ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР ПО СТАНДАРТАМ

ВСЕСОЮЗНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ АВТОМАТИЗАЦИИ СРЕДСТВ МЕТРОЛОГИИ (ВНИИАСМ)

МЕТОДИКА

ПОВЕРКИ И КАЛИБРОВКИ ИОНОСЕЛЕКТИВНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ С НАТРИЕВОЙ, КАЛИЕВОЙ, МЕДНОЙ, НИТРАТНОЙ И ИОДИДНОЙ ФУНКЦИЯМИ

МИ 151—78

Москва
ИЗДАТЕЛЬСТВО СТАНДАРТОВ
1978

gost.e-ecolog.ru

РАЗРАБОТАНА Всесоюзным научно-исследовательским институтом автоматизации средств метрологии (ВНИИАСМ)

Директор Г. В. Бокучава

ПОДГОТОВЛЕНА К УТВЕРЖДЕНИЮ лабораторией нонометрии

Руководитель лаборатории В. М. Мохов
Руководитель темы И. П. Багдасарова
Исполнители: И. П. Багдасарова, О. Р. Герасимова, А. Г. Кекелия, Ж. П. Микадзе

УТВЕРЖДЕНА Научно-техническим советом института 16 декабря 1977 г. (протокол № 9)

УДК 543.257.2.089.6(083.74)

МЕТОДИКА

ПОВЕРКИ И КАЛИБРОВКИ ИОНОСЕЛЕКТИВНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ С НАТРИЕВОЙ, КАЛИЕВОЙ, МЕДНОЙ, НИТРАТНОЙ И ИОДИДНОЙ ФУНКЦИЯМИ

МИ 151—78

Настоящая методика устанавливает методы и средства калибровки и поверки (первичной и периодической) электродов ЭМ-NO_3-01, ЭМ-I-01, ЭМ-Cu-01, а также калибровки электродов ЭСП-05-06, ЭСП-05-14 и ЭСЛ-51-07. Электроды с натриевой и калиевой функциями поверяют по ГОСТ 8.213—76.

1. ОПЕРАЦИИ ПОВЕРКИ

1.1. Внешний осмотр.

1.2. Определение потенциала электрода.

1.3. Определение крутизны ионной характеристики электрода.

1.4. Определение отклонения ионной характеристики электрода от линейности.

2. ОПЕРАЦИИ КАЛИБРОВКИ

Калибровка заключается в определении зависимости потенциала электрода от активности анализируемого иона в бинарных растворах или от концентрации анализируемого иона в многокомпонентных растворах.

2.1. В бинарных растворах электрод калибруют путем измерения потенциала электрода в растворах с известным значением активности анализируемого иона.

2.2. В многокомпонентных растворах электрод калибруют путем измерения потенциала электрода в калибровочных растворах с различной концентрацией определяемого иона, содержащих те же компоненты и имеющих ту же ионную силу, что и анализируемые растворы.

© Издательство стандартов, 1978

3. СРЕДСТВА ПОВЕРКИ И КАЛИБРОВКИ

3.1. При проведении поверки электродов используют:

установки для поверки комплекта pH-метра УПКП-1 или электродов УПЭ-02, аттестованные органами метрологической службы Госстандарта;

аналитические весы ВЛА-200-1 с погрешностью измерения не более ±0,2 мг;

мерные колбы 2-250-2, 2-500-2, 2-1000-2 по ГОСТ 1770—74;

бюретку 6-1-50 по ГОСТ 20292—74;

пипетку 6-1-10 по ГОСТ 20292—74;

стеклянный стакан емкостью 100—200 мл;

посуду для хранения растворов (стеклянную или полиэтиленовую);

дистиллированную воду по ГОСТ 6709—72;

растворы, приготовленные из реактивов х. ч. (табл. 1).

Таблица 1

Реактив	Номер ГОСТа	Электродная функция
Хлористый натрий	ГОСТ 4233—77	Натриевая
Хлористый калий	ГОСТ 4234—77	Калиевая
Азотнокислый натрий	ГОСТ 4168—66	Нитратная
Иодистый натрий	ГОСТ 8422—76	Иодидная

3.2. При отсутствии установок типов УПКП-1 и УПЭ-02 можно использовать установку, собранную по схеме, приведенной в ГОСТ 8.213—76.

