ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СТАНДАРТОВ
СОВЕТА МИНИСТРОВ СССР

ВСЕСОЮЗНЫЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ МЕТРОЛОГИИ
ИМ. МЕНДЕЛЕЕВА (ВНИИМ)

МЕТОДИКА

АТТЕСТАЦИИ ОБРАЗЦОВЫХ БУФЕРНЫХ РАСТВОРОВ ДЛЯ ОБЛАСТИ ОТ 6 до 8 ед. pH

МИ 29—75

ИЗДАТЕЛЬСТВО СТАНДАРТОВ
Москва — 1975

gost.e-ecolog.ru

РАЗРАБОТАНА Всесоюзным научно-исследовательским институтом метрологии им. Менделеева (ВНИИМ)

Директор Арутюнов В. О.
Руководитель темы Горина М. Ю.
Исполнитель Глаголева Е. П.

ПОДГОТОВЛЕНА К УТВЕРЖДЕНИЮ Лабораторией законодательной метрологии ВНИИМ

Руководитель лаборатории Селиванов М. Н.
Исполнитель Рабинов С. Б.

УТВЕРЖДЕНА Научно-техническим советом ВНИИМ 21 декабря 1972 г. (протокол № 11)

УДК 54—45 : 389.64

МЕТОДИКА

АТТЕСТАЦИИ ОБРАЗЦОВЫХ БУФЕРНЫХ РАСТВОРОВ ДЛЯ ОБЛАСТИ от 6 до 8 ед. pH

МИ 29—75

Настоящая методика распространяется на образцовые буферные растворы смеси фосфатов: калия фосфорнокислого однозамещенного (KH_2PO_4) и натрия фосфорнокислого двузамещенного (Na_2HPO_4) с моляльным отношением фосфатов 1 : 1 и 1 : 3,5 и устанавливают методы и средства их аттестации.

Методика соответствует рекомендации СЭВ по стандартизации РС 1523—68.

1. ОПЕРАЦИИ

1.1. Аттестация образцовых буферных растворов проводится путем сравнения значений pH аттестуемого и эталонного буферных растворов дифференциальным методом в цепях с переносом с водородным элементом.

1.2. При проведении аттестации должны выполняться следующие операции:

проверка правильности показаний pH-метра (п. 5.1);

определение значения pH аттестуемого раствора (п. 5.2).

2. СРЕДСТВА АТТЕСТАЦИИ И МАТЕРИАЛЫ

2.1. При проведении аттестации должны применяться следующие средства аттестации.

2.1.1. Эталонные буферные растворы.

2.1.2. Образцовый pH-метр 1-го разряда типа ОП-2 (см. приложение 1) в качестве компаратора.

2.1.3. Комбинированный прибор по ГОСТ 10374—74.

2.1.4. Азотная кислота по ГОСТ 4461—67.

©Издательство стандартов, 1975

2.1.5. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709—72.
2.1.6. Смазка УН (технический вазелин).
2.1.7. Смазка вакуумная.
2.1.8. Аспирационный психрометр с электромотором типа М-34.
2.1.9. Калий гидрат окиси по ГОСТ 4203—65 (для получения водорода).
2.1.10. Барий гидрат окиси по ГОСТ 4107—69 (для очистки водорода).
2.2. Все вышеупомянутые средства измерений должны иметь действующие документы о поверке или аттестации.
2.3. Вся работа со средствами аттестации проводится согласно инструкциям по эксплуатации.
2.4. Методы очистки веществ для приготовления образцовых буферных растворов приведены в приложении 6.

3. УСЛОВИЯ АТТЕСТАЦИИ

3.1. При проведении аттестации должны соблюдаться следующие условия.
3.1.1. Температура окружающего воздуха 20±2°С.
3.1.2. Влажность окружающего воздуха не более 80%.
3.1.3. Напряжение питания 220±22 В.
3.1.4. Температура воды в термостатной ванне 25±0,1°С.
3.1.5. Разность между температурой аттестуемого и эталонного растворов не должна превышать 0,1°С.
3.1.6. В воздухе не должно быть вредных примесей, вызывающих коррозию приборов.
3.1.7. pH-метр должен быть заземлен.
3.1.8. Промывку ячейки концентрированной азотной кислотой следует производить в соответствии с «Правилами по технике безопасности и производственной санитарии для метрологических институтов и лабораторий государственного надзора за стандартами и измерительной техникой Комитета стандартов, мер и измерительных приборов при Совете Министров СССР» (1969 г.).

