

02.0534

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

Иллюстрация ПСМ

**ГОССТАНДАРТ РОССИИ  
Москва**

Предисловие

1 РАЗРАБОТАНЫ Государственным предприятием «Всероссийский 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

## Содержание

1 Область применения . . . . .	1
2 Нормативные ссылки . . . . .	1
3 Термины и определения . . . . .	1
4 Операции поверки . . . . .	2
5 Средства поверки . . . . .	2
6 Требования к квалификации поверителя . . . . .	3
7 Требования безопасности . . . . .	3
8 Условия поверки и подготовка к ней . . . . .	3
9 Проведение поверки . . . . .	4
10 Оформление результатов поверки . . . . .	5
Приложение А Установки для поверки ионоселективных электродов . . . . .	6
Приложение Б Библиография . . . . .	7



**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 (рХ) 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.

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

3.5 **показатель активности ионов рХ:** 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<sup>3</sup> ( $a_x = \gamma C_x$ , где  $\gamma$  — коэффициент активности;  $C_x$  — концентрация данного вида ионов в растворе, моль/дм<sup>3</sup>);

$a_x^0$  — стандартное значение активности, равное 1 моль/дм<sup>3</sup>.

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 рН 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.

Т а б л и ц а 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.

Т а б л и ц а 2

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

Окончание таблицы 2

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

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 —  $(20 \pm 5)$  °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 ЭД.

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  $E$  (рХ) путем расчета по измеренным точкам регрессионной линии по методу наименьших квадратов.

**Примечание** — Значения рХ 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/рХ, по формуле

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

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  $\Delta_i$  по формуле

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

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  $(10,0 \pm 0,5)$  МОм — для ионоселективных электродов с  $R \geq 10$  МОм или  $(620 \pm 30)$  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

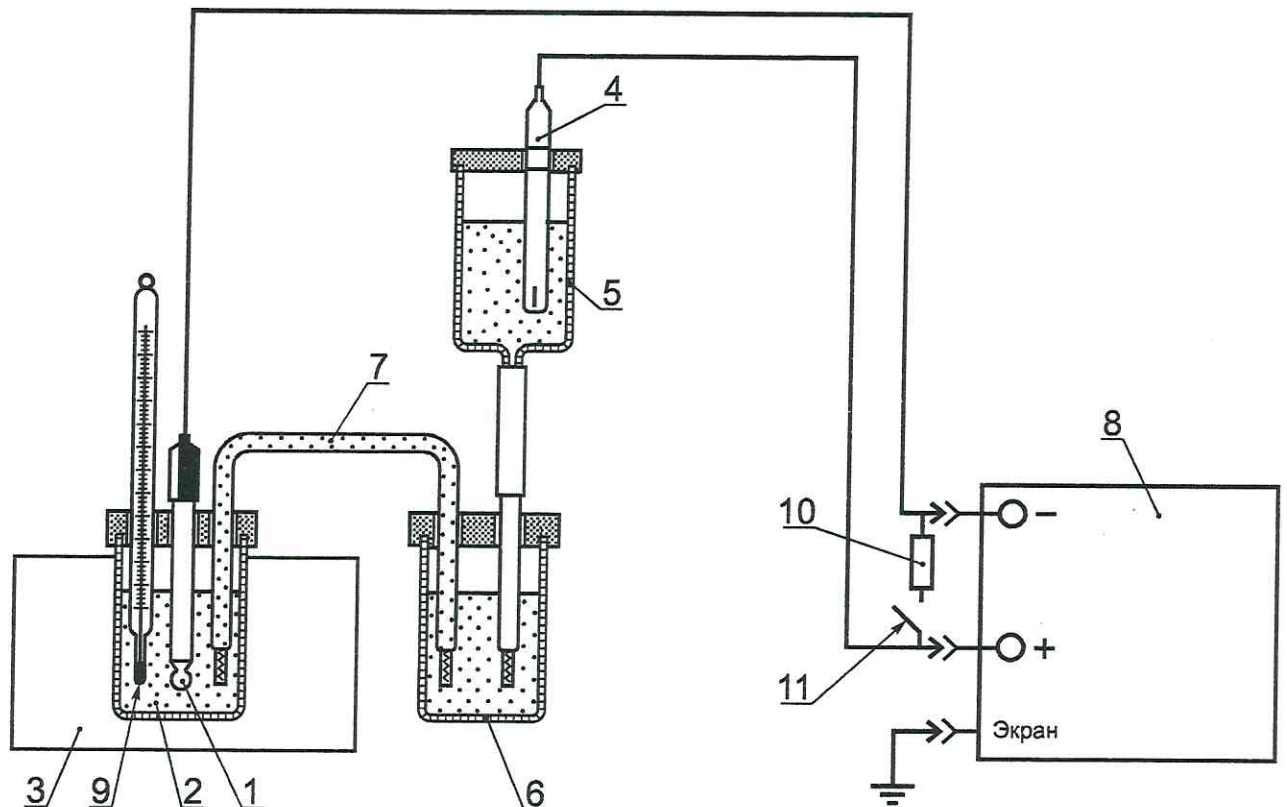
10.1 Результаты поверки должны быть оформлены в виде протокола.

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.

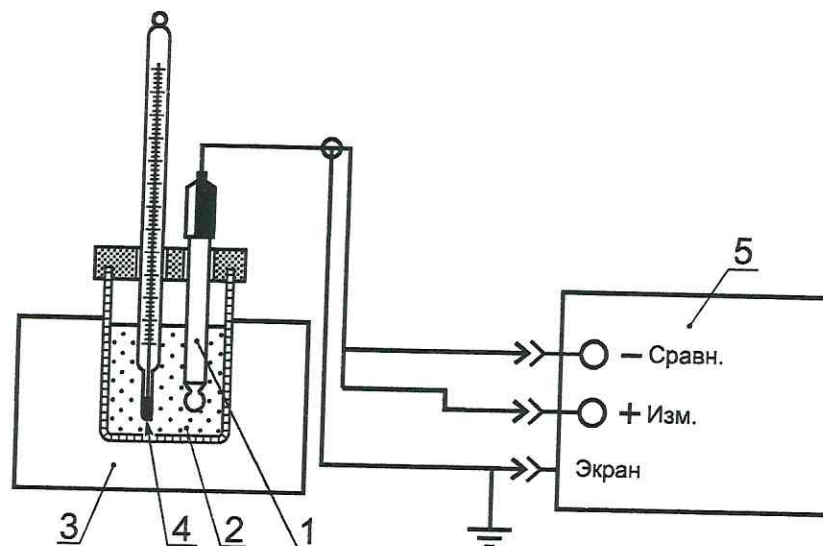
ПРИЛОЖЕНИЕ А  
(обязательное)

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 — рН-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

**Р 50.2.034—2004**

УДК 543.257.2.089.6:006.354

ОКС 17.020

T88.5

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<sup>1</sup>/<sub>8</sub>.  
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать офсетная. Усл. печ. л. 1,40. Уч.-издл. 0,80.  
Тираж 309 экз. Зак. 253. Изд. № 3157/4. С 1079.

ИПК Издательство стандартов, 107076 Москва, Колодезный пер., 14.  
<http://www.standards.ru> e-mail: [info@standards.ru](mailto:info@standards.ru)

Набрано в Издательстве на ПЭВМ

Отпечатано в филиале ИПК Издательство стандартов — тип. «Московский печатник», 105062 Москва, Лялин пер., 6.  
Плр № 080102