

**ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР  
ПО УПРАВЛЕНИЮ КАЧЕСТВОМ ПРОДУКЦИИ И  
СТАНДАРТАМ**

**ВСЕСОЮЗНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ  
АВТОМАТИЗАЦИИ СРЕДСТВ МЕТРОЛОГИИ НПО «ИСАРИ»  
(ВНИИАСМ НПО «ИСАРИ»)**

## **МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ**

**ГОСУДАРСТВЕННАЯ СИСТЕМА ОБЕСПЕЧЕНИЯ ЕДИНСТВА  
ИЗМЕРЕНИЙ**

### **pH-МЕТРЫ И ИОНОМЕРЫ**

**МЕТОДИКА ПОВЕРКИ**

**МИ 1619—87, МИ 1770—87,  
МИ 1771—87, МИ 1772—87**

**Москва  
ИЗДАТЕЛЬСТВО СТАНДАРТОВ**

**1991**

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР ПО УПРАВЛЕНИЮ  
КАЧЕСТВОМ ПРОДУКЦИИ И СТАНДАРТАМ

ВСЕСОЮЗНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ  
АВТОМАТИЗАЦИИ СРЕДСТВ МЕТРОЛОГИИ НПО «ИСАРИ»  
(ВНИИАСМ НПО «ИСАРИ»)

## МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

ГОСУДАРСТВЕННАЯ СИСТЕМА ОБЕСПЕЧЕНИЯ ЕДИНСТВА  
ИЗМЕРЕНИЙ

### рН -МЕТРЫ И ИОНОМЕРЫ

МЕТОДИКА ПОВЕРКИ

МИ 1619—87, МИ 1770—87, МИ 1771—87,  
МИ 1772—87

Москва  
ИЗДАТЕЛЬСТВО СТАНДАРТОВ

© Издательство стандартов, 1988  
© Издательство стандартов, 1991

## МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

**ГСИ. Электроды ионоселективные для определения активности ионов в водных растворах.**

**Методика поверки**

**МИ 1771—87**

**Дата введения 01.07.88**

Настоящие методические указания распространяются на ионоселективные электроды (стеклянные и мембранные) всех типов и устанавливают методику их периодической поверки.

### 1. ОПЕРАЦИИ ПОВЕРКИ

1.1. При проведении поверки должны быть выполнены следующие операции:

- внешний осмотр (п. 4.1);
- определение электрического сопротивления электродов (п. 4.2.1);
- определение электрического сопротивления изоляции электродов с экранированным выводом (п. 4.2.2);
- определение потенциала электродов (п. 4.2.3);
- определение крутизны ионной характеристики электродов (п. 4.2.4).

### 2. СРЕДСТВА ПОВЕРКИ

2.1. При проведении поверки должны быть применены следующие средства:

- 2.1.1. Основные средства поверки:
  - насыщенный хлорсеребряный образцовый электрод сравнения 2-го разряда типа ЭСО-01 по ГОСТ 17792—72;
  - установка для автоматизированной поверки рН-метров типа УАПП-1М;
  - установка для поверки комплекта рН-метров типа УПКП-1 (УПКП-1М) или установка для поверки электродов типа УПЭ-02, аттестованная в органах метрологической службы Госстандарта СССР.

- 2.1.2. Вспомогательные средства поверки:
  - мерные колбы 2—250—2, 2—500—2, 2—1000—2 по ГОСТ 1770—74;

бюретки 5—1—50 по ГОСТ 20292—74;  
пипетки 6—1—10 по ГОСТ 20292—74;  
стеклянный стакан вместимостью 100—200 мл по ГОСТ 25336—82;

посуда для растворов (стеклянная или полиэтиленовая);  
дистиллированная вода по ГОСТ 6709—72.

