

**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 стеклянные для определения активности
ионов водорода

Методика поверки

МИ 1770—87

Дата введения 01.07.88

Настоящие методические указания распространяются на стеклянные промышленные электроды по ГОСТ 16287—77 и на стеклянные лабораторные электроды типов ЭСЛ-11Г-04, ЭСЛ-11Г-05, ЭСЛ-41Г-04, ЭСЛ-41Г-05, выпускаемые по ТУ 25.05.1867—80 и ЭСЛ-43-07, ЭСЛ-63-07, выпускаемые по ТУ 25.05.2234—77, и устанавливают методику их периодической поверки.

1. ОПЕРАЦИИ ПОВЕРКИ

При проведении поверки должны быть выполнены операции, указанные в табл.1.

Таблица 1

Наименование операции	Номера пунктов методических указаний
Внешний осмотр	4.1
Определение электрического сопротивления электрода	4.2.1
Определение электрического сопротивления изоляции электрода (для электродов с экранированным проводом)	4.2.2
Определение потенциала электрода	4.2.3
Определение* координаты изопотенциальной точки pH_n	4.2.4
Определение крутизны водородной характеристики электрода	4.2.5
Проверка отклонения водородной характеристики от линейности	4.2.6

* У электрода типа 4 по ГОСТ 16287—77 координата pH_n не определяется.

2. СРЕДСТВА ПОВЕРКИ

2.1. При проведении поверки должны быть применены следующие средства:

2.1.1. Установки УПКП-1, УПКП-1М, УАПП-1М или УПЭ-02, аттестованные в органах метрологической службы Госстандарта СССР;

при отсутствии их допускается применять установку, собранную по схеме, приведенной на чертеже;

образцовый электрод сравнения хлорсеребряный насыщенный 2-го разряда по ГОСТ 17792—72;

проточный электролитический ключ;

компенсатор напряжения постоянного тока типа Р3003 с пределами измерения от 0 до 1 В;

высокоомный индикатор нуля чувствительностью не менее 0,2 мВ и входным сопротивлением не менее 10^{12} Ом, например рН-метры — милливольтметры рН-673, рН-121 или иономер И-115.

Вместо последних двух приборов могут применяться цифровые иономеры с точностью отсчета до 0,1 мВ, например И-130;

термометры ртутные стеклянные с пределами измерения от 0 до 55 °С и от 50 до 105 °С типов ТЛ-4 4Б2 и ТЛ-4 4Б3 по ГОСТ 27544—87;

водяной термостат с точностью поддержания температуры не менее $\pm 0,2$ °С в диапазоне температур 20—80 °С;

лабораторная магнитная мешалка, например типа ММЗ;

измерительная ячейка — стеклянный или полистироловый сосуд вместимостью 200 мл;

сосуд для раствора хлористого калия — полиэтиленовый или полистироловый вместимостью 100—200 мл;

контактный электрод — металлическая пластинка площадью поверхностью от 5 до 10 см²;

омметры с пределами измерения от 10^6 до 10^{13} Ом и относительной погрешностью в диапазоне 10^6 — 10^{10} Ом — не более 15 % и 10^{10} — 10^{13} Ом — не более 20 %.

2.1.2. Аналитические весы типа ВЛО-200г-1А или аналогичные по точности;

соляная кислота по ГОСТ 3118—77;

стандарт-титры типов 1, 4, 5 и 6 по ГОСТ 8.135—75;

натрий тетраборнокислый по ГОСТ 8429—77 или стандарт-титр натрия тетраборнокислого по ТУ 6—09—2540—72;

натрия гидрат окиси по ГОСТ 4328—77 или стандарт-титр натрия гидроокиси по ТУ 6—09—2540—72;

дистиллированная вода по ГОСТ 6709—79;

мерная колба на 1000 мл типа 1, 2-го класса по ГОСТ 1770—74;

мерная колба на 200 мл типа 1, 2-го класса по ГОСТ 1770—74.

Примечание. Допускается применять вновь разработанные или находящиеся в применении средства поверки, прошедшие метрологическую аттестацию в органах государственной метрологической службы и удовлетворяющие по точности требованиям настоящей методики.

3. УСЛОВИЯ ПОВЕРКИ И ПОДГОТОВКА К НЕЙ

3.1. При проведении поверки должны быть соблюдены следующие условия.

