Р 50.2.034—2004

РЕКОМЕНДАЦИИ ПО МЕТРОЛОГИИ

Государственная система обеспечения единства измерений

ЭЛЕКТРОДЫ ИОНОСЕЛЕКТИВНЫЕ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АКТИВНОСТИ (КОНЦЕНТРАЦИИ) ИОНОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Методика поверки

Издание официальное

ГОССТАНДАРТ РОССИИ
Москва

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАНЫ Государственным предприятием «Всероссиискии научно-исследовательский институт физико-технических и радиотехнических измерений» (ГП «ВНИИФТРИ») Госстандарта России

ВНЕСЕНЫ Управлением метрологии

2 УТВЕРЖДЕНЫ И ВВЕДЕНЫ В ДЕЙСТВИЕ Постановлением Госстандарта России от 30 января 2004 г. № 45-ст

3 ВВЕДЕНЫ ВПЕРВЫЕ

© ИПК Издательство стандартов, 2004

Настоящие рекомендации не могут быть полностью или частично воспроизведены, тиражированы и распространены в качестве официального издания без разрешения Госстандарта России

РЕКОМЕНДАЦИИ ПО МЕТРОЛОГИИ

Государственная система обеспечения единства измерений

ЭЛЕКТРОДЫ ИОНОСЕЛЕКТИВНЫЕ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АКТИВНОСТИ (КОНЦЕНТРАЦИИ) ИОНОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Методика поверки

Дата введения 2004—03—01

1 Область применения

Настоящие рекомендации распространяются на ионоселективные электроды (в том числе комбинированные), предназначенные для измерения потенциометрическим методом активности (концентрации) ионов в водных растворах, и устанавливают методы и средства первичной и периодической поверок.

Рекомендуемый межповерочный интервал — один год.

2 Нормативные ссылки

В настоящих рекомендациях использованы ссылки на следующие нормативные документы:

ГОСТ 1770—74 Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия

ГОСТ 4234-74—77 Реактивы. Калий хлористый. Технические условия

ГОСТ 6709—72 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 12026—76 Бумага фильтровальная лабораторная. Технические условия

ГОСТ 17792—72 Электрод сравнения хлорсеребряный насыщенный образцовый 2-го разряда

ГОСТ 24104—2001 Весы лабораторные. Общие технические требования

ГОСТ 27987—88 Анализаторы жидкости потенциометрические ГСП. Общие технические условия

ГОСТ 28498—90 Термометры жидкостные стеклянные. Общие технические требования. Методы испытаний

ГОСТ Р 8.568—97 Государственная система обеспечения единства измерений. Аттестация испытательного оборудования. Основные положения

3 Термины и определения

В настоящих рекомендациях применяют следующие термины с соответствующими определениями.

3.1 **ионоселективный электрод:** Сенсор (датчик), имеющий линейный участок зависимости потенциала от показателя активности данного иона (pX) в растворе.

3.2 **электрод сравнения:** Электрохимический полуэлемент — источник постоянного потенциала, который является опорным при потенциометрических измерениях.

3.3 **потенциал ионоселективного электрода:** ЭДС электрохимической ячейки, состоящей из ионоселективного электрода и электрода сравнения в растворе, с определенной концентрацией измеряемых ионов.

Издание официальное

3.4 **градуировочная характеристика:** Зависимость (в табличном и графическом видах) потенциала ионоселективного электрода от логарифма активности ионов данного вида (показателя активности pX).

3.5 **показатель активности ионов pX:** Отрицательный десятичный логарифм активности ионов, определяемый по формуле

$$pX = - \lg (a_X/a_X^0),$$

где X — обозначение данного иона;

a_X — активность данного вида ионов в растворе, моль/дм^3 ($a_X = \gamma C_X$, где γ — коэффициент активности; C_X — концентрация данного вида ионов в растворе, моль/дм^3);

a_X^0 — стандартное значение активности, равное 1 моль/дм^3.

3.6 **буферный раствор, поддерживающий постоянную общую ионную силу (БРОИС):** Буферный раствор с высокой ионной силой, добавляемый к анализируемому и контрольным растворам для выравнивания их ионной силы.