2.1.3. При отсутствии установок, указанных в п. 2.1.1, допускается применять вновь разработанные или находящиеся в эксплуатации средства поверки, прошедшие в соответствии с ГОСТ 8.326—78 метрологическую аттестацию и обеспечивающие определение метрологических характеристик поверяемых электродов с требуемой точностью;

омметр класса 2,5 по ГОСТ 23706—79;

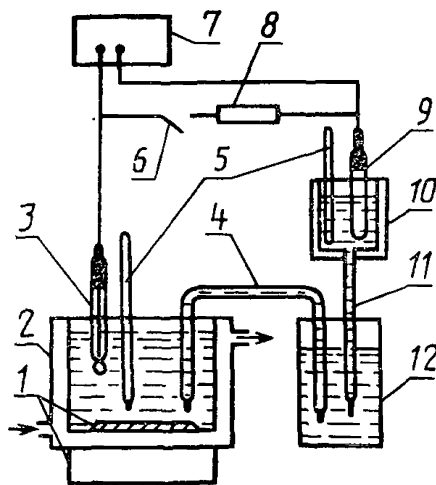
высокоомный прибор для измерения ЭДС с входным сопротивлением не менее  $10^{11}$  Ом, например И-130, ОР-208, ОР-209;

водяной термостат, например типа ТС-15, ТЛ-150 и др.;

лабораторный термометр, типа ТЛ с интервалом температур 0—50 °С, с ценой деления 0,1 °С по ГОСТ 27544—87.

Типовая схема установки для измерения ЭДС приведена на чертеже.

Схема установки для измерения ЭДС



1 — магнитная мешалка; 2 — термостатированная измерительная ячейка; 3 — измерительный электрод; 4 — электролитический мостик, заполненный тем же раствором, что и в измерительной ячейке; 5 — лабораторный термометр; 6 — переключатель; 7 — прибор для измерения ЭДС; 8 — резистор с известным сопротивлением; 9 — электрод сравнения; 10 — сосуд с вмонтированным в дно электролитическим ключом (11), заполненный насыщенным раствором хлористого калия; 12 — стакан с насыщенным раствором хлористого калия

### 3. УСЛОВИЯ ПОВЕРКИ И ПОДГОТОВКА К НЕЙ

3.1. При проведении поверки должны быть соблюдены следующие условия:

температура окружающего воздуха ( $20 \pm 5$ ) °С;

относительная влажность воздуха не более 80 %;

отсутствие электрических и магнитных полей, влияющих на показания приборов.

3.2. На поверку должны быть представлены чистые электроды с технической документацией, содержащей технические характеристики электродов, состав и методику приготовления контрольных растворов, необходимых при их поверке.

3.3. Электроды должны быть подготовлены к работе в соответствии с указаниями, изложенными в технической документации.

3.4. Образцовый электрод сравнения 2-го разряда во время поверки должен находиться в насыщенном растворе хлористого калия при номинальной температуре в интервале 15—35 °С. Отклонение температуры от номинального значения в процессе поверки не должно превышать  $\pm 1$  °С.

3.5. При поверке растворы, в которых находятся поверяемые электроды и электрод сравнения, должны быть соединены посредством электролитического мостика 4, заполненного тем же раствором, что и в измерительной ячейке 2 (см. чертеж).

### 4. ПРОВЕДЕНИЕ ПОВЕРКИ

#### 4.1. Внешний осмотр

При проведении внешнего осмотра должно быть установлено:

отсутствие поломок и трещин на корпусе электрода;

отсутствие на наружной поверхности стеклянного шарика электрода налета или осадка, стекло должно быть прозрачным;

отсутствие повреждений на пленочной мембране электрода;

наличие маркировки.

#### 4.2. Определение метрологических характеристик ионоселективных электродов

##### 4.2.1. Определение электрического сопротивления ионоселективных электродов

Для определения электрического сопротивления ионоселективных электродов измерения должны быть проведены в контрольном растворе с концентрацией соли, содержащей ион, к которому селективен поверяемый электрод, и равной  $1 \cdot 10^{-1}$  моль/кг, при температуре ( $20 \pm 5$ ) °С.

На установке типа УАПП-1М электрическое сопротивление электродов должно быть определено согласно указаниям, изложенным в паспорте на установку.

При отсутствии установок электрическое сопротивление мембранных электродов должно быть определено путем измерения ЭДС цепи на установке, типовая схема которой приведена на чертеже.

