8886	0,8885	0,8885	0,8885	0
30	0,7959	0,7960	0,7959	0,7959	0,7960	0,013
35	0,7180	0,7182	0,7181	0,7181	0,7179	0,028
40	0,6518	0,6521	0,6520	0,6520	0,6518	0,031
45	0,5951	0,5955	0,5955	0,5954	0,5955	0,017
50	0,5460	0,5466	0,5465	0,5463	0,5465	0,037
55	0,5032	0,5039	0,5040	0,5037	0,5039	0,040
60	0,4657	0,4665	0,4666	0,4663	0,4666	0,064

лученные через точки 10, 25 и 40°С, то результаты почти совпадут с экспериментальными данными. Совпадение вычисленных величин вязкости и экспериментальных указывает на точность произведенных авторами измерений и возможность применения для подобного рода вычислений формулы Краге.

Для составления таблицы наиболее вероятных величин вязкости воды в интервале температур 0—60°С вновь рассмотрим помещенный в табл. 1—4 материал, сравнив его с вычисленными и экспериментальными данными авторов настоящей статьи. Вначале сопоставим значения вязкости при температурах выше 20°С. Не вызывают никаких сомнений величины вязкости при 25° (0,8885) и 40°С (0,6518); почти у всех зарубежных авторов они одинаковы. Нет особых сомнений и в величине вязкости при 30°С, так как она в большинстве источников равна 0,7959—0,7960; принято последнее значение. Полученные при 35°С данные И. А. Стульгинской и Н. А. Чеснокова несколько ниже, чем вычисленные по формуле Краге, но так как разница незначительная (0,028%) и большинство данных по табл. 1 и 2 совпадают или близко к экспериментальным величинам авторов, берем величину вязкости для этой температуры 0,7179. Из новых исследований при 45°С (табл. 2) имеется только одна цифра, совпадающая с вычисленной (табл. 4) и отличающаяся от экспериментальной Бингама и Уайта и табличной Бингама и Джексона на 0,05% и табличной цифрой Кампмейера на 0,08%, которую и оставляем. Величины вязкости при 50°С

по табл. 1 и 2 колеблются от 0,5456 до 0,5467. Однако ввиду того, что экспериментальные данные авторов и вычисленные по формуле Краге дают совпадающие результаты и мало чем отличаются от величин вязкости, приведенных Бингамом и Джексоном, Бингамом и Уайтом и Госкингом, устанавливаем вязкость для 50° С 0,5465. Экспериментальных данных при 55° С мало, поэтому из тех же соображений принимаем для этой температуры вязкость 0,5039. Величины вязкости по табл. 1 и 2 при 60° С лежат в пределах 0,4656—0,4666. Несмотря на то, что полученное значение равно 0,4666, берем для температуры 60° С среднее значение всех этих величин 0,4660.

Обратимся теперь к температурам от 0 до 20° С. При 0° имеются всего два экспериментальных исследования: у Бингама и Уайта и Вебера, отличающиеся на 0,18%. Табличные данные разных авторов (табл. 1) расходятся на 1,23% и даже если взять отобранные данные, как указано в табл. 3, то расхождение между минимальным и максимальным значениями вязкости получается все же большое — 0,36%. С нашей точки зрения предложенная Вебером для 0° величина вязкости 1,7885 (табл. 1) как наиболее вероятная преувеличена, хотя он ее снизил по сравнению с полученной из опытов и вычисленной по формуле Краге. Вебером произведено вычисление из экспериментальных данных Харди и Коттингтона и своих по формуле Краге и получено значение для 0° соответственно 1,7857 и 1,7896. Среднее из этих значений равно 1,7876, т. е. той величине, которая получена в результате вычислений экспериментальных данных авторов этой статьи по формуле Краге. Эта величина фиксирована для 0°. Величины вязкости для 1 и 3° С принимаем также по исследованиям авторов статьи, так как опытных данных других авторов нет, а табличные данные Бингама и Джексона в интервале температур от 0 до 10° С безусловно преуменьшены. При 5° С величину вязкости, помещенную Вебером в его таблице (табл. 1) наиболее вероятных значений, по тем же причинам считаем высокой. Вебер понизил ее по сравнению с наблюдаемой, но повысил по сравнению с вычисленной по формуле Краге. Если бы он взял среднее из приведенных в его статье значений Харди и Коттингтона (1,5154) и своих, вычисленных по указанной формуле (1,5166), то получил бы величину 1,5160, т. е. такую же, которая получена авторами экспериментально. Эту величину для 5° С мы и берем, так как экспериментальные и вычисленные значения совпадают, а также эта величина близка к экспериментальным данным, полученным Бингамом и Уайтом и Харди и Коттингтоном. Для 10° С можно принять также найденную авторами величину 1,3042. Она близка к вычисленной по формуле Краге (табл. 4) и почти совпадает с величиной, полученной Вебером, и близка к экспериментальному значению Кавата, Сэйно и Ито и табличным данным Краге. Величины вязкости для 15° С, найденные разными авторами по эмпирическим формулам, отличаются немного — на 0,11% (табл. 1). Из экспериментальных данных (табл. 2) значение, которое наблюдали Бингам и Уайт, безусловно низко. Величины, полученные Вебером и авторами, совпадают и равны 1,1360. Эту величину и принимаем для 15° С.

В табл. 5 на основании анализа имеющегося в литературе материала разных исследователей по величинам вязкости воды при разных температурах приведены величины вязкости воды как наиболее вероятные в интервале температур от 0 до 60° С. Относительная вязкость пересчитана в динамическую и кинематическую вязкость при трех значениях динамической вязкости воды при 20° С: $1,002 \cdot 10^{-3}$; $1,0035 \cdot 10^{-3}$ и $1,005 \cdot 10^{-3}$ н · сек/м².

Таблица 5

t, °C	ρ^* гс/м ³	η_{sp}/C_{sp}	При $\eta = 1,002 \cdot 10^{-3}$ н·сек/м ²		При $\eta = 1,0035 \cdot 10^{-3}$ н·сек/м ²		При $\eta = 1,005 \cdot 10^{-3}$ н·сек/м ²	
			$\eta \cdot 10^3$ н·сек/м ²	$\nu \cdot 10^4$ м ² /сек	$\eta \cdot 10^3$ н·сек/м ²	$\nu \cdot 10^4$ м ² /сек	$\eta \cdot 10^3$ н·сек/м ²	$\nu \cdot 10^4$ м ² /сек
0	999,839	1,7876	1,7912	1,7915	1,7938	1,7941	1,7965	1,7968
1	999,898	1,7272	1,7306	1,7308	1,7332	1,7334	1,7358	1,7360
3	999,964	1,6160	1,6192	1,6192	1,6217	1,6217	1,6241	1,6242
5	999,964	1,5160	1,5190	1,5190	1,5213	1,5213	1,5236	1,5236
10	999,699	1,3042	1,3068	1,3072	1,3088	1,3092	1,3107	1,3111
15	999,098	1,1360	1,1383	1,1393	1,1400	1,1410	1,1417	1,1427
20	998,201	1,0000	1,0020	1,0038	1,0035	1,0053	1,0050	1,0068
25	997,041	0,8885	0,8903	0,8929	0,8916	0,8942	0,8929	0,8955
30	995,644	0,7960	0,7976	0,8011	0,7988	0,8023	0,8000	0,8035
35	994,030	0,7179	0,7193	0,7236	0,7204	0,7247	0,7215	0,7258
40	992,216	0,6518	0,6531	0,6582	0,6541	0,6592	0,6551	0,6602
45	990,216	0,5955	0,5967	0,6026	0,5976	0,6035	0,5985	0,6044
50	988,042	0,5465	0,5476	0,5542	0,5484	0,5550	0,5492	0,5558
55	985,703	0,5039	0,5049	0,5122	0,5057	0,5130	0,5064	0,5137
60	983,209	0,4660	0,4669	0,4749	0,4676	0,4756	0,4683	0,4763

* Плотность ρ приведена по ОСТ/ВКС 7283 «Плотность воды при температурах от 0 до 100°С».