Примечание — Для некоторых электродов состав БРОИС подбирают таким образом, чтобы обеспечить необходимое значение pH раствора, а также разрушение комплексов, мешающих определению данного иона.

4 Операции поверки

4.1 При поверке электродов должны быть выполнены операции, указанные в таблице 1.

Таблица 1

Наименование операции	Номер пункта настоящих рекомендаций	Необходимость проведения операции поверки для электродов			
		ионоселективных		комбинированных	
		Первичная	Периодические	Первичная	Периодические
Внешний осмотр	9.1	+	+	+	+
Определение потенциала электрода	9.2	+	—	+	—
Определение крутизны градуировочной характеристики	9.3	+	+	+	+
Определение отклонения градуировочной характеристики от линейности	9.4	+	+	+	+
Определение электрического сопротивления электрода	9.5	+	+	—	—
Примечание — Знак «+» означает, что операцию проводят, знак «—» — не проводят.					

5 Средства поверки

5.1 При поверке электродов должны быть применены средства измерений и вспомогательные средства, указанные в таблице 2.

Таблица 2

Наименование средства поверки	Нормативно-технические характеристики
Иономер — милливольтметр	По ГОСТ 27987; погрешность измерения — не более ±1 мВ; входное сопротивление — не менее 10^{12} Ом
Электрод сравнения хлорсеребряный насыщенный эталонный (образцовый) 2-го разряда	По ГОСТ 17792; погрешность измерения — не более ±2,5 мВ
Термостат жидкостный	Диапазон регулирования температуры от 0 °С до 100 °С; погрешность измерения ±0,5 °С

Окончание таблицы 2

Наименование средства поверки	Нормативно-технические характеристики
Калиброванные сопротивления на 4 МОм, 620 кОм	Погрешность измерения — не более ±5 %
Термометры лабораторные ТЛ-4	По ГОСТ 28498; диапазон измерении — от 0 °С до 100 °С; цена деления — 0,1 °С
Весы ВЛКТ-500г-М	По ГОСТ 24104; погрешность измерений — не более ±10 мг
Посуда лабораторная стеклянная мерная	По ГОСТ 1770
Бумага фильтровальная лабораторная	По ГОСТ 12026
Электролитический ключ	Истечение — не менее 1 $см^3$/сут
Калий хлористый	По ГОСТ 4234, ч. д. а.
Химические реактивы	По эксплуатационной документации
Вода дистиллированная	По ГОСТ 6709
Примечание — Допускается использовать другие средства поверки с метрологическими характеристиками не хуже указанных.	

5.2 Средства измерений должны быть исправны и иметь свидетельства о поверке по ПР 50.2.006 [1], а оборудование — аттестаты по ГОСТ Р 8.568.

6 Требования к квалификации поверителя

6.1 К проведению поверки допускаются лица, имеющие высшее или среднетехническое образование, опыт работы в области аналитической химии, ежегодно проходящие проверку знаний по технике безопасности, владеющие техникой потенциометрических измерений, изучившие настоящие рекомендации и аттестованные в качестве поверителя.

7 Требования безопасности

7.1 Требования безопасности при поверке должны соответствовать изложенным в эксплуатационной документации (далее — ЭД) на электроды, поверочное оборудование и средства измерений. Также необходимо соблюдать основные правила безопасности работ в химической лаборатории.

8 Условия поверки и подготовка к ней

8.1 Поверка должна проводиться в следующих условиях:
- температура окружающей среды — (20±5) °С;
- относительная влажность воздуха — от 30 % до 80 %;
- атмосферное давление — от 630 до 800 мм рт. ст.

8.2 На поверку должны быть представлены чистые электроды с полным комплектом ЭД, содержащей технические характеристики электродов, состав и методики приготовления контрольных растворов, БРОИС и раствора для электролитического ключа.

Примечание — Электроды, не имеющие в ЭД методик приготовления контрольных растворов, БРОИС и раствора для электролитического ключа, к поверке не допускаются.

8.3 Ионоселективные электроды должны быть подготовлены к работе в соответствии с ЭД.

8.4 Хлорсеребряный электрод сравнения должен быть подготовлен к работе в соответствии с ЭД.

8.5 Контрольные растворы, необходимые для поверки, и БРОИС готовят в соответствии с ЭД на ионоселективный электрод.