3.1.1. Температура окружающего воздуха — $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$. Относительная влажность воздуха — не более 80 %.

3.1.2. Колебание температуры, при которой находится образцовый электрод сравнения, при определении каждого из метрологических параметров не должно превышать $\pm 1^\circ\text{C}$. При больших колебаниях температуры в результате измерения необходимо вносить поправку с учетом температурного коэффициента потенциала образцового электрода.

3.1.3. Необходимая для измерения температура должна быть установлена за 3 мин до снятия показания.

3.1.4. При измерении потенциала электролитический ключ погружают в измерительную ячейку только на время измерения.

3.1.5. Электроды на поверку должны представляться в упаковке, незагрязненные и с паспортом, в котором должны быть указаны значения электрического сопротивления электродов при 20°C и координаты изопотенциальной точки.

3.1.6. Стекланные электроды должны быть подготовлены к измерениям в соответствии с указаниями, приведенными в паспорте.

3.1.7. У промышленных электродов с экранированным выводным проводом экран должен быть заземлен или подключен к цепи вспомогательного электрода.

3.1.8. Перед выполнением поверки по пп. 4.2.3—4.2.6 потенциометр подготавливают к работе в соответствии с инструкцией по его эксплуатации.

Переключатель рода работ потенциометра в зависимости от полярности измеряемой ЭДС следует перевести в положение X_1 или X_2 , а кнопки «Успокоение» и «Измерение» нажать и зафиксировать поворотом.

3.1.9. Потенциал электрода следует измерять не ранее чем через 4—5 ч после измерения сопротивления.

3.1.10. Для поверки электродов применяют следующие растворы:

1 — соляная кислота молярной концентрации $c(\text{HCl}) = 1,11$ моль/дм³;

2 — соляная кислота молярной концентрации $c(\text{HCl}) = 1,35$ моль/дм³;

3 — соляная кислота молярной концентрации $c(\text{HCl}) = 0,10$ моль/дм³;

4 — раствор тетраоксалата калия молярной концентрации $c(\text{K}_2\text{C}_4\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 0,05$ моль/кг воды;

5 — раствор, содержащий калий фосфорнокислый однозамещенный молярной концентрации $c(\text{KH}_2\text{PO}_4) = 0,025$ моль/кг воды и натрий фосфорнокислый двузамещенный молярной концентрации $c(\text{Na}_2\text{HPO}_4) = 0,025$ моль/кг воды;

6 — раствор натрия тетраборнокислого моляльной концентрации $c(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 0,01$ моль/кг воды;

7 — раствор натрия тетраборнокислого моляльной концентрации $c(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 0,05$ моль/кг воды;

8 — смесь растворов натрия тетраборнокислого моляльной концентрации $c(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 0,05$ моль/кг воды и гидроокиси натрия молярной концентрации $c(\text{NaOH}) = 0,1$ моль/дм³ с соотношением объемов 100:85;

9 — насыщенный при 20 °С раствор гидрата окиси кальция.

Растворы 1, 2 и 3 готовят путем разбавления концентрированной соляной кислоты. Раствор 3 допускается готовить из стандарт-титра соляной кислоты.

Растворы 4, 5, 6 и 9 готовят из стандарт-титров типов 1, 4, 5 по ГОСТ 8.135—74.

Раствор 7 готовят растворением в дистиллированной воде в мерной колбе емкостью 200 мл содержимого ампулы стандарт-титра типа 5 по ГОСТ 8.135—74 или стандарт-титра натрия тетраборнокислого (ТУ 6—09—2540—72). Раствор натрия гидрата окиси готовят следующим образом: 4 г гидрата окиси натрия растворяют в дистиллированной воде и доводят объем раствора водой до литра.

Растворы 5—9 готовят на дистиллированной воде, освобожденной от углекислоты кипячением по ГОСТ 4517—75.

Концентрацию растворов 1, 2 и 3 и раствора гидрата окиси натрия, входящего в смесь раствора 8, приготовленных из навесок соответствующих реактивов, устанавливают титрованием.

4. ПРОВЕДЕНИЕ ПОВЕРКИ

4.1. При внешнем осмотре должно быть установлено соответствие электродов требованиям:

на электроде должна быть нанесена четкая маркировка;

электрод не должен иметь трещин на корпусе и других повреждений.