Примечание. При поверке допускается применение вновь разработанных или находящихся в обращении средств измерений, прошедших метрологическую аттестацию в органах Государственной метрологической службы и удовлетворяющих требованиям ГОСТ 8.213—76.

3.3. При проведении калибровки можно использовать цифровые милливольтметры с соответствующими диапазонами измерений и входным сопротивлением не менее $1 \cdot 10^{11}$ Ом.

4. УСЛОВИЯ ПОВЕРКИ И КАЛИБРОВКИ

4.1. Перед измерением потенциала электроды должны быть подготовлены к работе по методике, указанной в паспорте.

4.2. При проведении поверки и калибровки должны соблюдаться следующие условия:

температура окружающего воздуха 25±10°С;

относительная влажность не более 80%;

отсутствие электрических и магнитных полей, влияющих на точность измерений.

4.3. При проведении поверки колебание температуры насыщенного раствора хлористого калия, в котором находится образцовый электрод сравнения (ГОСТ 17792—72), не должно превышать ±1°С. При бо́льших колебаниях температуры в результаты измерений вносят поправку с учетом температурного коэффициента потенциала образцового электрода сравнения. Температура калибровки не должна отличаться от температуры измерения pX анализируемого раствора более чем на 1°С.

4.4. При измерении потенциала температура раствора должна быть установлена за 3—5 мин до начала отсчета показаний прибора, измеряющего ЭДС, с точностью ±1°С.

4.5. На поверку представляют чистые электроды в упаковке с паспортом, содержащим основные метрологические характеристики. Для калибровки отбирают также чистые электроды, дополнительно промытые дистиллированной водой.

4.6. Приготовление растворов

Растворы концентрацией от $1 \cdot 10^{-1}$ до 3 моль/1000 г H_2O приготавливают растворением в 1 л дистиллированной воды соответствующих навесок солей, высушенных до постоянной массы.

Для приготовления растворов концентрацией $1 \cdot 10^{-2}$ моль/1000 г H_2O пипеткой отмеряют 100 мл раствора концентрацией $1 \cdot 10^{-1}$ моль/1000 г H_2O, переносят его в мерную колбу вместимостью 1 л, которую заполняют до метки дистиллированной водой.

Растворы концентрацией $2 \cdot 10^{-1}$ и $5 \cdot 10^{-1}$ моль/1000 г H_2O готовят в соответствии с ГОСТ 8.213—76.

Для приготовления растворов концентрацией $2 \cdot 10^{-2}$ и $5 \cdot 10^{-2}$ моль/1000 г H_2O пипеткой отмеряют по 100 мл раствора концентрацией $2 \cdot 10^{-1}$ и $5 \cdot 10^{-1}$ моль/1000 г H_2O соответственно, переносят в мерную колбу вместимостью 1 л, которую заполняют до метки дистиллированной водой.

Для приготовления растворов концентрацией от $1 \cdot 10^{-3}$ до $1 \cdot 10^{-7}$ моль/1000 г H_2O из каждого раствора предыдущей концентрации отмеряют 100 мл и переносят в мерную колбу вместимостью 1 л, которую заполняют дистиллированной водой для получения каждой следующей десятичной концентрации.

Раствор концентрацией $1 \cdot 10^{-3,5}$ моль/1000 г H_2O готовят по ГОСТ 8.213—76.

Примечание. Растворы необходимо хранить в посуде, изготовленной из материала, не вступающего с ними в реакцию. Растворы концентрацией от $1 \cdot 10^{-1}$ до 3 моль/1000 г H_2O допускается хранить не более одного месяца. Растворы иодистого натрия концентрацией $1 \cdot 10^{-6}$ и $1 \cdot 10^{-7}$ моль/1000 г H_2O готовят непосредственно перед использованием (срок хранения не более 1 ч). Остальные растворы иодистого натрия хранят не более недели.

5. ПРОВЕДЕНИЕ КАЛИБРОВКИ

При проведении калибровки определяют потенциал электрода по отношению к вспомогательному электроду. Электрод калибруют

в растворах (см. приложение), количество, диапазон концентрации и температуру которых определяют в каждом конкретном случае.