4. ПОДГОТОВКА К ИЗМЕРЕНИЯМ

4.1. Перед проведением измерений должны быть выполнены следующие подготовительные работы.
4.1.1. Если pH-метр оборудован новой, не бывшей в употреблении ячейкой, ее следует промыть концентрированной азотной кислотой, дважды разбавленной дистиллированной водой, а затем не менее пяти раз дистиллированной водой.
Ячейку, бывшую в употреблении, промывают дистиллированной водой не менее пяти раз.
4.1.2. Высушить и смазать краны тонким слоем технического вазелина или вакуумной смазкой.

4.1.3. Присоединить pH-метр к источнику питания.

4.1.4. Включить блок термостатирования.

4.1.5. Включить блок получения водорода (сила тока не более 2 А).

5. ПРОВЕДЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

5.1. Проверка правильности показаний pH-метра.

Проверку следует производить после платинирования водородных электродов и в процессе работы не реже одного раза в неделю.

5.1.1. Промыть ячейку эталонным буферным раствором и заполнить им сосуды *5*, *6* и сатуратор (черт. 3, приложение 1).

5.1.2. Поместить подготовленные водородные электроды в сосуды *1*, *2*.

5.1.3. Включить очиститель водорода (лампу).

5.1.4. Пропускать водород через растворы в сосудах *5*, *6* и сатуратор в течение 15 мин.

5.1.5. С помощью кранов *11* заполнить раствором сосуды *1* и *2* до такого уровня, чтобы водородные электроды наполовину находились в растворе.

5.1.6. Пропустить водород через растворы в сосудах *1* и *2* в течение 15 мин таким образом, чтобы водород проходил со скоростью 1—2 пузырька в секунду.

5.1.7. Поместить ячейку в термостатную ванну так, чтобы ее нижняя часть (до уровня платы) находилась в воде, и выдержать при 25±0,1°С не менее 20 мин.

5.1.8. Осторожно открыть кран *3* ячейки для соединения растворов.

5.1.9. Измерять значения э. д. с. в течение часа через каждые 5 мин. Значения э. д. с. при этом вначале уменьшаются, затем остаются постоянными и далее возрастают. Минимальное значение э. д. с., соответствующее состоянию равновесия, должно сохраняться не менее 10 мин. Это значение э. д. с. записывается.

5.1.10. Удалить растворы из сосудов *1* и *2*.

5.1.11. Повторить измерения э. д. с. с новыми порциями растворов, как указано в пп. 5.1.4—5.1.10 (один цикл измерений) не менее пяти раз.

5.1.12. Составить протокол (см. приложение 2). Вычислить среднее арифметическое значение из минимальных (по пп. 5.1.9. и 5.1.11) значений э. д. с. Оно не должно превышать 0,05 мВ при разбросе отдельных измерений не более 0,10 мВ.

Если среднее арифметическое значение э. д. с. больше 0,05 мВ, следует повторить платинирование и измерения.

Если разброс минимальных значений э. д. с. превысит 0,1 мВ, но их среднее будет не более 0,05 мВ, следует провести еще не менее трех измерений. Результаты этих измерений также не должны отличаться от наименьшего из минимальных значений э. д. с., полученного при предыдущих измерениях, более чем на 0,1 мВ. Для

вычисления среднего значения берутся все полученные результаты. При повторном получении разброса, превышающего 0,1 мВ, следует заново провести платинирование электродов (см. приложение 5) и все измерения.

5.2. Определение значения pH аттестуемого раствора

5.2.1. Промыть сосуды *2* и *6* аттестуемым раствором и заполнить им сосуд *6* (см. приложение 1, черт. 3).

Пропустить водород, как указано в пп. 5.1.4, 5.1.6.

5.2.2. Производить измерения, как указано в пп. 5.1.7—5.1.9.

5.2.3. Составить протоколы (см. приложение 2). Вычислить среднее арифметическое значение из минимальных значений э. д. с.

5.2.4. Вычислить значение pH аттестуемого раствора по формуле

$$pH_x = pH_э + \frac{\overline{E}}{0{,}0592},$$

где $pH_э$ — значение pH эталонного буферного раствора, равное 6,865 или 7,413 ед. pH при 25±0,1°С;

pH_x — значение pH аттестуемого буферного раствора;

$\overline{E}$ — среднее арифметическое минимальных значений э.д.с., В.

Примечание. Значение $\overline{E}$ берется отрицательным, если при измерениях по п. 5.2 необходимо произвести переполюсовку электродов по отношению к порядку их подключения при измерениях по п. 5.1.