ЛИТЕРАТУРА

1. Swindells I., Coe J. R. and Godfrey F. B., Journal Research Nat. Bureau of Standards, v. 48, № 1, 1952, p. 1—31.
2. Малъров Г. А., Определение вязкости воды при температуре 20°С, Труды ВНИИМ, вып. 37(97), 1959, стр. 125—140.
3. Roscoe R., Bainbridge W., Proceedings of the Physical Society, v. 72, № 4, 1958, p. 585—595.
4. Cannon M. R. and Fenske M. R., Industrial and Engineering Chemistry, v. 30, № 6, 1938, p. 297—301.
5. Bingham E. C., Jackson R. F., Bulletin of the Bureau of Standards, v. 14, № 1, 1918, p. 59—86.
6. Dorcoy N. E., International Critical Tables, v. 3, 1929, p. 10.
7. Coe J. R., Godfrey F. B., Journal of Applied Physics, v. 15, № 8, 1944, p. 625—626.
8. Kampmeyer P. M., Journal of Applied Physics, v. 23, № 1, 1952, p. 99—102.
9. Weber W., Zeitschrift für angewandte Physik, Bd. 7, № 2, 1955, S. 96—98.
10. Bingham E. C., White G. F., Zeitschrift für Physikalische Chemie, Bd. 80, 1912, S. 670—686.
11. Geddes J. A., The Journal of the American Chemical Society, v. 55, 1933, p. 4832—4837.
12. Hardy R. C., Cottingham R. L., Journal of Research of the National Bureau of Standards, v. 42, № 6, 1949, p. 573—578.
13. Kawata M., Seina C., Ito I., Report of the Central Inspection Institute of Weights and Measures, v. 4, № 2, Tokyo, 1955, p. 29—36.
14. Чесноков Н. А., Эталонный метод воспроизведения единицы кинематической вязкости; Эталонные и образцовые приборы; Труды ВНИИМ, вып. 19(79), 1952, стр. 45—67.

Поступила в редакцию
4/VII 1961 г.

Д. К. КОЛЛЕРОВ

ВНИИМ

О СОРБЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ СТЕКЛА

В статье описан весовой способ определения сорбционной способности очень мало активных материалов. Сорбционная способность определяется по отношению к геометрической поверхности материала, определяемой его внешними размерами, что может представлять специальный интерес. Показано, что свежеприготовленное стекло может приобретать сравнительно высокую сорбционную способность, которая, однако, может быть устранена химическим воздействием на поверхность стекла.

Известно, что сорбционная способность стекла очень мала и в аналитических химических работах она обычно не принимается во внимание. Однако тогда, когда приходится иметь дело с очень малыми концентрациями веществ, сорбционная способность стекла может оказывать влияние на результаты работы и появляется необходимость в ее специальном изучении. В данном случае этот вопрос возник в связи с приготовлением в стеклянных бутылках поверочных бензино-воздушных смесей малых концентраций. В практике работ по поверке газоанализаторов содержания паров бензина в воздухе часто не требуется больших объемов поверочных смесей. В то же время влияние поверхности сосуда, в котором заключена газовая смесь, увеличивается с уменьшением его объема, поэтому было важно выяснить количественную сторону сорбционных явлений.

МЕТОДИКА РАБОТЫ

Для определения величины сорбции паров бензина стеклом применяли весовой метод. Так как сорбционная способность стекла не велика, то для получения более надежных данных применяли стекло с высокой удельной поверхностью. Это достигалось тем, что обыкновенное техническое стекло расплавлялось и из него вытягивали тонкие нити, которые затем разрезали на куски длиной около 10 мм. Этими отрезками заполняли на высоту L специальную поглотительную колонку, показанную на рис. 1, которую можно было взвешивать и которой по желанию можно было придать три модификации: a , b и v . Поглотительная колонка имела четыре отводных трубки: 1, 3, 6 и 7. В нижней части была закреплена медная сетка с припаянным к ней и выведенным контактом 5. На эту сетку, которая могла выполнять роль электрода, насыпали навеску стеклянных нитей на высоту L . У отводов 1,

3, 6 и 7 имелись пробки, которые вынимали или вставляли по необходимости. В модификации б пробки 3 и 6 вынимали и освободившиеся концы присоединяли к микроманометру. В модификации в крышку 2 снимали, пробки 3 и 6 закрывали и на поверхность стеклянных нитей опускали медный электрод 8. При измерениях электрического сопротивления слоя электроды 4 и 8 присоединяли к мосту переменного тока медными проводами.

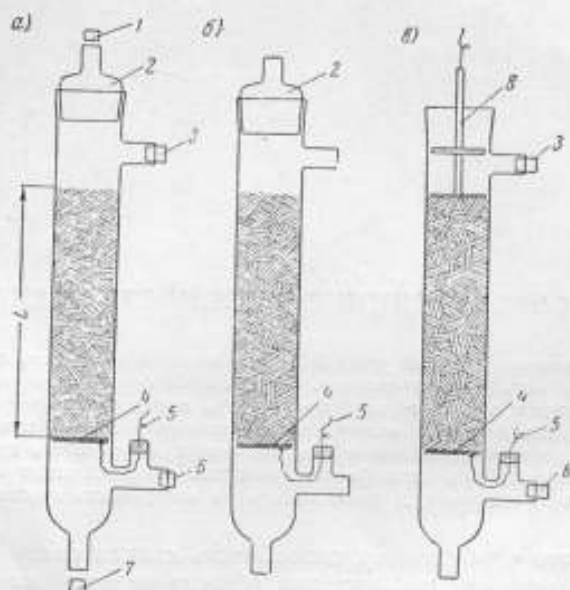


Рис. 1. Поглощительная колонка, наполненная стеклянными нитями.

В модификации в колонку употребляли для весового определения количества сорбированного бензина. Для этого пробки 3 и 6 закрывали и поглощительную колонку присоединяли к источнику бензино-воздушной смеси известной концентрации, как показано на рис. 2. Смесь медленно и с постоянной скоростью пропускали через поглощительную колонку 2, которая была отделена от окружающего воздуха запорной склянкой 3. Колонку периодически взвешивали. Количество пропущенной бензино-воздушной смеси контролировали расходомером 1. Для взвешивания колонку отключали от источника смеси и входное и выходное отверстия для смеси закрывали.

Вследствие относительно малой сорбции стеклом паров бензина и проведения опытов при постоянном пропускании бензино-воздушной смеси принималось, что сорбция бензина во время опыта происходила при постоянной концентрации бензина в смеси, равной начальной концентрации на входе. Время сорбции определялось как время пропускания бензино-воздушной смеси, а количество сорбционного бензина — по привесу поглощительной колонки при взвешивании на аналитических весах.

Достижение постоянства веса колонки при пропускании бензино-воздушной смеси принималось за состояние равновесия адсорбции. Опыты производили при комнатной температуре и при разных концентрациях паров бензина в воздухе. Повторные опыты или новые серии опытов производили после десорбции паров бензина, что достигалось пропусканием через колонку чистого воздуха при небольшом нагревании до тех пор, пока она не принимала первоначального веса.

Найденные величины сорбции паров бензина поверхностью стекла могли бы быть искажены, если бы в слое стеклянных нитей могла возникнуть капиллярная конденсация. Однако это явление маловероятно, поскольку стекло не пористое и в нем не было тонких капилляров, а применяемые концентрации бензина были весьма малы. Все же эта принципиальная возможность имелась в виду: капиллярная конденсация могла происходить в месте контактов нитей друг с другом. В отсутствии капиллярной конденсации в наших опытах мы убеждались следующим образом. После достижения предельного насыщения парами бензина поверхности стекла и при пропускании паров бензина колонку поворачивали и целостность слоя стекла нарушали встряхиванием. Ни при каком встряхивании, т. е. нарушении контактов, где могли бы образоваться микрощели, изменения веса колонки при последующем пропускании смеси не происходило.

В описанных выше опытах с поглотительной колонкой в модификации *a* определялось только общее количество сорбированных паров бензина за определенное время поглощения или в состоянии насыщения. Это количество поглощенного бензина относилось к суммарной поверхности стекла (поверхность стеклянного поглотителя не принималась во внимание, поскольку она была мала по сравнению с поверхностью стеклянных нитей). Действительная поверхность стеклянных нитей определялась гидродинамическим способом при использовании поглотительной колонки в модификации *b* и *в*. В основе этих определений лежит уравнение (1) потери напора при прохождении вязкой среды через слой насыпного материала, предложенное автором [1] и выведенное на основе уравнения Ньютона для потери энергии при движении тела в вязкой среде и уравнений движения жидкости через поровую среду Лейбенсона [2].