8.6 Электролитический ключ заполняют соответствующим раствором, указанным в ЭД на ионоселективный электрод.

9 Проведение поверки

9.1 Внешний осмотр

9.1.1 При проведении внешнего осмотра проверяют:

- наличие четкой маркировки на электроде;
- отсутствие механических повреждений электрода.

Электроды, имеющие дефекты, к дальнейшей поверке не допускают.

9.2 Определение потенциала электрода

9.2.1 Для определения потенциала электрода собирают установку, изображенную на рисунке А.1 приложения А — для всех электродов, кроме комбинированных, на рисунке А.2 — для комбинированных электродов.

9.2.2 Термостатируют в течение 30 мин ячейку *2* при температуре, указанной в ЭД.

9.2.3 Проводят не менее трех раз измерение потенциала электрода в растворе с концентрацией определяемого иона, указанной в ЭД.

9.2.4 Результаты поверки считают положительными, если среднее значение потенциала электрода соответствует указанному в ЭД.

9.3 Определение крутизны градуировочной характеристики электрода

9.3.1 Для определения крутизны градуировочной характеристики ионоселективных электродов используют установку, указанную в 9.2.1.

9.3.2 Термостатируют в течение 30 мин ячейку *2* при температуре, указанной в НД.

9.3.3 Проводят измерение потенциалов электрода не менее двух раз в каждом из трех контрольных растворах с концентрацией ионов, соответствующей началу, середине и концу линейного участка градуировочной характеристики.

Примечание — Определение потенциала начинают с контрольного раствора с наименьшей концентрацией, затем переходят к более концентрированным растворам. Перед проведением измерений электрод промывают тем раствором, в котором будут проводить определение.

9.3.4 Определяют градуировочную характеристику E (pX) путем расчета по измеренным точкам регрессионной линии по методу наименьших квадратов.

Примечание — Значения pX для контрольных растворов различной концентрации должны быть приведены в ЭД на данный ионоселективный электрод. При добавлении в контрольные растворы БРОИС, в соответствии с ЭД на ионоселективный электрод, в расчетах необходимо использовать значение $pX = -\lg C_X$.

9.3.5 Рассчитывают значение крутизны градуировочной характеристики S, мВ/pX, по формуле

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

где E_1, E_2 — значения потенциалов электрода на градуировочной характеристике, мВ, соответствующие pX_1, pX_2.

9.3.6 Результаты поверки считают положительными, если расчетное значение крутизны электродной характеристики электрода не менее приведенного в ЭД.

9.4 Определение отклонения градуировочной характеристики от линейности

9.4.1 Для определения отклонения градуировочной характеристики от линейности используют результаты, полученные в 9.3.

9.4.2 Рассчитывают отклонения градуировочной характеристики от линейности Δ_i по формуле

$$\Delta_i = E_i - E_{pi}, \qquad (2)$$

где E_i — среднее значение потенциала электрода, измеренное в данном растворе;

E_{pi} — потенциал, соответствующий регрессионной прямой.

9.4.3 Результаты поверки считают положительными, если значения отклонений от линейности градуировочной характеристики соответствуют значению, указанному в ЭД.

9.5 Определение электрического сопротивления ионоселективных электродов

Примечание — Определение электрического сопротивления проводят в конце поверки.

9.5.1 Для определения электрического сопротивления используют установку, изображенную на рисунке А.1 приложения А.

9.5.2 Термостатируют в течение 30 мин ячейку *2* при температуре, указанной в ЭД.

9.5.3 Измеряют потенциал E_1 ионоселективного электрода относительно электрода сравнения в контрольном растворе с концентрацией, указанной в ЭД.

9.5.4 С помощью переключателя *11* подключают (на время не более 5 с) между поверяемым электродом и электродом сравнения калиброванное сопротивление R_k 10, равное (10,0±0,5) МОм — для ионоселективных электродов с $R \geq 10$ МОм или (620±30) кОм — для ионоселективных электродов $R < 10$ МОм.

9.5.5 Измеряют потенциал E_2 ионоселективного электрода с подключенным калиброванным сопротивлением.