Перед измерением должен быть проверен «нуль» прибора замыканием клемм через резистор 8. Затем измеряют ЭДС между поверяемым электродом и образцовым электродом сравнения в контрольном растворе  $E_1$ . С помощью переключателя 6 подсоединяют параллельно цепи «поверяемый электрод — контрольный раствор — электрод сравнения» калибровочное  $R_{ш}$  сопротивление 8, близкое к сопротивлению поверяемого электрода, и снова измеряют ЭДС  $E_2$ .

Сопротивление поверяемых электродов в омах должно быть рассчитано по формуле

$$R_x = \left( \frac{E_1}{E_2} - 1 \right) R_{ш}. \quad (1)$$

При отсутствии установок электрическое сопротивление ионоселективных стеклянных электродов должно быть определено прямым измерением сопротивления омметром с пределами измерения от  $1 \cdot 10^9$  до  $1 \cdot 10^{13}$  Ом. Один зажим омметра должен быть подсоединен к центральной жиле выводного провода электрода, другой — к отрезку медного провода (контактному электроду), который при измерении вместе с поверяемым электродом должен быть погружен в контрольный раствор с концентрацией соли, равной  $1 \cdot 10^{-1}$  моль/кг, содержащей ион, к которому селективен поверяемый электрод.

Электрическое сопротивление электродов должно быть не более 1,2 верхнего и не менее 0,75 нижнего пределов значений сопротивлений, указанных в технической документации на электрод.

#### 4.2.2. *Определение электрического сопротивления изоляции ионоселективных электродов с экранированным выводом*

Перед измерением электрического сопротивления изоляции электроды должны быть промыты дистиллированной водой и насухо вытерты фильтровальной бумагой.

На установке типа УАПП-1М электрическое сопротивление изоляции электродов должно быть определено согласно указаниям, изложенным в паспорте на установку.

При отсутствии установок, электрическое сопротивление изоляции электродов должно быть определено путем прямого измерения сопротивления омметром с пределами от  $1 \cdot 10^9$  до  $1 \cdot 10^{13}$  Ом.

Экранированный зажим омметра должен быть подсоединен к центральной жиле вывода, другой зажим — к контактному экрану выводного провода электрода.

Электрическое сопротивление изоляции электродов с экранированным выводом должно быть не менее значения, указанного в технической документации на электрод.

#### 4.2.3. *Определение потенциала ионоселективных электродов*

Потенциал ионоселективных электродов должен быть определен путем измерения ЭДС системы «поверяемый электрод—образцовый электрод сравнения 2-го разряда» в растворах соли, содержащих ион, к которому селективен поверяемый электрод (контрольные растворы), при температуре  $(25 \pm 0,2)^\circ\text{C}$ .

Состав и методика приготовления контрольных растворов должны быть указаны в технической документации на электрод.

На установке типа УАПП-1М потенциал поверяемых электродов должен быть определен согласно указаниям, изложенным в паспорте на установку.

При отсутствии установок, потенциал электродов должен быть определен путем измерения ЭДС цепи в контрольных растворах на установке, типовая схема которой приведена на чертеже (при отключенном переключателе б).

Погрешность измерения ЭДС не должна превышать 0,2 мВ.

Потенциал стеклянных ионоселективных электродов не должен отличаться от расчетного значения более чем на  $\pm 12$  мВ.

Расчетное значение потенциала этих электродов  $\varphi_{с.э}$  должно быть определено по формуле

$$\varphi_{с.э} = E_n + S_{теор}(pX_i - pX_n) - (E_{э.с.о} - E_{ном}) - a(t_{э.с.о} - 20^\circ\text{C}), \quad (2)$$

где  $E_n$  и  $pX_n$  — номинальные значения координат изопотенциальной точки электродной системы «Стеклянный электрод — электрод сравнения» (указаны в технической документации на электрод); мВ и  $pX$  соответственно;

$S_{теор}$  — теоретическое значение крутизны ионной характеристики электрода при температуре  $t^\circ\text{C}$ , мВ/ $pX$ ;

