

**ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР ПО СТАНДАРТАМ**  
**ВСЕСОЮЗНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ АВТОМАТИЗАЦИИ**  
**СРЕДСТВ МЕТРОЛОГИИ (ВНИИАСМ)**

**М Е Т О Д И К А**

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

**МИ 151—78**

**Москва**  
**ИЗДАТЕЛЬСТВО СТАНДАРТОВ**  
**1978**

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

Директор Г. В. Бокучава

**ПОДГОТОВЛЕНА К УТВЕРЖДЕНИЮ** лабораторией метрологии

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)

## 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<sub>3</sub>-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.

### 3. СРЕДСТВА ПОВЕРКИ И КАЛИБРОВКИ

3.1. При проведении поверки электродов используют: установки для поверки комплекта рН-метра УПКП-1 или электродов УПЭ-02, аттестованные органами метрологической службы Госстандарта;

аналитические весы ВЛА-200-1 с погрешностью измерения не более  $\pm 0,2$  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  $25 \pm 10^\circ\text{C}$ ;

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  $\pm 1^\circ\text{C}$ . При больших колебаниях температуры в результате измерений вносят поправку с учетом температурного коэффициента потенциала образцового электрода сравнения. Температура калибровки не должна отличаться от температуры измерения рХ анализируемого раствора более чем на  $1^\circ\text{C}$ .

4.4. При измерении потенциала температура раствора должна быть установлена за 3—5 мин до начала отсчета показаний прибора, измеряющего ЭДС, с точностью  $\pm 1^\circ\text{C}$ .

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  $\text{H}_2\text{O}$  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  $\text{H}_2\text{O}$  пипеткой отмеряют 100 мл раствора концентрацией  $1 \cdot 10^{-1}$  моль/1000 г  $\text{H}_2\text{O}$ , 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  $\text{H}_2\text{O}$  готовят в соответствии с ГОСТ 8.213—76.

Для приготовления растворов концентрацией  $2 \cdot 10^{-2}$  и  $5 \cdot 10^{-2}$  моль/1000 г  $\text{H}_2\text{O}$  пипеткой отмеряют по 100 мл раствора концентрацией  $2 \cdot 10^{-1}$  и  $5 \cdot 10^{-1}$  моль/1000 г  $\text{H}_2\text{O}$  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  $\text{H}_2\text{O}$  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  $1 \cdot 10^{-9.5}$  моль/1000 г  $\text{H}_2\text{O}$  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  $\text{H}_2\text{O}$  допускается хранить не более одного месяца. Растворы иодистого натрия концентрацией  $1 \cdot 10^{-6}$  и  $1 \cdot 10^{-7}$  моль/1000 г  $\text{H}_2\text{O}$  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<sub>3</sub>-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  $25 \pm 1^\circ\text{C}$  в растворах, концентрация которых приведена в табл. 2.

Таблица 2

| Тип электрода          | Концентрация, моль/1000 г H <sub>2</sub> O | Потенциал, мВ | Крутизна характеристики, мВ/ед. рХ |
|------------------------|--|---------------|------------------------------------|
| ЭМ-NO <sub>3</sub> -01 | $1 \cdot 10^{-3}$                          | $466 \pm 20$  | $+53,5, \dots, +59,5$              |
| ЭМ-I-01                | $1 \cdot 10^{-3}$                          | $165 \pm 20$  | $+53,5, \dots, +59,5$              |
| ЭМ-Cu-01               | $1 \cdot 10^{-2}$                          | $220 \pm 20$  | $-27,6, \dots, -31,6$              |

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

6.2.2. Крутизну и отклонение от линейности нонной 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 рХ верхнего предела измерения для данного типа электрода.

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

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

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

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

где  $E_1$  и  $pX_1$  — значения потенциала и рХ в растворе В, мВ и ед. рХ;  
 $E_2$  и  $pX_2$  — значения потенциала и рХ в растворе Б, мВ и ед. рХ.

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:

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

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

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

## 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 2

## Шкала рК

| Концентрация хлористого калия, моль/1000 г $M_2O$ | Значения рК при $t$ , °С |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|---|--------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|   | 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  | 3,01  | 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  | 1,77  | 1,78  |
| $5 \cdot 10^{-2}$                                 | 1,39                     | 1,39  | 1,39  | 1,39  | 1,40  | 1,40  | 1,40  | 1,40  | 1,40  | 1,40  | 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  | 1,12  | 1,13  | 1,13  | 1,14  |
| $2 \cdot 10^{-1}$                                 | 0,84                     | 0,84  | 0,84  | 0,84  | 0,84  | 0,84  | 0,84  | 0,84  | 0,85  | 0,85  | 0,85  | 0,86  | 0,86  |
| $5 \cdot 10^{-1}$                                 | 0,48                     | 0,48  | 0,48  | 0,48  | 0,48  | 0,48  | 0,48  | 0,48  | 0,48  | 0,49  | 0,49  | 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 рNO<sub>3</sub>