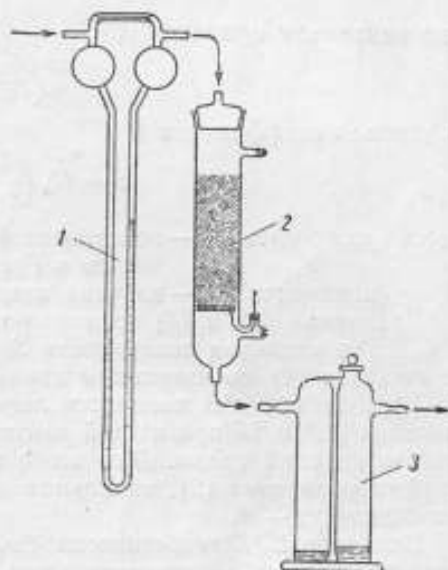


Рис. 2. Установка для весового определения сорбции бензина поверхностью стекла.

$$\frac{\Delta P}{LW} = K_0 \left(\frac{L_p}{L} \right)^2 S_0^2 \eta \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} + K_x \left(\frac{L_p}{L} \right)^2 \gamma W S_0 \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon^2}, \quad (1)$$

ΔP — перепад давления в слое, n/m^2 ;

L — высота слоя стеклянных нитей, m ;

W — скорость пропускания газа (вязкой среды) через слой, рассчитанная по пустому сечению, $m/сек$;

S_0 — удельная поверхность стекла, m^2/m^3 ;

η — вязкость газа, $n \cdot сек/m^2$;

γ — плотность газа, $кг/m^3$;

ε — пористость слоя или его относительный свободный объем, m^3/m^3 ;

L_p — действительная длина поровых каналов в слое, m ;

K_0 и K_x — некоторые постоянные.

Первое слагаемое правой части уравнения (1) характеризует потерю напора от сил вязкости, а второе слагаемое — потерю напора от инерционных сил.

Уравнение (1) может быть написано, как уравнение прямой

$$\frac{\Delta P}{LW} = A + BW\gamma, \quad (2)$$

где начальная ордината A

$$A = K_0 \left(\frac{L_x}{L} \right)^2 S_0^2 \eta \frac{(1-\epsilon)^2}{z^2} \quad (3)$$

и угловой коэффициент B

$$B = K_x \left(\frac{L_x}{L} \right)^2 S_0 \frac{1-\epsilon}{z^2}, \quad (4)$$

здесь константа K_0 — константа Козени—Кармана и была изучена Вилли и Грегори [3]; $K_0 = 2,5$;

константа K_x — изучена автором [1]; $K_x = 0,216$.

Уравнения (3) и (4) показывают, что если известны величины A , B и L_x/L , то удельная поверхность S_0 может быть определена по уравнениям (3) и (4) по известным данным ϵ , η .

Величины A и B находятся легко по уравнению (2) по данным измерения ΔP и W при взятой высоте слоя L и плотности γ , пропускаемой через слой среды. Для этого по ряду измерений ΔP и W строят график уравнения (2), начальная ордината которого дает A , а угловой коэффициент — B .

Величина L_x/L теоретически была обоснована еще Сликхтером [4] и представляет собой относительную среднюю длину поровых каналов в слое. Она может быть определена экспериментально на основе электрического подобия [1, 5].

Если имеется некоторый испытательный цилиндр площадью F и длиной L , то при заполнении его электролитом с удельным сопротивлением ρ сопротивление цилиндра будет

$$R = \frac{\rho L}{F}. \quad (5)$$

При заполнении цилиндра слоем сыпного материала, не проводящего ток, при относительном свободном объеме ϵ свободное пространство для прохождения тока можно представить себе как объем, ограниченный площадью $F_1 = F\epsilon$ и высотой L_x . В этом случае сопротивление слоя будет

$$R_1 = \frac{\rho L_x}{\epsilon F}. \quad (6)$$

Деление уравнения (6) на $\rho L/F$ дает

$$\frac{L_x}{L} = \frac{F_1 R_1}{\rho L}. \quad (7)$$

Практически все необходимые измерения были сделаны следующим образом. Сначала поглотительной колонке придавали вид модификации b (рис. 1), для чего пробки 3 и 6 вынимали. Колонку присоединяли к микроманометру 3 типа АЛД, как показано на рис. 3. Верхний конец поглотительной трубки 2 присоединяли к источнику воздуха, подачу которого регулировали краном 1 , а нижний конец присоединяли к газовому счетчику. Скорость пропускания воздуха через слой стеклянных нитей определялась по газовому счетчику и секундомеру. По

полученным данным строили график зависимости параметров $\Delta P/LW$ от $W\gamma$ и находили начальную ординату A при $W\gamma=0$ и угловой коэффициент B .

После измерения сопротивления слоя при разных скоростях пропускания газа поглотительной колонке придавали вид модификации *в* и собирали третью установку, показанную на рис. 4. Для этого к нижнему концу поглотительной колонки присоединяли трехходовой кран 4, к боковому отводу которого в свою очередь присоединяли на резиновой трубке воронку 1. Воронку опускали вниз, заполняли электролитом и медленным

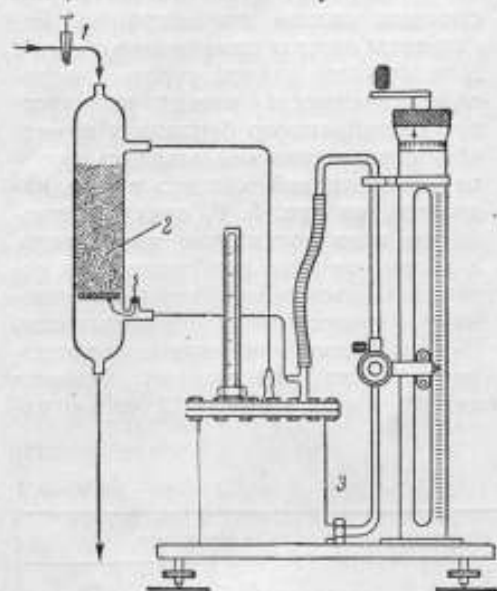


Рис. 3. Установка для определения гидравлического сопротивления слоя стеклянных нитей.

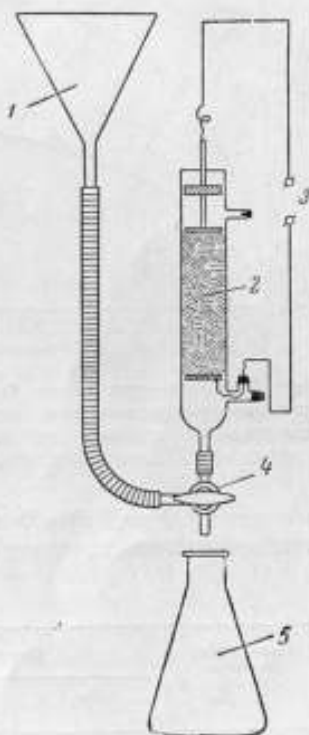


Рис. 4. Установка для определения относительной длины поровых каналов в слое стеклянных нитей.

подниманием воронки заполняли электролитом колонку 2. Колба 5 служила для слива электролита и промывных растворов при замене электролита в колонке 2. Концы проводов от верхнего и нижнего электродов присоединяли к клеммам 3 моста переменного тока. На описанной установке определялась величина L_d/L . С этой целью измерялось электрическое сопротивление слоя стеклянных нитей, заполненного раствором хлористого натрия разных концентраций. По ряду измерений сопротивления слоя и удельного сопротивления электролита определялась величина L_d/L по уравнению (7).

Бензино-воздушные смеси приготавливали пропусканием воздуха через сатуратор с бензином при соответствующем разбавлении смеси чистым воздухом. Концентрация бензина в приготовленной смеси определялась по количеству пропущенного на смешение воздуха и потере веса сатуратора. Для работы брали бензин Б-70, отогнанный до 100°C .

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПЫТОВ

Сорбционная способность стекла

Для опытов был взят поглотитель с внутренним диаметром 2,1 см с навеской стеклянных нитей 21,26 г. Плотность взятых стеклянных нитей (2420 кг/м^3) была определена при помощи пикнометра.

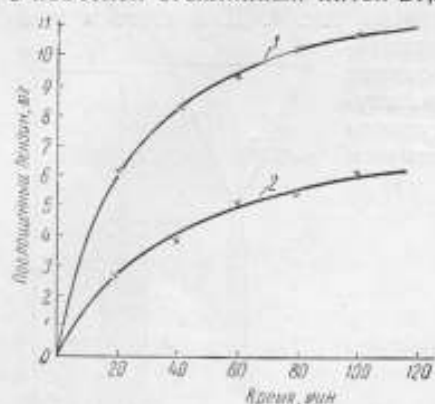


Рис. 5. Количество паров бензина, поглощенного поверхностью стекла в поглотительной колонке при пропускании через нее бензино-воздушной смеси.