$pX_i$  — значение  $pX$  в контрольном растворе при температуре  $t^\circ\text{C}$ ;

$E_{э.с.о}$  — значение потенциала образцового электрода сравнения 2-го разряда при  $20^\circ\text{C}$  в мВ (указано в свидетельстве о поверке электрода);

$E_{ном}$  — номинальное значение потенциала насыщенного хлорсеребряного электрода, равное 202 мВ при  $20^\circ\text{C}$ ;

$a$  — температурный коэффициент образцового электрода сравнения 2-го разряда, равный минус 0,2 мВ/ $^\circ\text{C}$ ;

$t_{э.с.о}$  — температура, при которой находился образцовый электрод сравнения 2-го разряда во время измерений ЭДС,  $^\circ\text{C}$ .

Потенциал мембранных электродов должен соответствовать значению, указанному в технической документации.

#### 4.2.4. Определение крутизны ионной характеристики электродов

Для определения крутизны ионной характеристики электродов должны быть проведены измерения ЭДС контрольных растворов по методике, указанной в п. 4.2.3, при температуре  $(25 \pm 0,2)^\circ\text{C}$ .

Расчет крутизны ионной характеристики электродов  $S$ , мВ/ $pX$ , должен быть проведен по формуле



$$S = \frac{E_2 - E_1}{pX_2 - pX_1}, \quad (3)$$

где  $E_1$  и  $E_2$  — ЭДС, измеренная в растворах с концентрацией соли, содержащей ион, к которому селективен поверяемый электрод, равной соответственно  $1 \cdot 10^{-3}$  и  $1 \cdot 10^{-1}$  моль/кг, мВ;

$pX_1$  и  $pX_2$  — значения  $pX$  в указанных растворах при температуре  $25^\circ\text{C}$ .

Крутизна ионной характеристики электродов должна быть не менее значения, указанного в технической документации электрод.

4.2.5. В случае получения отрицательных результатов при проведении операций поверка электродов должна быть прекращена.

## 5. ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

5.1. При положительных результатах поверки ионоселективных электродов на верхнюю часть электрода наносят оттиск поверительного клейма.

5.2. Электроды, результаты поверки которых не соответствуют требованиям настоящих МИ, к дальнейшей эксплуатации не допускаются. Клеймо гасят, выдают извещение о непригодности электрода.

## ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

1. РАЗРАБОТАНЫ И ВНЕСЕНЫ Государственным комитетом СССР по стандартам

РАЗРАБОТЧИКИ

В. М. Мохов, канд. техн. наук (руководитель темы), Ж. П. Микадзе

2. УТВЕРЖДЕНЫ НПО «Исари» 29.12.86

3. ВЗАМЕН ГОСТ 8.213—76 и МИ 151—78

4. ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ

Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер пункта, подпункта
ГОСТ 8.326—89	2.1.3
ГОСТ 1770—74	2.1.2
ГОСТ 6709—72	2.1.2
ГОСТ 17792—72	2.1.1
ГОСТ 20292—74	2.1.2
ГОСТ 23706—79	2.1.3
ГОСТ 25336—82	2.1.2
ГОСТ 27544—87	2.1.3.

5. ПЕРЕИЗДАНИЕ. Октябрь 1990 г.

**МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ**  
**ГОСУДАРСТВЕННАЯ СИСТЕМА ОБЕСПЕЧЕНИЯ ЕДИНСТВА ИЗМЕРЕНИЙ**  
**рН-метры и иономеры. Методика поверки**  
**МИ 1619—87, МИ 1770—87, МИ 1771—87, МИ 1772—87**

Сдано в наб. 25.12.90 Подп. в печ. 25.02.91 Формат 60×90<sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Бумага типографская № 2.  
Тарнитура литературная. Печать высокая 6,0 усл. п. л. 6,13 усл. кр.-отт. 6,95 уч.-изд. л.  
Тираж 6000 Зак. 43 Цена 2 р. 80 к. Изд. № 870/4

---

Ордена «Знак Почета» Издательство стандартов, 123557, Москва, ГСП,  
Новопресненский пер., 3.  
Калужская типография стандартов, ул. Московская, 256.