9.5.6 Рассчитывают электрическое сопротивление ионоселективного электрода R, МОм, по формуле

$$R = R_k(E_1/E_2 - 1). \quad (3)$$

9.5.7 Результаты поверки считают положительными, если сопротивление электрода соответствует значению, указанному в ЭД.

10 Оформление результатов поверки

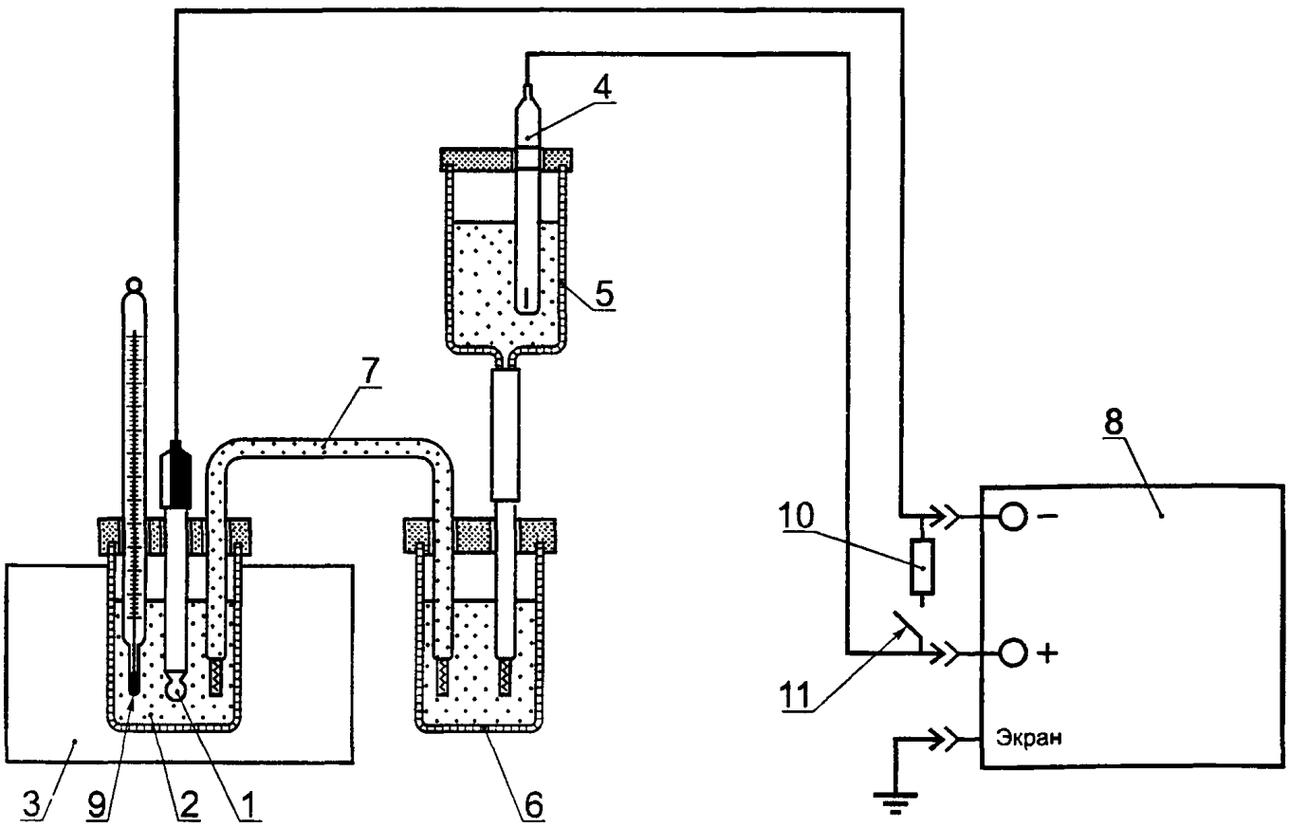
10.1 Результаты поверки должны быть оформлены в виде протокола.

10.2 Если электрод по результатам поверки признан пригодным к применению, то на него выдают «Свидетельство о поверке» в соответствии с ПР 50.2.006 [1] или наносят поверительное клеймо в соответствии с ПР 50.2.007 [2].

10.3 При отрицательных результатах поверки выдают «Извещение о непригодности» по ПР 50.2.006 [1] с указанием причин, а электрод к применению не допускают.