Первая серия опытов по сорбции паров бензина стеклом была проведена при времени поглощения $20 \div 100 \text{ мин}$ с бензино-воздушными смесями разной концентрации. Результаты опытов помещены в табл. 1. Для каждой данной серии измерений зависимость между количеством поглощенного бензина и временем поглощения оказывалась вполне определенной, как это видно, например, из рис. 5. В начале поглощение идет достаточно интенсивно, а затем, по мере приближения к состоянию насыщения, темп поглощения существенно замедляется. В этом отношении кривые поглощения 1 для содержания бензина

в смеси $91,6 \text{ мг/дм}^3$ и 2 для содержания бензина в смеси 13 мг/дм^3 являются вполне характерными.

Таблица 1

Содержание бензина в воздухе, мг/дм^3	Привес трубки, мг, при пропускании воздуха за время, мин				
	20	40	60	80	100
13,0	2,8	3,8	5,0	5,6	6,2
28,3	4,0	4,8	5,5	5,8	6,1
31,8	2,5	4,1	5,6	6,1	6,7
36,9	3,5	4,8	5,8	6,7	7,5
58,3	4,9	6,0	6,8	7,6	8,1
65,7	6,0	6,9	8,4	8,8	9,5
71,7	6,0	6,8	8,0	8,7	8,5
75,9	5,6	7,2	8,0	9,6	11,0
76,0	4,8	5,8	7,0	8,4	9,0
78,9	5,6	6,9	7,8	8,1	9,2
88,1	5,8	7,5	8,5	9,3	10,0
91,6	6,1	8,2	9,4	10,2	10,8

Сопоставление между собой полученных результатов опытов сделано на рис. 6, где показано количество поглощенного бензина в зависимости от концентрации бензина в бензино-воздушной смеси для разного времени поглощения. Хотя между отдельными сериями опытов и

наблюдаются некоторые различия, что объясняется трудностью точного учета количественной стороны явления, тем не менее были получены зависимости, определяющие характер и количественную сторону процесса поглощения паров бензина поверхностью стекла. На этом рисунке проведены линии поглощения, определяемые уравнением Фрейдлиха по

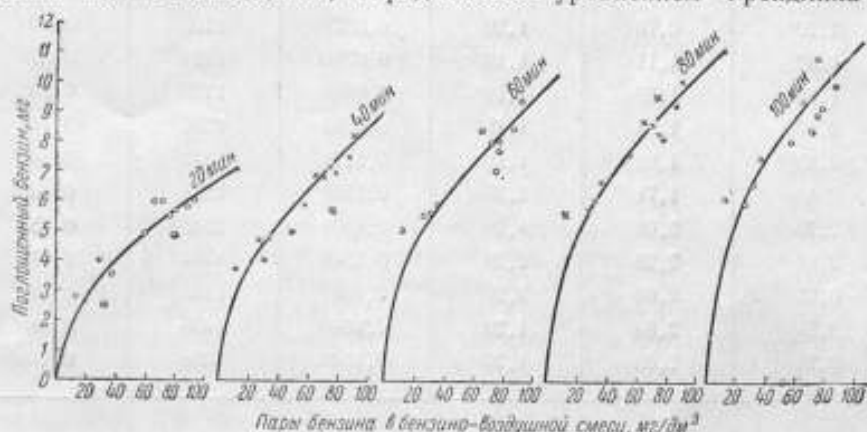


Рис. 6. Поглощение паров бензина поверхностью стекла в поглотительной колонке при разном содержании бензина в бензино-воздушной смеси и разном времени поглощения.

средним экспериментальным данным. Представляется интересным то обстоятельство, что процесс сорбции бензина поверхностью стекла происходит довольно медленно.

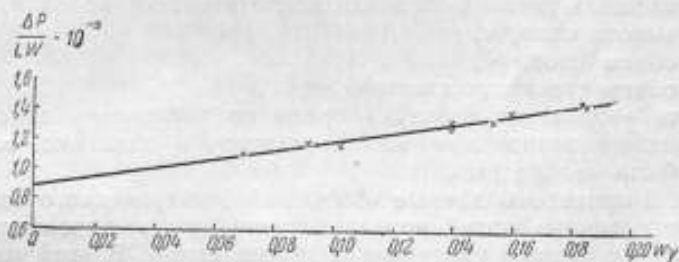


Рис. 7. График зависимости параметров $\Delta P/LW$ и $W\gamma$ по уравнению (2) по опытным данным. Найдено $A=880$ и $B=3130$.

Измерение удельной поверхности стеклянных нитей

В табл. 2 помещены данные измерений $\Delta P'$ в слое стеклянных нитей, произведенных при разных скоростях пропускания воздуха через этот слой при комнатной температуре. Величина перепада давления $\Delta P'$, измеряемая микроманометром типа АЛД в миллиметрах столба спирта, пересчитывалась на давление (n/m^2) по формуле

$$\Delta P = g \cdot \gamma' \Delta P' \cdot 10^{-3},$$

где γ' — плотность спирта ($кг/м^3$) при температуре измерения;
 g — ускорение силы тяжести, $м/сек^2$.

На рис. 7 приведена зависимость, определяемая уравнением (2), которая действительно хорошо описывается прямой линией.

Определение дает $A=880$ и $B=3130$.

Таблица 2

Объем пропускаемого газа, $\text{дм}^3/\text{мин}$	ΔP , мм	γ , $\text{кг}/\text{м}^3$	W , $\text{м}/\text{сек}$	$\frac{\Delta P}{LW}$	$W\gamma$
1,20	0,76	1,20	0,0577	1105	0,070
1,62	1,11	1,19	0,0780	1191	0,092
1,80	1,20	1,19	0,0866	1159	0,103
2,00	1,48	1,19	0,0963	1280	0,114
2,45	1,88	1,19	0,1179	1332	0,140
2,45	1,71	1,19	0,1180	1281	0,140
2,70	2,09	1,19	0,1300	1346	0,154
2,80	2,26	1,20	0,1348	1404	0,161
3,21	2,69	1,20	0,1540	1456	0,185
3,21	2,84	1,20	0,1540	1478	0,185
3,21	2,69	1,20	0,1540	1456	0,185

Величина пористости слоя $\varepsilon=0,726$ была рассчитана по данным измерений на основе соотношения

$$\varepsilon = \frac{U_{\text{сж}} - U_{\text{ст}}}{U_{\text{сж}}} = \frac{LF - \frac{G}{\gamma_{\text{ст}}}}{LF},$$

где G — навеска стекла, кг;

$\gamma_{\text{ст}}$ — плотность стекла, $\text{кг}/\text{м}^3$;

F — площадь сечения слоя или поглотительной колонки, м^2 ;

L — высота слоя, м;

$U_{\text{сж}}$ — объем слоя, м^3 ;

$U_{\text{ст}}$ — объем стеклянных нитей, м^3 ;

Вязкость и плотность воздуха брали по табличным данным с соответствующими поправками на температуру и давление, если такие поправки были необходимы.

В табл. 3 приведены данные измерений электрического сопротивления слоя стеклянных нитей при заполнении его электролитом разных концентраций с разным удельным сопротивлением. В этой же таблице помещены результаты расчетов L_D/L по ряду измерений. Как следует из полученных данных, величина L_D/L хорошо воспроизводится и оказывается равной 1,42. Измерения гидравлического сопротивления

Таблица 3

R , сл. ом	λ электролита	$\frac{L_D}{L} = \frac{F\lambda R_1}{rL}$
102,0	19,12	1,41
72,0	13,30	1,43
47,0	8,57	1,45
31,5	5,91	1,41
26,0	4,86	1,42
		Среднее . . . 1,42

Таблица 4

Содержание паров бензина в воздухе, $\text{г}/\text{дм}^3$	Сорбция паров бензина поверхностью стекла, $\text{г}/\text{см}^2$
20	$8,3 \cdot 10^{-1}$
40	$11,8 \cdot 10^{-2}$
60	$14,1 \cdot 10^{-2}$
80	$16,1 \cdot 10^{-2}$
100	$17,9 \cdot 10^{-2}$

и электрического сопротивления слоя делались без всяких нарушений целостности слоя стеклянных нитей.

Расчет значений величины удельной поверхности стеклянных нитей был сделан двумя способами по формулам (3) и (4).

По формуле (3)

$$S_0 = \left[\frac{880 \cdot 0,382}{2,5 \cdot 2,02 \cdot 0,000018 \cdot 0,075} \right]^{1/2} \approx 7100 \text{ м}^2/\text{м}^3.$$

По формуле (4)

$$S_0 = \frac{3130 \cdot 0,382}{0,216 \cdot 2,86 \cdot 0,274} \approx 7200 \text{ м}^2/\text{м}^3.$$

Таким образом, расчет S_0 по гидродинамическим измерениям по вязкостной и инерционной составляющим потери напора дал близкие величины. Среднее значение поверхности 7150 $\text{м}^2/\text{м}^3$, что при взятой навеске составляет общую поверхность стеклянных нитей 625 см^2 .