4.2. Определение метрологических параметров

4.2.1. Электрическое сопротивление определяют прямым измерением сопротивления.

Электрод устанавливают в термостатируемую ячейку, заполненную раствором соляной кислоты 0,1 моль/дм³. При определении электрического сопротивления на установке УПКП-1, УПКП-1М, УАПП-1М или УПЭ-02 электрод подсоединяют к клеммам коммутатора. Опускают в ячейку контактный электрод, входящий в комплект установки.

Температура раствора для электродов типов 1, 2 и 3 по ГОСТ 16287—77 и лабораторных электродов всех типов должна соответствовать температуре, при которой в паспорте нормируются допускаемые пределы электрического сопротивления. Температура раствора для электродов типа 4 по ГОСТ 16287—77 — $(70,0 \pm 0,5)$ °С.

Сопротивление определяют на поверочных установках в соответствии с инструкцией по эксплуатации.

При отсутствии установок электрическое сопротивление измеряют омметром, один вывод которого присоединяют к выводному проводу электрода, а другой — к контактному электроду.

Электрическое сопротивление стеклянного электрода должно быть не более 1,2 верхнего значения сопротивления и не менее 0,75 нижнего, указанных в паспорте.

4.2.2. Электрическое сопротивление изоляции стеклянного электрода определяют методом прямого измерения омметром с пределами измерений от 10^{10} до 10^{13} Ом. Центральную жилу выводного провода электрода подключают к экранированному зажиму омметра, а экран выводного провода — ко второму зажиму омметра.

На установках УПКП-1, УПКП-1М, УАПП-1М и УПЭ-02 электрическое сопротивление изоляции определяют омметром, входящим в состав установок.

Электрическое сопротивление изоляции должно быть не менее 10^{11} Ом.

4.2.3. Потенциал электрода определяют измерением разности потенциалов между поверяемым электродом и образцовым электродом сравнения в растворе 3 или 4 по п. 3.1.10.

Температуру раствора в зависимости от типа электродов выбирают из табл. 2.

Таблица 2

Тип электрода	Температура раствора, °С
Тип 1 по ГОСТ 16287—77 ЭСЛ-41Г-04, ЭСЛ-41Г-05, ЭСЛ-43-07	$25,0 \pm 0,5$
Типы 2 и 3 по ГОСТ 16287—77 ЭСЛ-11Г-04, ЭСЛ-11Г-05, ЭСЛ-63-07	$25,0 \pm 0,5$
Тип 4 по ГОСТ 16287—77	$80,0 \pm 0,05$

Отклонение потенциала от расчетного значения для электродов, приведенных в табл. 2, не должно быть более ± 30 мВ, а для электродов ЭСЛ-43-07, ЭСЛ-63-07, используемых в комплекте с рН-метром рН-262, — не более ± 12 мВ.

Пример расчета отклонений потенциала приведен в приложении.

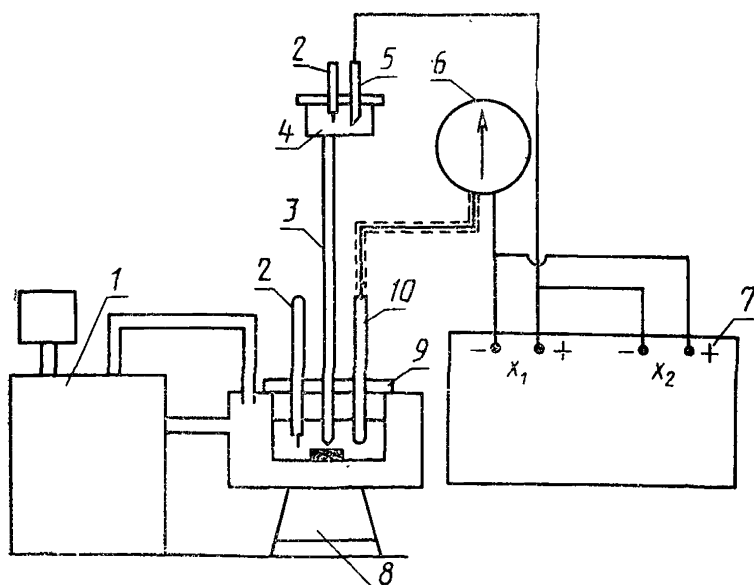
4.2.4. Координату изопотенциальной точки pH_i определяют измерением потенциалов по п. 4.2.3 в растворе 3 или 4 по п. 3.1.10 при температурах:

25 и 40 °С — для электродов типа 1 по ГОСТ 16287—77 и для электродов ЭСЛ-41Г-04, ЭСЛ-41Г-05, ЭСЛ-43-07;

25 и 80 °С для электродов типов 2 и 3 по ГОСТ 16287—77 и для электродов ЭСЛ-11Г-04, ЭСЛ-11Г-05, ЭСЛ-63-07.