6. ПРОВЕДЕНИЕ ПОВЕРКИ

Электроды ЭМ—NO_3-01, ЭМ-I-01, ЭМ-Cu-01 поверяют следующим образом.

6.1. Внешний осмотр

При внешнем осмотре должно быть установлено отсутствие поломок и трещин на корпусе электрода, наличие маркировки.

6.2. Определение метрологических характеристик электрода

6.2.1. Потенциал электрода определяют путем измерения ЭДС системы поверяемый электрод — образцовый электрод сравнения в соответствии с п. 4.4.2 ГОСТ 8.213—76 при температуре 25±1°С в растворах, концентрация которых приведена в табл. 2.

Таблица 2

Тип электрода	Концентрация, моль/1000 г H_2O	Потенциал, мВ	Крутизна характеристики, мВ/ед. pX
ЭМ-NO_3-01	$1\cdot10^{-3}$	466±20	+53,5, . . . , +59,5
ЭМ-I-01	$1\cdot10^{-3}$	165±20	+53,5, . . . , +59,5
ЭМ-Cu-01	$1\cdot10^{-2}$	220±20	−27,6, . . . , −31,6

При первичной поверке потенциал электрода должен соответствовать значению, указанному в табл. 2, при периодической не должен отличаться более чем на ±30 мВ.

6.2.2. Крутизну и отклонение от линейности ионной характеристики определяют путем измерения потенциала в растворах А, Б и В по методике п. 6.2.1 и расчета по формулам (1) и (2).

Раствор А — раствор минимальной концентрации (см. приложение), соответствующей pX верхнего предела измерения для данного типа электрода.

Раствор Б — раствор, значение pX которого меньше pX раствора А на 0,7—1 единицу.

Раствор В — раствор, значение pX которого на 0,7—1 единицу больше pX раствора, соответствующего нижнему пределу измерений для данного типа электрода.

Крутизну ионной характеристики электрода, мВ/ед. pX, определяют измерением потенциалов в растворах Б и В и расчетным путем:

$$S=\frac{E_2-E_1}{pX_2-pX_1}, \qquad (1)$$

где E_1 и pX_1 — значения потенциала и pX в растворе В, мВ и ед. pX;

E_2 и pX_2 — значения потенциала и pX в растворе Б, мВ и ед. pX.

Значение крутизны ионной характеристики, округленное до первого десятичного знака включительно, должно быть не менее значения, указанного в табл. 2.

Отклонение от линейности ионной характеристики электрода определяют измерением потенциалов в растворах А и Б и расчетным путем:

$$\Delta = (pX_3 - pX_2) - \frac{E_3 - E_2}{S}, \qquad (2)$$

где Δ — отклонение ионной характеристики электрода от линейности, ед. pX; E_3 и pX_3 — значения потенциала и pX в растворе А, мВ и ед. pX; S — крутизна ионной характеристики электрода, рассчитанная по формуле (1).

Отклонение значения ионной характеристики электрода от линейности не должно превышать $\pm 0{,}2$ ед. pX.

7. ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ КАЛИБРОВКИ И ПОВЕРКИ

7.1. Результаты калибровки оформляют в виде графической зависимости значений потенциалов от активности (для бинарных растворов) или от концентрации (для многокомпонентных растворов), а также с помощью таблиц.

7.2. Результаты первичной поверки фиксируют в паспорте. При положительных результатах периодической поверки на верхней части электрода наносят поверительное клеймо. Электроды, не соответствующие требованиям настоящей методики, к выпуску из производства и эксплуатации не допускаются.