В соответствии с данными этих измерений и данными сорбции паров бензина, помещенных на рис. 6, удельная сорбция паров бензина поверхностью стекла определяется следующими величинами за время поглощения 100 мин (табл. 4).

Учитывая вероятную погрешность измерения поверхности стекла, точность сделанных определений можно оценить в 3—5%.

Все описанные выше определения были сделаны со стеклом, имеющим свежееобразованную поверхность, не подвергавшуюся каким-либо активным химическим воздействиям, способным нарушить поверхностную структуру. Следовало ожидать, что такая поверхность будет наиболее активной.

Для выяснения вопроса о том, насколько может меняться сорбционная способность стекла после некоторого «травления» поверхности, были поставлены специальные опыты по той же методике, описанной выше, и с теми же стеклянными нитями, предварительно выдержанными в крепком растворе аммиака в течение четырех месяцев при комнатной температуре. После этой процедуры стеклянные нити были тщательно промыты и высушены в термостате при 105° С. Обработанные таким способом стеклянные нити потеряли свою сорбционную способность. В пределах точности взвешивания на аналитических весах никакого привеса поглотительной колонки нам не удалось обнаружить даже при пропускании бензино-воздушной смеси с содержанием 100 $\text{мг}/\text{дм}^3$ паров бензина в течение многих часов. Опыты повторялись многократно, так что утеря стеклом сорбционной способности является несомненным фактом. Сделанные наблюдения представляют особый интерес.

Эммет [6] показал по измерению цвета красителя, что травление стеклянной поверхности осветляющим раствором увеличивает поверхность сорбции примерно на 40%. Куонг с соавторами [7] таким же образом показал, что сорбирующая способность поверхности стекла увеличивается в 3½ раза после стояния стекла на воздухе в течение пяти лет.

Несомненно, что при сильном разрушении поверхности стекла, выражающемся в помутнении или в появлении цветов побежалости, сорбирующая способность стекла должна заметно возрасти. Однако отмеченное нами явление оказалось совсем другого типа. Оно свидетельствует о том, что при определенных условиях изготовления поверхность стекла может приобретать сравнительно высокую сорбционную способность, связанную с появлением на ней особо активных центров сорбции. Эти активные центры сорбции могут быть разрушены химическим воздей-

вием, что приводит к резкому уменьшению сорбционной способности поверхности стекла. Это явление не подвергалось подробному изучению, хотя оно имеет практический интерес.

Заключение

Проведенные исследования показали, что поверхность стекла может обладать относительно большой сорбционной способностью. Взятый образец обычного бутылочного стекла со свежесформированной поверхностью сорбировал бензин от $8,3 \cdot 10^{-3}$ до $17,9 \cdot 10^{-3}$ мг/см² при комнатной температуре и обычном давлении при изменении содержания бензина в воздухе соответственно от 20 до 100 мг/дм³. Сорбционная способность стекла в очень сильной степени зависит от состояния поверхности стекла. Обработка поверхности аммиачным раствором уменьшает сорбцию до величины менее $1 \cdot 10^{-3}$ мг/см² даже при содержании бензина в воздухе 100 мг/дм³.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коллеров Д. К., Гидродинамика поровой среды, «Химическая промышленность», № 2, 1959.
2. Лейбензон Л. С., Движение природных жидкостей и газов через поровую среду, ОНТИ, 1947.
3. Wyllie M. R. I. and Gregory A. R., Industrial Engineering Chemistry, v. 47, № 7, 1955, p. 1379.
4. Slichter, Annual Report Geolog. Survey, № 2, 1897, p. 305.
5. Buchanan A. S. and Heyman E., Transactions Faraday Society, v. 44, 1948, p. 318.
6. Emmet P. H., Kreamer E. O., Advances in Colloid Science Intersact Publication, New York, 1942.
7. Kwong N. S., Adams Y. T., Johnson Y. F., Piret E. L., Chemical Engineering Progress, № 8, 1949, p. 808.

Поступила в редакцию
20/V 1961 г.

Н. П. ГРУДИНКИНА

ВНИИМ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА СЕРЕБРА НА МАСС-СПЕКТРОМЕТРЕ ТИПА МИ-1305

В статье дано краткое описание методики анализа изотопного состава серебра. Приведены данные анализа образца серебра.

Для определения одной из основных точек Международной температурной шкалы во ВНИИМ применяется металлическое серебро. При проведении исследований необходимо знать не только чистоту, но и изотопный состав образцов серебра.

Во ВНИИМ разработана методика анализа изотопного состава металлического серебра и аттестованы образцы серебра, предназначенные для работ по международным сличениям реперных точек Международной температурной шкалы.

Впервые изотопный состав серебра был определен Астоном в 1934 г. [1], который использовал в качестве исходного образца хлорное серебро. Анализ производился на масс-спектрографе, поэтому полученные им данные содержали большие ошибки измерений.

Следующая работа по определению изотопного состава серебра вышла в 1943 г. [2]. Определение производилось на масс-спектрометре специальной конструкции. В статье не приведено описания ни конструкции прибора, ни методики анализа.

Третье определение изотопного соотношения серебра было сделано в 1948 г. [3]. Измерения производились на двух масс-спектрометрах типа Нира, специально сконструированных для определения изотопных соотношений различных веществ. Анализировалось хлорное серебро в платино-иридиевом печном источнике. Получено содержание изотопов серебра и определен атомный вес изотопа Ag^{107} .

Использование указанных выше работ для проведения анализа было невозможно, так как имеющаяся во ВНИИМ аппаратура отличалась от описанной в статьях и, кроме того, нашей задачей являлась разработка методики для анализа металлического серебра, а не для его соединений, как это делали в предыдущих работах.

Серебро имеет два стабильных изотопа: Ag^{107} и Ag^{109} . Температура плавления серебра $940^\circ C$, потенциал ионизации 7,6 эв. В нашем распоряжении был масс-спектрометр типа МИ-1305 с тремя сменными

источниками. Ввиду того, что серебро имеет большой потенциал ионизации, для него нельзя применять наиболее эффективный в настоящее время источник с поверхностной ионизацией.

Исходя из физических свойств серебра и принимая во внимание, что в районе масс серебра нет масс загрязнений источника (ртуть, вода и пр.), было решено анализировать серебро, используя источник с электронной бомбардировкой. Масс-спектрометр типа МИ-1305 имеет два источника такого типа: один для газового анализа, другой с тиглем для подогрева твердых веществ. Для разработки анализа серебра было использовано оба типа источников.

При анализе с печным источником кусочки серебра подбирали так, чтобы они равномерно заполняли весь тигель. В этом случае испарение происходило более стабильно. После многократных опытов были подобраны следующие оптимальные условия анализа серебра: 1) ускоряющее напряжение — 2 кВ; 2) ионизирующее напряжение — 34 в; ток эмиссии — 1,2 мА; 3) ток подогревателя — 4,5 А.

Для образца серебра были получены следующие данные: изотоп Ag^{107} составляет $(51,40 \pm 0,03)\%$; изотоп Ag^{109} составляет $(48,60 \pm 0,03)\%$.

Эти данные получены на основании 24 измерений, сделанных в течение одного дня с перерывами. Повторные измерения различных дней показали совпадение полученных данных. Условия анализа оставались постоянными. Последние измерения были сделаны по прошествии десяти месяцев со дня первого измерения.

Анализ серебра производился также и на газовом источнике. Для этой цели был изготовлен специальный катод из платины, на который методом контактной сварки приваривали кусочки серебра, а затем катод вставляли в источник вместо запасного катода. Когда катод подогревали, молекулы серебра испарялись, а затем ионизировались электронной бомбардировкой.

Из сравнения результатов анализа, полученных при применении печного и газового источников, можно было сделать вывод, что более стабильные и воспроизводимые данные получаются при применении печного источника. В тигле происходит более равномерное испарение. Кроме того, при работе с газовым источником не всегда удается изготовить совершенно одинаковые катоды, поэтому для каждого катода приходится изменять условия анализа, тогда как при печном источнике условия анализа остаются постоянными.

Таким образом, можно рекомендовать производить анализы изотопного состава металлического серебра в печном источнике, применяя указанные выше режимы работы.

В таблице приведены данные изотопного состава образцов серебра, полученные различными авторами.