Допустимое колебание температуры раствора — $\pm 0,2$ °С.

Схема установки для измерения потенциала стеклянных электродов



1 — термостат; 2 — термометр; 3 — электролитический ключ; 4 — бачок с насыщенным раствором хлористого калия; 5 — образцовый электрод сравнения 2-го разряда; 6 — рН-метр; 7 — измеритель напряжения; 8 — магнитная мешалка; 9 — измерительная ячейка; 10 — проверяемый стеклянный электрод

Координату $pH_{и}$, pH рассчитывают по формуле

$$pH_{и} = A + \frac{E_2 - E_1}{B}, \quad (1)$$

где E_1 и E_2 — потенциалы в данном растворе при температуре t_1 и t_2 соответственно, мВ;

A и B — константы, выбираемые из табл. 3.

Таблица 3

Раствор	t_1	t_2	A	B
3	25	40	1,10	2,98
	25	80	1,16	10,90
4	25	40	2,10	2,98
	25	80	2,26	10,90

Значение координаты $pH_{и}$ при расчетах следует округлить до первого десятичного знака включительно.

Отклонение расчетного значения координаты от указанного в паспорте для электродов, работающих в комплекте с лабораторными рН-метрами, должно быть не более 0,6 ед. рН; для электродов

ЭСЛ-43-07 и ЭСЛ-63-07 при использовании в комплекте с рН-метрами, иономерами, погрешность которых 0,01 рН, — не более 0,3 ед. рН; для электродов по ГОСТ 16287—77 — не более 1,0 ед. рН.

4.2.5. Крутизну водородной характеристики электрода определяют по данным измерений потенциалов по п. 4.2.3 в растворах с низким (pH_1 в формуле 2) и с высоким (pH_2 в формуле 2) значениями рН в растворе 3 или 4 и в растворе 5 по п. 3.1.10 при следующих температурах:

$(40,0 \pm 0,2)^\circ\text{C}$ — для электродов типа 1 по ГОСТ 16287—77, ЭСЛ-41Г-04, ЭСЛ-41Г-05, ЭСЛ-43-07.

$(80 \pm 0,2)^\circ\text{C}$ — для электродов типов 2, 3 и 4 по ГОСТ 16287—77, ЭСЛ-11Г-04, ЭСЛ-11Г-05, ЭСЛ-63-07.

Крутизну водородной характеристики S_t , мВ/рН, рассчитывают по формуле

$$S_t = \frac{E_2 - E_1}{\text{pH}_2 - \text{pH}_1}, \quad (2)$$

где E_1 — потенциал в растворе 3 или 4, мВ;

E_2 — потенциал в растворе 5, мВ;

pH_1 — значение рН раствора 3 или 4;

pH_2 — значение рН раствора 5.

Значение рН растворов при соответствующих температурах — по ГОСТ 8.134—74.

Значение крутизны водородной характеристики при расчетах следует округлять до первого десятичного знака включительно.

Крутизна водородной характеристики электродов (S_t , мВ/рН) при температуре 40°C должна быть не менее 60,9, а при температуре 80°C не менее 68,7 для электродов типов 2 и 3 по ГОСТ 16287—77 и не менее 67,3 — для электродов типа 4 по ГОСТ 16287—77.

4.2.6. Отклонение водородной характеристики электродов от линейности проверяют измерением его потенциалов в растворах при температуре, приведенной в табл. 4.

Отклонение водородной характеристики от линейности в кислой (Δ_k) и щелочной ($\Delta_{\text{ш}}$) средах в единицах рН рассчитывают по формулам:

$$\Delta_k = A - \frac{E_2 - E_1}{S_t}; \quad (3)$$

$$\Delta_{\text{ш}} = A - \frac{E_4 - E_3}{S_t}; \quad (4)$$

где S_t — крутизна водородной характеристики при соответствующей температуре, определенная по формуле (2).