5.2.5. Значение pH аттестуемого раствора должно находиться в пределах 6,860—6,870 ед. pH для раствора «фосфаты 1 : 1» и в пределах 7,408—7,418 ед. pH для раствора «фосфаты 1 : 3,5».

6. ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

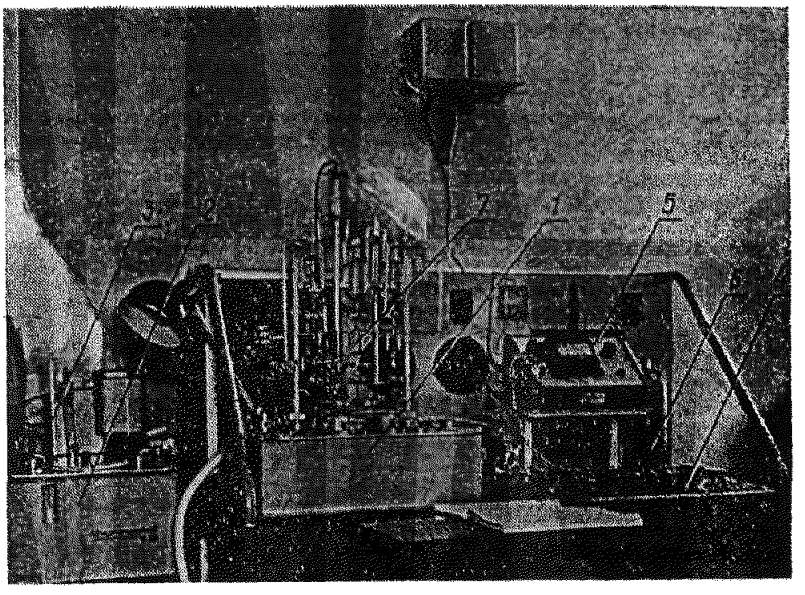
6.1. Аттестуемый раствор снабжается свидетельством об аттестации по 2-му разряду с указанием приписанного ему значения pH (см. приложение 3 и 4).

ОБРАЗЦОВЫЙ pH-МЕТР 1-го РАЗРЯДА ТИПА ОП-2
(краткое описание)

Образцовый pH-метр (черт. 1) состоит из измерительного блока, блока получения и очистки водорода и блока термостатирования.

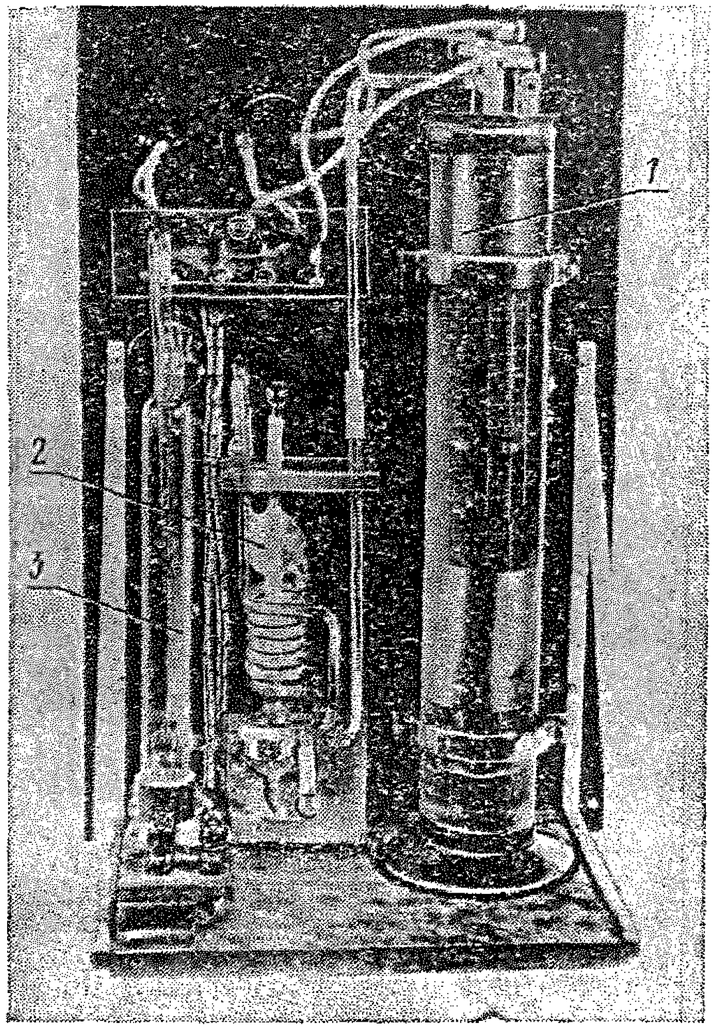
Измерительный блок (см. черт. 1) включает высокоомный потенциометр *4*, типа Р-37 с источником питания, микровольтамперметр *5* типа Р-325, нормальный элемент *6* класса 0,005 и измерительную ячейку *7*.