Автор	Ag^{107} , %	Ag^{109} , %
Астон	52,50	47,50
Пауль	51,92	48,08
Вайте и Камерон	$51,35 \pm 0,07$	$48,65 \pm 0,07$
ВНИИМ	$51,40 \pm 0,03$	$48,60 \pm 0,03$

Как видно из таблицы, наши данные очень близки к данным, полученным в 1947 г. Вайте и Камероном. В качестве образцов было взято металлическое серебро, очищенное электролизом во ВНИИМ. Чистота образцов серебра была 99,999%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Aston F. W., Proceedings of the Royal society of London, April 1935, p. 396.
2. Paul W., Naturwiss, № 31, 1943, p. 419.
3. White J. R. and Cameron A. E., The Physical Review, v. 74, № 9, 1948, p. 991.

Поступила в редакцию
21/1 1961 г.

М. Г. ПЕВЗНЕР

ВНИИМ

ТЕРМОЭМИССИОННЫЕ ИСТОЧНИКИ ИОНОВ ДЛЯ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

В статье дан краткий обзор развития термоэмиссионных источников ионов: от однопольных к многопольным. Рассматриваются их теория, недостатки и преимущества. Приведены наиболее интересные конструкции.

За последнее время для масс-спектрометрического анализа веществ в твердой фазе начали широко применять термоэмиссионные источники ионов. В этих источниках ионы образуются при отрыве молекулы вещества от раскаленной поверхности подложки.

Среди прочих методов образования ионов термоэмиссионный способ выделяется рядом преимуществ [1].

Во-первых, он во многом разрешает проблему «памяти» и фона, так как в образовании ионов участвует лишь вещество, покрывающее нить.

Во-вторых, количество образца, необходимое для образования ионного тока, на несколько порядков меньше, чем при других методах образования ионов — менее 1 мкг.

Простейший источник с поверхностной ионизацией состоит из одной нити, на которую наносится образец. При нагревании нити в масс-спектрометре часть атомов и молекул образца испаряется в виде ионов. Эффективность ионизации выражается уравнением Саха — Ленгмюра:

$$\frac{n^+}{n^0} = e^{\frac{e(\varphi - I)}{KT}}, \quad (1)$$

где $\frac{n^+}{n^0}$ — отношение заряженного и незаряженного компонентов;

e — заряд электрона;

φ — работа выхода испаряющей поверхности;

I — потенциал ионизации образца;

K — постоянная Больцмана;

T — абсолютная температура.

Из этой приближенной формулы вытекают требования, предъявляемые к материалу нити и к исследуемому образцу вещества. Образец должен иметь низкий потенциал ионизации (в основном это щелочные металлы и редкие земли), материал нити должен иметь большую работу выхода, кроме того, он должен быть огнеупорным, так как иони-

зация нити более эффективна при более высокой температуре. Поэтому в качестве материала для нитей обычно используют тантал или вольфрам, имеющие точку плавления около 3000°C и работу выхода около $4,5 \text{ э}$.

При анализе Rb и Cs на вольфрамовой нити удалось добиться очень большой эффективности, снизив количество пробы, необходимое для анализа, до 10^{-10} г .

Принципиальная схема однонитного источника представлена на рис. 1, а. Исследуемый образец в виде порошка может быть помещен внутрь вольфрамовой спирали или в виде пасты нанесен на накаливаемую вольфрамовую ленту.

В более совершенных конструкциях однонитных термоэмиссионных источников образец вводят в вольфрамовый тигель, разогреваемый электронной бомбардировкой [2, 3]. Некоторые конструкции [4] предусматривают возможность ограничения перегрева деталей источника при помощи системы водяного охлаждения (иногда воздушного [5]).

На рис. 1, б изображен однонитный источник, описанный Нэффом [1]. Нитью накала является вольфрамовая проволока длиной 10 мм и диаметром $0,1 \text{ мм}$. Слой пробы наносится на нить в виде наплавленного валика $0,3 \text{ мм}$ толщиной и $0,8 \text{ мм}$ длиной. Плоский электрод над нитью используется как отражатель ионов. На него подано $+ (800 \div 1200) \text{ в}$; заземленная диафрагма с отверстием $2,5 \text{ мм}$, расположенная под катодом, выравнивает ионный пучок. Середина нити имеет U-образную форму для фиксации валика в центре нити. На катод подается $+800 \text{ в}$. Нагрев катода осуществляется от двухвольтовой аккумуляторной батареи. Источник работал в обычном масс-спектрометре 90° секторного типа. Для увеличения чувствительности метода площадь покрытия нити накала образцом должна быть как можно больше. Недостатком источника является колебание величины эмиссии при нагреве нити накала, что снижает точность измерений до $0,5\text{--}5\%$, в зависимости от элемента.

Принципиальным недостатком однонитных термоэмиссионных ионных источников является одновременная зависимость степени ионизации (1) и степени испарения исследуемого образца от температуры одной и той же нити накала. Многие материалы нужно нагреть до высокой температуры для обеспечения достаточной эффективности их ионизации, но при этой температуре интенсивность ионного тока быстро падает вследствие «выгорания» образца. Испарение пробы может произойти так быстро, что для производства измерения не останется времени.

Частичное разрешение этой проблемы при сохранении однонитного принципа термоэмиссионного источника предложил Кендалл [6]. Источник Кендалла был сконструирован с целью уменьшения фракционирования ионов, являющегося весьма существенным недостатком не только однонитного, но и многонитного источников. Конструкция источника приведена на рис. 2. Нить — вольфрамовая лента $0,5 \times 0,25 \text{ мм}$ — приваривается точечной сваркой к вершинам стержней (диаметр $1,8 \text{ мм}$),

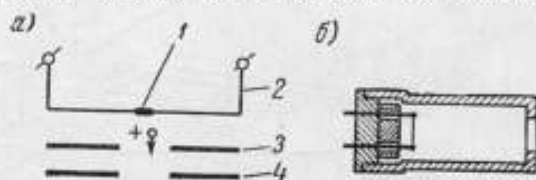


Рис. 1. Однонитный источник ионов.

а — принципиальная схема:

1 — проба; 2 — нить накала (вольфрам); 3 — вытягивающий электрод; 4 — ускоряющий электрод.

б — внешний вид источника.

укрепленных в блоке. В источнике происходит поверхностная ионизация паров образца. Образец помещается в точку, помеченную X на конце ионизирующей нити. В этой точке температура достаточно высока для испарения, но слишком низка, чтобы дать значительную ионизацию. Нить с образцом заключены в экран с крышкой, изготовленные из тантала толщиной 0,25 мм. В крышке имеется окно (8×4 мм), большая ось которого проходит над центром нити перпендикулярно самой

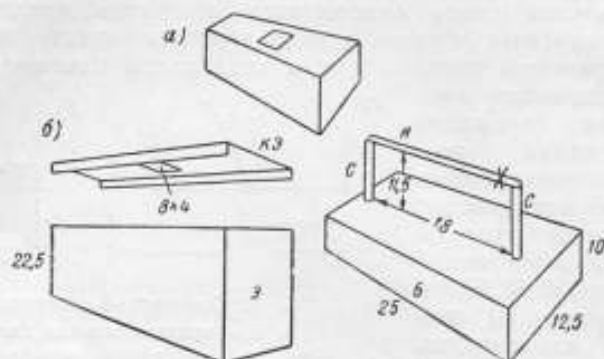


Рис. 2. Конструкция однонитного источника Кендалла.
 а — общий вид; б — детали источника:
 Б — блок источника; С — стойка; Н — нить; Э — экран; КЭ —
 крышка экрана.
 X — место навески образца.

нити. Экран имеет потенциал -1 в по отношению к нити. Область максимальной ионизации располагается в центре нити, где температура наивысшая, т. е. как раз под щелью крышки экрана, а непрерывная откачка через щель обеспечивает приток паров образца от края нити к центру. В таком источнике 1 мкг калия в течение нескольких часов давал устойчивый ток 10^{-10} а. Ошибки изотопного определения калия не превышали 0,3%. Никаких заметных эффектов фракционирования не обнаружено, и все же такой источник решал очень узкие задачи, а в других условиях, для других металлов, его применение неэффективно. Источник не разрешил полностью проблемы независимой регулировки температуры ионизации и степени испарения образца. Это приводит к низкой эффективности ионизации для веществ, имеющих $I > \varphi$ и испаряющихся при низких температурах.

Есть и ряд других недостатков однонитных источников [7]. Некоторые элементы, например редкие земли, при поверхностной ионизации испаряются или в виде металлов, или в виде монооксидов, в зависимости от температуры нити. Но так как в однонитном источнике температура устанавливается по степени испарения, то мы не можем контролировать молекулярную форму испаренного компонента.