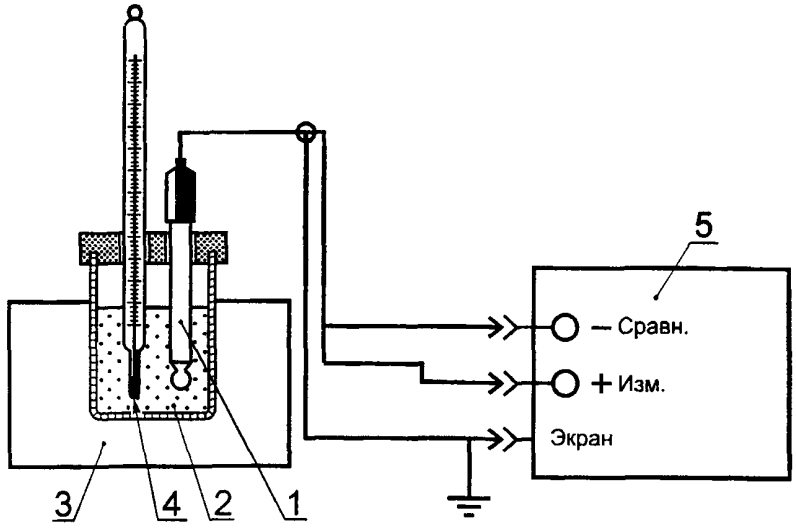
ПРИЛОЖЕНИЕ А
(обязательное)

Установки для поверки ионоселективных электродов



1 — поверяемый электрод; *2* — термостатируемая ячейка с контрольным раствором; *3* — термостат; *4* — электрод сравнения хлорсеребряный насыщенный эталонный 2-го разряда; *5* — сосуд для электрода сравнения; *6* — сосуд с насыщенным раствором хлорида калия; *7* — электролитический ключ; *8* — иономер-милливольтметр; *9* — термометры; *10* — калиброванное сопротивление; *11* — переключатель

Рисунок А.1 — Схема установки для поверки ионоселективных электродов (кроме комбинированных)



1 — поверяемый электрод; *2* — термостатируемая ячейка с контрольным раствором; *3* — термостат; *4* — термометр; *5* — pH-метр-милливольтметр

Рисунок А.2 — Схема установки для поверки комбинированных ионоселективных электродов

ПРИЛОЖЕНИЕ Б
(справочное)

Библиография

[1] ПР 50.2.006—94 Государственная система обеспечения единства измерений. Порядок проведения поверки средств измерений

[2] ПР 50.2.007—94 Государственная система обеспечения единства измерений. Поверительные клейма

УДК 543.257.2.089.6:006.354 ОКС 17.020 Т88.5 ОКСТУ 0008

Ключевые слова: электроды, электроды ионоселективные, электроды комбинированные, электроды сравнения, показатель активности ионов, методика поверки

РЕКОМЕНДАЦИИ ПО МЕТРОЛОГИИ

Государственная система обеспечения единства измерений

ЭЛЕКТРОДЫ ИОНОСЕЛЕКТИВНЫЕ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АКТИВНОСТИ (КОНЦЕНТРАЦИИ) ИОНОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Методика поверки

Р 50.2.034—2004

БЗ 5—2003/12

Редактор *Т.А. Леонова*
Технический редактор *В.Н. Прусакова*
Корректор *В.С. Черная*
Компьютерная верстка *И.А. Налейкиной*

Изд. лиц. № 02354 от 14.07.2000. Сдано в набор 12.02.2004. Подписано в печать 09.03.2004. Формат 60 × 84$^{1}/_{8}$.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать офсетная. Усл. печ. л. 1,40. Уч.-изд.л. 0,80.
Тираж 309 экз. Зак. 253. Изд. № 3157/4. С 1079.

ИПК Издательство стандартов, 107076 Москва, Колодезный пер., 14.
gost.e-ecolog.ru e-mail: gost.e-ecolog.ru
Набрано в Издательстве на ПЭВМ
Отпечатано в филиале ИПК Издательство стандартов — тип. «Московский печатник», 105062 Москва, Лялин пер., 6.
Плр № 080102

gost.e-ecolog.ru