Блок термостатирования (см. черт. 1) включает ультратермостат типа И-10 (или термостат типа ТС-16, или других типов с погрешностью регулирования температуры не более ±0,05°С), водяную термостатную ванну и контактный термометр *3*.

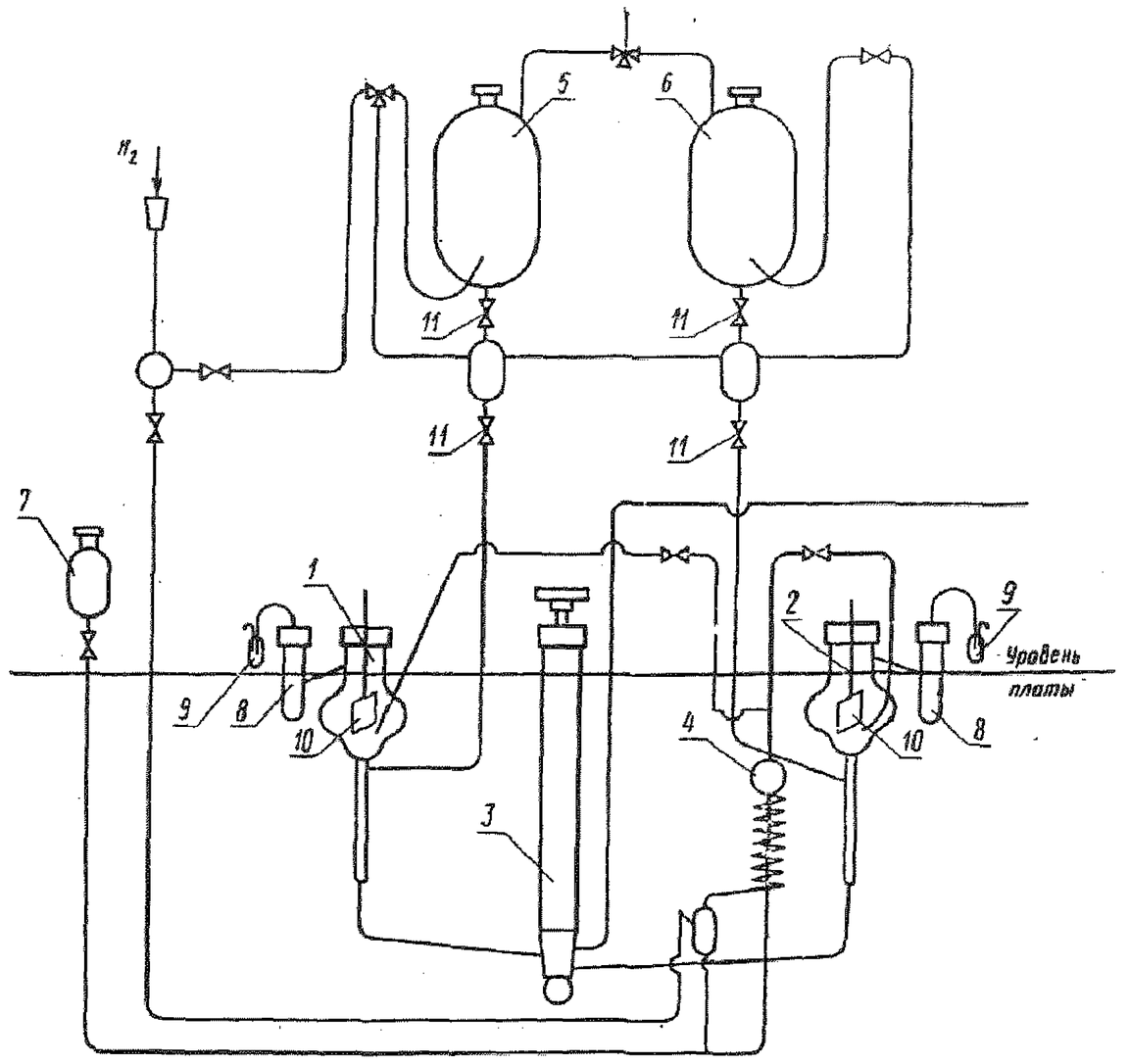


Черт. 1

Блок получения и очистки водорода (черт. 2) состоит из электролизера *1* колокольного типа со вспомогательным катодом, заполненного наполовину 20%-ным раствором гидрата окиси калия, сатуратора *2* с раствором гидрата окиси бария и лампы с накаленной платиновой проволокой *3*.