Для веществ, испаряющихся при низкой температуре, возникает еще одна трудность — проблема фона, вызванного поверхностной ионизацией углеводородов; вещества же с высоким потенциалом ионизации (например Pt) вообще не поддаются анализу в однонитных источниках. Кроме того, в однонитных источниках часто бывает трудно предсказать эффективность ионизации вследствие взаимодействия между образцом и поверхностью нити и изменения работы выхода нити в результате этого взаимодействия. Для ликвидации указанных затруднений были сконструированы многонитные термоэмиссионные источники ионов. Идея этого источника состоит в том, что одна нить обеспечивает испа-

рение образца и регулируется в определенном интервале не очень высоких температур; вторая же нить, нагретая до максимально возможной температуры, обеспечивает эффективную поверхностную ионизацию образца.

В 1949 г. М. М. Бредов [8] разработал одну из первых конструкций термоэмиссионного источника для щелочных металлов с разделением операций испарения и ионизации образца. Конструкция этого источника (рис. 3) состоит из двух смежных камер: испарительной камеры из тантала толщиной 0,2 мм и камеры ионизации из тантала толщиной 0,1 мм. Исследовались хлористые соли щелочных металлов; их засыпали в испарительную камеру через специальное закрывающееся отверстие. Подогрев обеспечивали вольфрамовые спирали. В общей стенке обеих камер проколоты соединительные отверстия. В ионизационной камере расположена спираль ионизации. В передней стенке ионизационной камеры имеется окно по форме пучка, заваренное фольгой, с проколотыми внутрь 400 отверстиями диаметром 0,1 мм. Источник обеспечивает постоянство интенсивности ионного пучка в течение нескольких десятков часов. Недостаток — ограниченность применения и большой расход пробы.

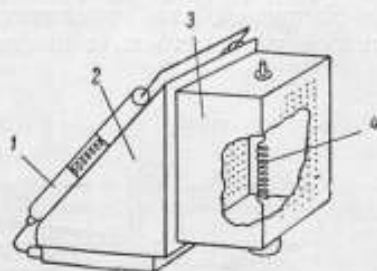


Рис. 3. Термоэмиссионный ионный источник М. М. Бредова;

1 — вольфрамовая спираль подогрета; 2 — испарительная камера; 3 — камера ионизации; 4 — спираль ионизации.

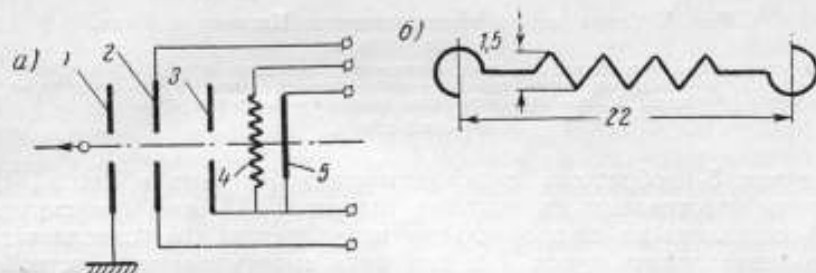


Рис. 4. Двухнитный источник ионов. а — схема источника; б — ионизатор, 1 — ускоряющий электрод; 2 — блок фокусирующей и вытягивающей линз; 3 — экран; 4 — ионизатор; 5 — испаритель.

Более усовершенствованная конструкция двухнитного источника была разработана в 1956 г. [5]. Схема работы источника видна из рис. 4, а. Для увеличения площади ионизации ионизатор делают не в виде прямой ленты, а в форме пилы (рис. 4, б). Степень ионизации можно регулировать или изменением накала испаряющей и ионизирующей нитей, или сближением обеих нитей. В источнике применена система экранировки и воздушного охлаждения во избежание нагрева деталей источника накаливаемыми нитями. Источник сразу же после включения дает хорошую стабильность ионного пучка. Но наиболее эффективной является конструкция трехнитного или так называемого многонитного термоэмиссионного ионного источника, впервые предложенная Ингрэмом и Хессом [9] в конце 1952 г.

Сравнительная эффективность ионизации многонитного и однонитного источников [7] выражается уравнением

$$\frac{n_{T_1}^+}{n_{T_2}^+} = e^{\frac{e(\varphi - U)}{kT}} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right), \quad (2)$$

где T_1 и T_2 — температуры нити ионизации в обоих источниках.

Например, для гадолиния эффективность ионизации возрастает в многонитном источнике примерно в 10^4 раз.

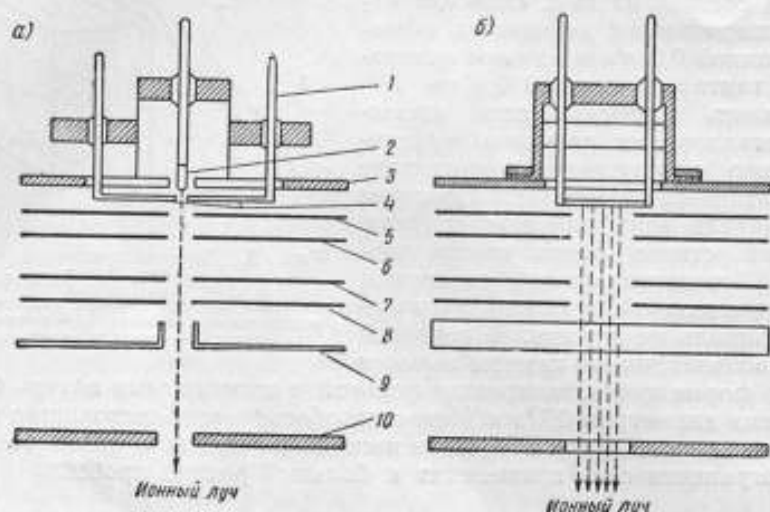


Рис. 5. Схема многонитного источника Ингрэма и Хесса.

а — вид спереди;

1 — выдвижное устройство; 2 — нить ионизации; 3 — экран нитей; 4 — две нити образца; 5 — дефокусирующая щель; 6 — избирательная щель; 7 — фокусирующая щель; 8, 10 — коллимирующие щели; 9 — центровка луча.

б — вид сбоку.

На рис. 5 изображена схема источника Ингрэма и Хесса [7]. Все пластины изготовлены из нихрома толщиной 0,5 мм. Фокусирующая щель составлена из двух отдельных полупластин, что позволяет дополнительно центрировать пучок. Все три нити смонтированы в устройстве, которое может выдвигаться из масс-спектрометра независимо от остальной части источника, что обеспечивает более быструю смену образцов. Пластины разделяются кварцевыми прокладками, так как пирекс дает утечку при нагреве. Вторая нить для образца была вначале введена для того, чтобы создать электрическую симметрию для нормальной траектории иона. Присутствие второй нити для образца выгодно и с той точки зрения, что образцы можно очищать последовательным испарением с одной нити на другую. При работе источника все три нити находятся под одним потенциалом. Так как это самый положительный потенциал в источнике, то возможность ионизации электронной бомбардировкой исключается. Первые две пластины за нитями необычны: они дефокусируют ионный пучок. Эти пластины предназначены для того, чтобы разделить ионизацию, происходящую на ионизирующей нити, и ионизацию на нитях образца. Подавая на дефокусирующую щель потенциал на 200 в меньше, чем на нити, а на избирательную щель еще на 10 в меньше, можно расфокусировать ионы, появившиеся на нитях образцов без заметной расфокусировки эмиссии с нити ионизации.

Используя этот источник, Ингрэму удалось проанализировать ряд элементов, недоступных для анализа в однопитном источнике. Например, опыты с никелем дали хорошие результаты при температуре нити 2700°K , в то время как в однопитном устройстве никакой эмиссии никеля не наблюдалось.

Наиболее полное исследование возможностей и недостатков многопитного источника провел Пальмер [10]. Не изменяя конструкции источника, он добился отличных результатов путем сочетания термоэмиссионного источника с высокочувствительным приемным устройством, поставив на выходе электронный умножитель [10, 11]. Пальмер указал пути устранения затруднений, встретившихся при работе многопитного источника. Такими затруднениями могут быть: высокий потенциал ионизации образца, эффекты фракционирования и эффекты памяти.