Значения А и В приведены в табл. 4.

Таблица 4

Тип электрода	Температура, °C	Раствор по п 3.1.10 для измерения потенциала				А	В
		E_1	E_2	E_3	E_4		
		в формуле 3		в формуле 4			
Тип 1 по ГОСТ, 16287—77 ЭСЛ—41Г—04, ЭСЛ—41Г—05, ЭСЛ—43—07	40,0±0,5	1	3	7	8	1,10	0,93
Тип 2 и 4 по ГОСТ 16287—77 ЭСЛ—11Г—04, ЭСЛ—11Г—05, ЭСЛ—63—07	80,0±0,5	2	3	7	9	1,11	2,14
Тип 3 по ГОСТ 16287—77	80,0±0,5	2	3	5	7	1,11	2,00

Пример расчета отклонения водородной характеристики электрода от линейности — по ГОСТ 16287—77.

Отклонение водородной характеристики электрода от линейности не должно превышать $\pm 0,2$ ед. рН.

5. ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ПОВЕРКИ

5.1. Электроды, соответствующие требованиям настоящих методических указаний, допускают к применению в эксплуатации.

5.2. При положительных результатах поверки на верхнюю нерабочую часть электрода наносят оттиск поверительного клейма. Результаты поверки заносят в рабочий журнал.

5.3. Электроды, не соответствующие требованиям настоящих методических указаний, к применению не допускают. Клеймо гасят. Выдают извещение о непригодности.

ПРИМЕР РАСЧЕТА ОТКЛОНЕНИЯ ПОТЕНЦИАЛА ЭЛЕКТРОДА ОТ НОМИНАЛЬНОГО ЗНАЧЕНИЯ

Номинальное значение координат изопотенциальной точки $pH_n = \pm 5$ pH и $E_n = -46$ мВ (в паре с насыщенным хлорсеребряным вспомогательным электродом).

Потенциал электрода, измеренный в стандартном буферном растворе 0,05 моль/кг тетраоксалата калия при 25 °С ($pH = 1,68$): $E_{изм} = 151,9$ мВ.

Потенциал образцового электрода сравнения 2-го разряда при 20 °С равен 203,2 мВ.

Разность между номинальным значением потенциала вспомогательного электрода и потенциалом образцового электрода сравнения $\Delta E_{всп} = 202,0 - 203,2 = -1,2$ мВ.

Температура образцового электрода сравнения 23 °С. Поправка $\Delta = -0,2 \times (23 - 20) = -0,6$ мВ; минус 0,2 — температурный коэффициент потенциала образцового электрода сравнения, мВ/°С.

Расчетное значение потенциала

$$E_p = E_n + \Delta E_{всп} + S_{25}(pH_6 - pH_n) - \Delta = -46 - 1,2 - 59,157(1,68 - 5,0) - (-0,6) = 150,9 \text{ мВ.}$$

Отклонение от расчетного

$$E_{изм} - E_p = 151,9 - 150,9 = 1,0 \text{ мВ.}$$

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

1. РАЗРАБОТАНЫ И ВНЕСЕНЫ Государственным комитетом СССР по стандартам

РАЗРАБОТЧИКИ

В. М. Мохов, канд. техн. наук; С. Б. Фельдман (руководитель темы); Л. В. Авдеева, Л. М. Левеншвили

2. УТВЕРЖДЕНЫ НПО «ИСАРИ» 29.12.87

3. ВЗАМЕН ГОСТ 8.151—75

4. ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ

Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер пункта, подпункта
ГОСТ 8.135—74	2.1.2, 3.1.10, 4.2.5
ГОСТ 1770—74	2.1.2
ГОСТ 3118—77	2.1.2
ГОСТ 4328—77	2.1.2
ГОСТ 4517—87	3.1.10
ГОСТ 6709—79	2.1.2
ГОСТ 8429—77	2.1.2
ГОСТ 16287—77	Вводная часть, 4.2.1, 4.2.3, 4.2.4, 4.2.5, 4.2.6
ГОСТ 17792—72	2.1.1
ГОСТ 27544—87	2.1.1

5. ПЕРЕИЗДАНИЕ. Октябрь 1990.

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^{1/16}. Бумага типографская № 2. Гарнитура 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.