Черт. 2



Черт. 3

Измерительная ячейка (черт. 3) состоит из сосудов *1* и *2* для водородных электродов, сосудов *5* и *6* для эталонного и аттестуемого растворов, кранов для соединения растворов *3*, сатуратора *4*, сосуда для заполнения сатуратора раствором *7*, каплеуловителя *8*, водяных затворов *9* и крана *11* для заполнения сосудов *1*, *2* растворами. Два образцовых термометра 3-го разряда с ценой деления 0,1°С должны быть закреплены вблизи сосудов *1* и *2*.

В сосуды *1* и *2* помещены водородные электроды *10*, представляющие собой платиновые пластины площадью 1 см² каждая, покрытые платиновой чернью (см. приложение 5). Ячейка должна быть выполнена из химически устойчивого прозрачного материала.

ФОРМА ПРОТОКОЛА

Протокол № измерений при аттестации

Значения pH эталонного раствора при 25°С... ед. pH
Номер партии аттестуемого раствора...
Номер серии аттестуемого раствора ...

Номер цикла измерений	Время начала цикла измерений	Время соединения растворов	Температура термостата, °С		Значения э. д. с.	
			показания 1-го термометра	показания 2-го термометра	E, мВ	$E_{мин}$

Дата _____

Подпись поверителя _____
(подпись)

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

СВИДЕТЕЛЬСТВО

Буферный раствор смеси фосфатов калия фосфорнокислого однозамещенного KH_2PO_4 и натрия фосфорнокислого двузамещенного Na_2HPO_4 с моляльным отношением фосфатов 1 : 1, изготовленный _____ (организация-изготовитель), аттестован в качестве образцового раствора 2-го разряда в цепях с переносом с биводородным элементом.

Значение pH при 25±0,1°С составляет _____ (вычисленное значение) со средним квадратическим отклонением, не превышающим 0,003 ед. pH.

Срок годности раствора в запаянной ампуле — 1 год

Дата выпуска _____

М. П.

Руководитель лаборатории _____ (подпись)

Поверитель _____ (подпись)

« » _____ 19 г.

ПРИЛОЖЕНИЕ 4

СВИДЕТЕЛЬСТВО

Буферный раствор смеси фосфатов: калия фосфорнокислого однозамещенного KH_2PO_4 и натрия фосфорнокислого двузамещенного Na_2HPO_4 с моляльным отношением фосфатов 1 : 3, 5, изготовленный _____ (организация-изготовитель), аттестован в качестве образцового раствора 2-го разряда в цепях с переносом с биводородным элементом.

Значение pH при 25±0,1°С составляет _____ (вычисленное значение) ед. pH со средним квадратическим отклонением, не превышающим 0,003 ед. pH.

Срок годности раствора в запаянной ампуле — 1 год

Дата выпуска _____

М. П.

Руководитель лаборатории _____ (подпись)

Поверитель _____ (подпись)

« » _____ 19 г.

ПЛАТИНИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОДОВ

1. Новые электроды следует очистить погружением на 2 мин в смесь из трех объемов концентрированной соляной кислоты HCl, одного объема азотной кислоты HNO_3 и четырех объемов дистиллированной воды. После очистки промыть электроды дистиллированной водой и высушить. Бывшие в употреблении электроды следует только промыть дистиллированной водой.

2. В качестве электролита для платинирования применяется раствор, содержащий 3,65 г платинохлористоводородной кислоты $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ и 0,023 г уксуснокислого свинца $Pb(C_2H_3O_2)_2$ на 100 мл дистиллированной воды.

3. Электроды, подлежащие платинированию, соединяются с отрицательным полюсом четырехвольтовой батареи, вспомогательный электрод соединяется с положительным полюсом. Электролиз производить при силе тока 100 мА в течение 6 мин для новых электродов и в течение 1 мин для бывших в употреблении. Выделение газа не должно быть бурным. После электролиза платина должна быть покрыта бархатисто-черным слоем платиновой черни.