а) Материалы с высоким потенциалом ионизации. Для таких материалов, как бор и кадмий, имеющих потенциал ионизации свыше 8 в, даже очень высокая температура нити в источнике не способна обеспечить интенсивные ионные пучки. Предлагается анализировать бор по ионам $(\text{Na}_2\text{BO}_2)^+$, образующимся при нагревании бората натрия на вольфраме. Для получения ионов Cd^+ оказалось эффективным нагревать на вольфрамовой нити при $\approx 900^{\circ}\text{C}$ смесь сульфата и бората кадмия.

В отношении анализа вольфрама возникла другая трудность: невозможность изготовления металлической вольфрамовой нити. Может оказаться удобным анализировать ионы $(\text{Na}_2\text{WO}_4)^+$, получающиеся при нагреве вольфрамата натрия на танталовой нити.

Пока еще не найдено удовлетворительной методики для анализа теллура в многопитном источнике.

б) Фракционные эффекты. Это один из основных недостатков всех термоэмиссионных источников, так как работа их обязательно включает испарение образца, при котором в первую очередь испаряются легкие изотопы. Это особенно наглядно при анализе лития, так как его изотопы имеют малые массовые числа — 6 и 7. Отношение изотопов Li^7/Li^6 увеличивается к концу анализа на 8% по сравнению с начальным отношением. Уменьшить эту ошибку можно путем испарения лития в трехпитном источнике при низкой температуре и ионизации на сильно раскаленной вольфрамовой поверхности. Вообще ошибки фракционирования можно свести к минимуму, если удастся подобрать рабочий материал, испаряющий молекулы с высокими массами.

в) Устранение эффектов памяти. Эти эффекты особенно сильны при анализе образцов в виде очень летучих смесей, например галогенов. Необходимо для каждого образца ставить новые нити, которые перед анализированием следует потренировать при высокой температуре, чтобы «выжечь» все загрязнения. Это имеет особенно большое значение для случаев применения электронного умножителя, где спектр фона вносит значительные ошибки. Углеродородные примеси (например, от ротационных масляных насосов) конденсируются на холодных нитях. Приходится несколько часов прогревать нити при высокой температуре. Более устойчивый фон дают неорганические примеси материала нити. При применении обычного вольфрама основная примесь — это ионы Na и K. Их удаляют сильным прогревом. Но при $t^{\circ} \approx 2200^{\circ}\text{C}$ возникают добавочные ионные пучки: W^+ , WO^+ , Mo^+ , Ba^+ , наряду с комплексными ионами типа K_2^+ , ..., K_8^+ , затрудняющими анализ тяжелых масс. Единственный способ устранить влияние комплексных ионов — применять исключительно чистый материал для

нити и брать прибор с достаточно высоким разрешением и дисперсией, чтобы различить основное вещество от примеси.

Еще большего увеличения эффективности термоэмиссионных источников удалось достичь благодаря применению рения в качестве материала для нити, ибо работа выхода рения на полвольта больше, чем у вольфрама. Таким образом удалось значительно снизить пики загрязнений ThO, U и K_α, возникающие в самой нити. Чувствительность по сравнению с вольфрамом увеличивается в 3—5 раз.

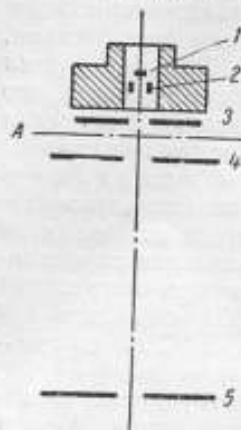


Рис. 6. Усовершенствованная конструкция три-танталового источника. А — примерный район изображения нити. 1 — центральная нить; 2 — боковая нить; 3 — фокусирующий электрод; 4 — вытягивающий электрод; 5 — коллимирующая щель.

Отечественная конструкция три-танталового источника была разработана недавно в Специальном конструкторском бюро аналитического приборостроения АН СССР и в сочетании с электронным умножителем в приемнике ионов применена в масс-спектрометре МИ-1306.

Остроумное усовершенствование три-танталового источника предложил Крэйг [12]. Неудобством стандартного источника Ингрэма является необходимость тщательной геометрической отрегулировки положения нитей и электродов, а это вызывает трудности при частой смене нитей. Крэйг заменил обычную «щель источника» масс-спектрометра безмагнитным изображением самой нити в источнике, оставив все щели источника широкими. Это осуществляется иммерсионными линзами (рис. 6), включающими фокусирующий и вытягивающий электроды, образующие изображение нити в пределах собственного поля электродов, примерно, в районе А. Коллимирующая щель ограничивает расхождение пучка на выходе до $\pm 0,5^\circ$. Фокусирующий электрод, разделенный на две полупластины, обеспечивает

центрирование пучка. Изменением потенциала фокусирующих электродов можно регулировать ширину изображения нити от 0,3 до 0,1 от геометрической ширины нити. При этом меняется интенсивность ионного пучка.

Преимущества новой конструкции ионного источника: 1) простота конструкции и ионной оптики; 2) отпадает необходимость точной регулировки положения нитей; 3) наличие широких щелей позволяют сочетать высокую чувствительность с высоким разрешением. Кроме того, небольшое отрицательное смещение потенциалов боковых нитей позволяет подавать ионы углеводородов, возникающие на этих нитях.

Разработка новой методики для анализа ряда твердых веществ поможет еще более расширить применимость термоэмиссионных ионных источников в масс-спектрометрии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Нэфф Г., Ионный источник для изучения термической эмиссии, Сб. «Прикладная масс-спектрометрия» (перевод с англ.), Гостоптехиздат, 1958, стр. 232.
2. Shaw A. E., Phys. Rev., v. 71, 1947, p. 227.
3. Shaw A. E., An Intense Positive Ion Source for Solids, Manhattan District Declassification Committee Report, № 308.
4. Smith, Rumbaugh and West, Phys. Rev., v. 45, 1934, p. 724.

5. Иванов Р. Н., Кукавадзе Г. Н., Двухнитный ионный источник с поверхностной ионизацией для масс-спектрометра, ПТЭ, № 1, 1957, стр. 106.
6. Kendall B. R. F., Rev. Sci. Instr., v. 29, № 12, 1958, p. 33.
7. Ingram M. G. and Churka W. A., Rev. Sci. Instr., v. 24, № 7, 1953, p. 518.
8. Бредов М. М., Источник ионов щелочных металлов, ЖТФ, т. XX, вып. 4, 1950, стр. 476.
9. Ingram M. G. and Hess D. C., Ion source, Patent U. S. A., cl. 250-419, № 2710354, 7.06.55 (st. 28.09.52).
10. Palmer G. H., Journ. Nucl. En., v. 7, 1958, p. 1-13.
11. Palmer G. H., Advances in Mass-Spectrometry ed. by Waldron, London, New York, Paris, Los-Angeles, 1959, p. 89-102.
12. Craig K. D., Journ. Sci. Instr., v. 36, № 1, 1959.

Поступила в редакцию
21/1 1961 г.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	3
Д. К. Коллеров. Метрологические проблемы физико-химических измерений	5
В. В. Александров, Д. К. Коллеров, И. Л. Скорик. Стандартизация шкалы рН	34
Д. К. Коллеров, Н. В. Кузнецова, И. Л. Скорик. Хлорсеребряный полужулемент и метод определения его стандартного потенциала в цепях без переноса	42
В. В. Александров, Л. В. Врублевская, Д. К. Коллеров, Н. В. Кузнецова, И. Л. Скорик. Образцовые буферные растворы и их значение рН в промежутке температур 0—95°С	59
Т. И. Сорокоумова, Н. А. Чесноков. Калибровочные жидкости и поверка вискозиметров с диаметрами капилляров свыше 2 мм	80
Г. А. Маляров, Т. И. Сорокоумова, Л. П. Степанов, И. А. Стульгинская. Исследование калибровочных жидкостей для поверки вискозиметров	86
И. А. Стульгинская, Н. А. Чесноков. Вязкость воды в интервале температур от 0 до 60°С	100
Д. К. Коллеров. О сорбционной способности стекла	107
Н. П. Грудинкина. Определение изотопного состава серебра на масс-спектрометре типа МИ-1305	117
М. Г. Певзнер. Термомассионные источники ионов для масс-спектрометрического анализа	120

Редактор издательства *Н. Н. Александрова*

Технический редактор *Р. Г. Польская*

Корректор *Л. Н. Кири*

Подписано к печати 23/IV 1963 г. Уч.-изд. л. 11 Формат бумаги 70×108 ^{1/16}
 Печ. л. 8 М-22222 Тираж 2000 Заказ 402

2-я типография Военного издательства Министерства обороны СССР
 Ленинград, Д-65, Дворцовая пл., 10

Цена 77 коп.

3
5
34
42
59
80
85
100
107
117
120

Цена 77 коп.