Таблица 1

Шкала pNa

Концентрация хлористого натрия, моль 1000 г H_2O	Значения pNa при t, °С												
	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	60	70	80
$1 \cdot 10^{-4}$	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00
$1 \cdot 10^{-3,5}$	3,50	3,50	3,50	3,50	3,50	3,50	3,50	3,50	3,50	3,50	3,50	3,50	3,50
$1 \cdot 10^{-3}$	3,01	3,01	3,01	3,01	3,01	3,01	3,01	3,02	3,02	3,02	3,02	3,02	3,02
$1 \cdot 10^{-2}$	2,04	2,04	2,04	2,04	2,05	2,05	2,05	2,05	2,05	2,05	2,05	2,05	2,05
$2 \cdot 10^{-2}$	1,76	1,76	1,76	1,76	1,76	1,76	1,76	1,76	1,77	1,77	1,77	1,77	1,77
$5 \cdot 10^{-2}$	1,38	1,38	1,38	1,38	1,38	1,38	1,38	1,39	1,39	1,39	1,39	1,40	1,40
$1 \cdot 10^{-1}$	1,09	1,09	1,10	1,10	1,10	1,10	1,10	1,10	1,10	1,11	1,11	1,11	1,12
$2 \cdot 10^{-1}$	0,81	0,81	0,81	0,81	0,81	0,81	0,81	0,81	0,82	0,82	0,82	0,83	0,83
$5 \cdot 10^{-1}$	0,42	0,42	0,42	0,42	0,42	0,43	0,43	0,43	0,44	0,44	0,45	0,45	0,46
1,0	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,11	0,11	0,12	0,12	0,12	0,13	0,14	0,16
1,5	−0,10	−0,10	−0,09	−0,09	−0,09	−0,09	−0,08	−0,08	−0,07	−0,07	−0,06	−0,05	−0,04
2,0	−0,24	−0,24	−0,24	−0,24	−0,24	−0,23	−0,23	−0,22	−0,22	−0,22	−0,21	−0,20	−0,20
2,5	−0,35	−0,35	−0,34	−0,34	−0,34	−0,34	−0,34	−0,34	−0,33	−0,33	−0,32	−0,32	−0,31
3,0	−0,44	−0,44	−0,44	−0,44	−0,44	−0,44	−0,43	−0,43	−0,43	−0,43	−0,43	−0,42	−0,42

Таблица 2

Шкала pK

Концентрация хлористого калия, моль/1000 г H_2O	Значения pK при t, °C												
	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	60	70	80
$1 \cdot 10^{-3,5}$	3,50	3,50	3,50	3,50	3,50	3,50	3,50	3,50	3,50	3,50	3,50	3,50	3,50
$1 \cdot 10^{-3}$	3,01	3,01	3,01	3,01	3,01	3,01	3,01	3,02	3,02	3,02	3,02	3,02	3,02
$1 \cdot 10^{-2}$	2,04	2,04	2,04	2,04	2,04	2,05	2,05	2,05	2,05	2,05	2,05	2,05	2,05
$2 \cdot 10^{-2}$	1,76	1,76	1,77	1,77	1,77	1,77	1,77	1,77	1,77	1,77	1,77	1,78	1,78
$5 \cdot 10^{-2}$	1,39	1,39	1,39	1,39	1,40	1,40	1,40	1,40	1,40	1,41	1,41	1,41	1,41
$1 \cdot 10^{-1}$	1,12	1,12	1,12	1,12	1,12	1,12	1,12	1,12	1,12	1,13	1,13	1,14	1,14
$2 \cdot 10^{-1}$	0,84	0,84	0,84	0,84	0,84	0,84	0,84	0,85	0,85	0,85	0,86	0,86	0,86
$5 \cdot 10^{-1}$	0,48	0,48	0,48	0,48	0,48	0,48	0,48	0,48	0,49	0,49	0,50	0,50	0,51
1,0	0,19	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,21	0,21	0,21	0,22	0,22	0,23	0,23
1,5	0,02	0,02	0,03	0,03	0,03	0,04	0,04	0,05	0,05	0,05	0,06	0,06	0,07
2,0	−0,10	−0,10	−0,10	−0,10	−0,09	−0,09	−0,08	−0,08	−0,07	−0,07	−0,06	−0,06	−0,06
2,5	−0,20	−0,20	−0,20	−0,19	−0,19	−0,18	−0,18	−0,18	−0,17	−0,17	−0,17	−0,16	−0,16
3,0	−0,29	−0,28	−0,28	−0,28	−0,27	−0,27	−0,27	−0,26	−0,26	−0,26	−0,25	−0,25	−0,25