| Концентрация азотнокислого натрия, моль/1000 г Н <sub>2</sub> О | Значения рNO <sub>3</sub> при t, °С |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|---|-------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
|   | 5                                   | 10   | 15   | 20   | 25   | 30   | 35   | 40   | 45   | 50   | 55   |      |
| 1·10 <sup>-4</sup>  | 4,00                                | 4,00 | 4,00 | 4,00 | 4,00 | 4,00 | 4,00 | 4,00 | 4,00 | 4,00 | 4,00 | 4,00 |
| 1·10 <sup>-3</sup>  | 3,01                                | 3,01 | 3,01 | 3,01 | 3,02 | 3,02 | 3,02 | 3,02 | 3,02 | 3,02 | 3,02 | 3,02 |
| 1·10 <sup>-2</sup>  | 2,04                                | 2,04 | 2,05 | 2,05 | 2,05 | 2,05 | 2,05 | 2,05 | 2,05 | 2,05 | 2,05 | 2,05 |
| 2·10 <sup>-2</sup>  | 1,76                                | 1,76 | 1,76 | 1,76 | 1,76 | 1,76 | 1,76 | 1,76 | 1,76 | 1,76 | 1,76 | 1,76 |
| 5·10 <sup>-2</sup>  | 1,38                                | 1,39 | 1,39 | 1,39 | 1,39 | 1,40 | 1,40 | 1,40 | 1,40 | 1,40 | 1,40 | 1,40 |
| 1·10 <sup>-1</sup>  | 1,11                                | 1,11 | 1,12 | 1,12 | 1,12 | 1,12 | 1,12 | 1,12 | 1,12 | 1,13 | 1,13 | 1,13 |
| 2·10 <sup>-1</sup>  | 0,88                                | 0,88 | 0,89 | 0,89 | 0,90 | 0,90 | 0,91 | 0,91 | 0,91 | 0,91 | 0,92 | 0,92 |
| 5·10 <sup>-1</sup>  | 0,58                                | 0,59 | 0,59 | 0,59 | 0,59 | 0,60 | 0,60 | 0,60 | 0,61 | 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 | 0,44 | 0,45 |

Таблица 4

## Шкала рI

| Концентрация иодистого натрия, моль/1000 г Н <sub>2</sub> О | Значения рI при t, °С |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|---|-----------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
|   | 5                     | 10   | 15   | 20   | 25   | 30   | 35   | 40   | 45   | 50   |
| 1·10 <sup>-5</sup>  | 5,00                  | 5,00 | 5,00 | 5,00 | 5,00 | 5,00 | 5,00 | 5,00 | 5,00 | 5,00 |
| 1·10 <sup>-4</sup>  | 4,00                  | 4,00 | 4,00 | 4,00 | 4,00 | 4,00 | 4,00 | 4,00 | 4,00 | 4,00 |
| 1·10 <sup>-3</sup>  | 3,01                  | 3,01 | 3,01 | 3,01 | 3,02 | 3,02 | 3,02 | 3,02 | 3,02 | 3,02 |
| 1·10 <sup>-2</sup>  | 2,04                  | 2,04 | 2,05 | 2,05 | 2,05 | 2,05 | 2,05 | 2,05 | 2,05 | 2,05 |
| 2·10 <sup>-2</sup>  | 1,76                  | 1,76 | 1,76 | 1,76 | 1,77 | 1,77 | 1,77 | 1,77 | 1,77 | 1,77 |
| 5·10 <sup>-2</sup>  | 1,39                  | 1,39 | 1,39 | 1,39 | 1,39 | 1,40 | 1,40 | 1,40 | 1,40 | 1,40 |
| 1·10 <sup>-1</sup>  | 1,10                  | 1,11 | 1,11 | 1,11 | 1,11 | 1,11 | 1,11 | 1,11 | 1,12 | 1,12 |

## Шкала рCu

| Концентрация<br>азотнокислой<br>меди,<br>моль/1000 г Н <sub>2</sub> O | Значения рCu при t, °C |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|---|------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
|   | 5                      | 10   | 15   | 20   | 25   | 30   | 35   | 40   | 45   | 50   |
| 1·10 <sup>-5</sup>  | 5,01                   | 5,01 | 5,01 | 5,01 | 5,01 | 5,01 | 5,01 | 5,01 | 5,01 | 5,01 |
| 1·10 <sup>-4</sup>  | 4,03                   | 4,03 | 4,03 | 4,03 | 4,03 | 4,03 | 4,03 | 4,03 | 4,03 | 4,03 |
| 1·10 <sup>-3</sup>  | 3,10                   | 3,10 | 3,10 | 3,10 | 3,10 | 3,10 | 3,10 | 3,11 | 3,11 | 3,11 |
| 1·10 <sup>-2</sup>  | 2,25                   | 2,25 | 2,26 | 2,26 | 2,26 | 2,26 | 2,26 | 2,26 | 2,27 | 2,27 |
| 2·10 <sup>-2</sup>  | 2,00                   | 2,01 | 2,01 | 2,01 | 2,01 | 2,02 | 2,02 | 2,02 | 2,02 | 2,02 |
| 5·10 <sup>-2</sup>  | 1,68                   | 1,68 | 1,69 | 1,69 | 1,69 | 1,69 | 1,69 | 1,69 | 1,70 | 1,70 |
| 1·10 <sup>-1</sup>  | 1,43                   | 1,43 | 1,44 | 1,44 | 1,44 | 1,44 | 1,44 | 1,45 | 1,45 | 1,46 |
| 2·10 <sup>-1</sup>  | 1,18                   | 1,19 | 1,19 | 1,19 | 1,19 | 1,19 | 1,20 | 1,20 | 1,21 | 1,21 |
| 5·10 <sup>-1</sup>  | 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 60×90<sup>1/8</sup>, Бумага типографская №2  
Гарнитура литературная Печать высокая 0,75 усл. печ. л. 0,66 уч. -изд. л. Тираж 3000 Зак. 2317  
Изд. № 5625/4 Цена 3 коп.

---

Ордена «Знак Почета» Издательство стандартов, Москва, Д-557, Новопресненский пер., 8  
Калужская типография стандартов, ул. Московская, 266.