4. Промыть электроды дистиллированной водой, поместить в сосуд со слабым раствором серной кислоты (1—2 капли концентрированной серной кислоты H_2SO_4 химически чистой — на 100 мл дистиллированной воды) и соединить с полюсами батареи, как указано выше. Пропускать ток силой 100 мА в течение 15 мин. Выделение водорода не должно быть бурным. Затем в течение 2 ч промывать электроды в проточной дистиллированной воде и хранить в дистиллированной воде.

5. При ежедневной работе электроды следует платинировать не реже одного раза в неделю.

МЕТОДЫ ОЧИСТКИ ВЕЩЕСТВ ДЛЯ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ОБРАЗЦОВЫХ БУФЕРНЫХ РАСТВОРОВ

1. В качестве исходных веществ следует применять KH_2PO_4 чистый для анализа (ч. д. а.) или чистый (ч.) по ГОСТ 4198—75 и 4172—66 соответственно.

2. Метод очистки KH_2PO_4.

2.1. Соль ч. д. а. следует перекристаллизовать три раза: первый и третий раз из водных растворов, второй из спирто-водного. Перекристаллизацию производят следующим образом: 600 г соли растворить в 1 л дистиллированной воды при температуре 80—90°С, полученный раствор профильтровать через фильтр на воронке с обогревом. Фильтрат охладить ледяной водой (смесь льда и воды) при периодическом помешивании. Выпавшие кристаллы отделить от раствора на фильтре из пористого стекла № 3 с помощью водоструйного насоса и растворить в 1,5 л дистиллированной воды при комнатной температуре. В полученный раствор при перемешивании добавить 1 л дважды перегнанного этилового спирта. Смесь охладить ледяной водой, выпавшие кристаллы отделить от раствора на фильтре № 3 и растворить в бидистилляте при 80—90°С (удельная электропроводность бидистиллята не должна превышать $1{,}8 \cdot 10^{-4}$ См/м при 20°С). Раствор охладить ледяной водой, выпавшие кристаллы отделить на фильтре № 3.

2.2. Соль квалификации ч. следует перекристаллизовать четыре раза: три раза из водных растворов и один (вторую кристаллизацию) — из спирто-водного. Для четвертой кристаллизации следует применять бидистиллят такого же качества, как и для третьей.

2.3. Сырые кристаллы перенести в чашки Петри или фарфоровые и сушить в течение нескольких дней в сушильном шкафу при температуре 110°С до установления постоянной массы.

2.4. Готовую соль поместить в стеклянные банки с притертыми пробками.

3. Методы очистки Na_2HPO_4

3.1. Соль ч. д. а. следует перекристаллизовать три раза из водных растворов. Перекристаллизацию производят следующим образом:

300 г исходной соли растворить в 1 л дистиллированной воды при температуре 30°С. Полученный раствор профильтровать через фильтр из пористого стекла № 4. Фильтрат охладить ледяной водой при периодическом помешивании. Выпавшие кристаллы отделить на фильтре № 3 с помощью водоструйного насоса и повторить кристаллизацию еще два раза, причем последний раз — из раствора, приготовленного на бидистилляте.

3.2. Соль ч. перекристаллизовывать четыре раза, причем последний раз из раствора, приготовленного на бидистилляте.

3.3. После перекристаллизации следует осторожно подсушить кристаллы в эксикаторе над плавленным хлористым кальцием $CaCl_2$ в течение двух недель, или осушить кристаллы перегнанным этиловым спиртом. Затем сушку продолжать в сушильном шкафу при температурах: 50°С в течение двух недель и при 120°С — в течение нескольких дней до установления постоянной массы.

3.4. Готовую соль хранить в банке с притертой пробкой, залитой парафином. Na_2HPO_4 гигроскопичен, поэтому перед применением просушить соль 1—2 ч при 120°С до установления постоянной массы.

МЕТОДИКА
аттестации образцовых буферных растворов для области от 6 до 8 ед. pH

МИ 29—75

Редактор *Н. Б. Заря*
Технический редактор *Г. А. Макарова*
Корректор *А. Л. Якуничкина*

Т—18542 Сдано в наб. 30.06.75 Подп. в печ. 04.11.75 Ф-т изд. 60×90¹/₁₆
Бумага тип. № 1 1,0 п. л. 0,60 уч.-изд. л. Тираж 3000

Издательство стандартов. Москва, Д-22, Новопресненский пер., 3
Тип. «Московский печатник», Москва, Лялин пер., 6. Зак. 1196

gost.e-ecolog.ru