Таблица 3

Шкала pNO_3

Концентрация азотнокислого натрия, моль/1000 г H_2O	Значения pNO_3 при t, °С										
	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	[illegible]
$1 \cdot 10^{-4}$	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00
$1 \cdot 10^{-3}$	3,01	3,01	3,01	3,01	3,02	3,02	3,02	3,02	3,02	3,02	3,02
$1 \cdot 10^{-2}$	2,04	2,04	2,05	2,05	2,05	2,05	2,05	2,05	2,05	2,05	2,05
$2 \cdot 10^{-2}$	1,76	1,76	1,76	1,76	1,76	1,76	1,76	1,76	1,76	1,76	1,76
$5 \cdot 10^{-2}$	1,38	1,39	1,39	1,39	1,39	1,40	1,40	1,40	1,40	1,40	1,40
$1 \cdot 10^{-1}$	1,11	1,11	1,12	1,12	1,12	1,12	1,12	1,12	1,13	1,13	1,13
$2 \cdot 10^{-1}$	0,88	0,88	0,89	0,89	0,90	0,90	0,91	0,91	0,91	0,92	0,92
$5 \cdot 10^{-1}$	0,58	0,59	0,59	0,59	0,59	0,60	0,60	0,60	0,61	0,61	0,61
1,0	0,42	0,42	0,42	0,43	0,43	0,43	0,44	0,44	0,44	0,44	0,45

Таблица 4

Шкала pI

Концентрация иодистого натрия, моль/1000 г H_2O	Значения pI при t, °С								
	5	10	15	20	25	30	35	40	50
$1 \cdot 10^{-5}$	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00
$1 \cdot 10^{-4}$	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00
$1 \cdot 10^{-3}$	3,01	3,01	3,01	3,01	3,02	3,02	3,02	3,02	3,02
$1 \cdot 10^{-2}$	2,04	2,04	2,05	2,05	2,05	2,05	2,05	2,05	2,05
$2 \cdot 10^{-2}$	1,76	1,76	1,76	1,76	1,77	1,77	1,77	1,77	1,77
$5 \cdot 10^{-2}$	1,39	1,39	1,39	1,39	1,39	1,40	1,40	1,40	1,40
$1 \cdot 10^{-1}$	1,10	1,11	1,11	1,11	1,11	1,11	1,11	1,12	1,12

Таблица 5

Шкала pCu

Концентрация азотнокислой меди, моль/1000 г H_2O	Значения pCu при t, °C									
	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
$1 \cdot 10^{-5}$	5,01	5,01	5,01	5,01	5,01	5,01	5,01	5,01	5,01	5,01
$1 \cdot 10^{-4}$	4,03	4,03	4,03	4,03	4,03	4,03	4,03	4,03	4,03	4,03
$1 \cdot 10^{-3}$	3,10	3,10	3,10	3,10	3,10	3,10	3,10	3,11	3,11	3,11
$1 \cdot 10^{-2}$	2,25	2,25	2,26	2,26	2,26	2,26	2,26	2,26	2,27	2,27
$2 \cdot 10^{-2}$	2,00	2,01	2,01	2,01	2,01	2,02	2,02	2,02	2,02	2,02
$5 \cdot 10^{-2}$	1,68	1,68	1,69	1,69	1,69	1,69	1,69	1,69	1,70	1,70
$1 \cdot 10^{-1}$	1,43	1,43	1,44	1,44	1,44	1,44	1,44	1,45	1,45	1,46
$2 \cdot 10^{-1}$	1,18	1,19	1,19	1,19	1,19	1,19	1,20	1,20	1,21	1,21
$5 \cdot 10^{-1}$	0,86	0,86	0,86	0,86	0,87	0,87	0,87	0,88	0,88	0,88
1,0	0,61	0,61	0,61	0,62	0,62	0,62	0,62	0,63	0,64	0,64

МЕТОДИКА

поверки и калибровки ионоселективных электродов с натриевой, калиевой, медной, нитратной и иодидной функциями

МИ 151—78

Редактор *Э. А. Абрамова*
Технический редактор *О. Н. Никитина*
Корректор *С. М. Гофман*

Сдано в набор 17.07.78 Подп. в печ. 16.11.78 Формат издания 60×90¹/₁₆ Бумага типографская №2
Гарнитура литературная Печать высокая 0,75 усл. печ. л. 0,66 уч.-изд. л. Тираж 3000 Зак. 2317
Изд. № 5628/4 Цена 3 коп.

«Знак Почета» Издательство стандартов, Москва, Д-557, Новопресненский пер., 3
Калужская типография стандартов, ул. Московская, 256.

gost.e-ecolog.ru