
МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
(МГС)

INTERSTATE COUNCIL FOR STANDARDIZATION, METROLOGY AND CERTIFICATION
(ISC)

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ
СТАНДАРТ

ГОСТ
8.134—
2014

Государственная система обеспечения
единства измерений

МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ pH НА ОСНОВЕ ЯЧЕЕК
ХАРНЕДА

Издание официальное



Москва
Стандартинформ
2019

Предисловие

Цели, основные принципы и порядок проведения работ по межгосударственной стандартизации установлены в ГОСТ 1.0—2015 «Межгосударственная система стандартизации. Основные положения» и ГОСТ 1.2—2015 «Межгосударственная система стандартизации. Стандарты межгосударственные, правила и рекомендации по межгосударственной стандартизации. Правила разработки, принятия, обновления и отмены»

Сведения о стандарте

1 РАЗРАБОТАН Федеральным государственным унитарным предприятием «Всероссийский научно-исследовательский институт физико-технических и радиотехнических измерений» (ФГУП «ВНИИФТРИ»)

2 ВНЕСЕН Федеральным агентством по техническому регулированию и метрологии

3 ПРИНЯТ Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации по переписке (протокол от 30 мая 2014 г. № 67-П)

За принятие проголосовали:

Краткое наименование страны по МК (ИСО 3166) 004—97	Код страны по МК (ИСО 3166) 004—97	Сокращенное наименование национального органа по стандартизации
Армения	AM	Минэкономики Республики Армения
Беларусь	BY	Госстандарт Республики Беларусь
Киргизия	KG	Кыргызстандарт
Молдова	MD	Молдова-Стандарт
Россия	RU	Росстандарт
Таджикистан	TJ	Таджикстандарт
Узбекистан	UZ	Узстандарт

4 Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 10 июля 2014 г. № 788-ст межгосударственный стандарт ГОСТ 8.134—2014 введен в действие в качестве национального стандарта Российской Федерации с 1 июля 2015 г.

5 ВЗАМЕН ГОСТ 8.134—98

6 ПЕРЕИЗДАНИЕ. Февраль 2019 г.

Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодном информационном указателе «Национальные стандарты», а текст изменений и поправок — в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». Соответствующая информация, уведомление и тексты размещаются также в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет (www.gost.ru)

© Стандартиформ, оформление, 2014, 2019



В Российской Федерации настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

Содержание

1 Область применения	1
2 Нормативные ссылки	1
3 Термины и определения	2
4 Сущность метода измерений.....	2
5 Средства измерений	4
6 Условия измерений	4
7 Требования безопасности	5
8 Порядок подготовки и проведение измерений	5
9 Оформление результатов измерений	7
10 Оценка неопределенности результатов измерений	7
Приложение А (справочное) Значения рН эталонных буферных растворов (ЭБР)	8
Приложение Б (обязательное) Структурная схема установки, реализующей метод измерений рН на основе ячеек Харнеда	9
Приложение В (обязательное) Методика очистки электрохимической ячейки	11
Приложение Г (обязательное) Методика платинирования и палладирования электродов	12
Приложение Д (обязательное) Методика изготовления хлорсеребряных электродов	15
Приложение Е (обязательное) Методика измерения потенциала хлорсеребряного электрода	17
Приложение Ж (обязательное) Методика приготовления контрольных растворов для измерений на установке, состоящей из ячеек Харнеда	18
Библиография	19

Государственная система обеспечения единства измерений**МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ pH НА ОСНОВЕ ЯЧЕЕК ХАРНЕДА**

State system for ensuring the uniformity of measurements.
pH measurement method based on the Harned cells

Дата введения — 2015—07—01

1 Область применения

Настоящий стандарт распространяется на метод измерений водородного показателя (pH) водных растворов на основе набора ячеек Харнеда в диапазоне pH от 1,679 до 12,454 в интервале температуры от 5 °С до 95 °С.

Метод измерений реализуют в государственных первичных эталонах pH.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 8.395—80 Государственная система обеспечения единства измерений. Нормальные условия измерений при поверке. Общие требования

ГОСТ 12.1.004—91 Система стандартов безопасности труда. Пожарная безопасность. Общие требования

ГОСТ 12.1.007—76 Система стандартов безопасности труда. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности

ГОСТ 12.1.019—79¹⁾ Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты

ГОСТ 12.2.007.0—75 Система стандартов безопасности труда. Изделия электротехнические. Общие требования безопасности

ГОСТ 12.4.009—83 Система стандартов безопасности труда. Пожарная техника для защиты объектов. Основные виды. Размещение и обслуживание

ГОСТ 12.4.021—75 Система стандартов безопасности труда. Системы вентиляционные. Общие требования

ГОСТ 1027—67 Реактивы. Свинец (II) уксуснокислый 3-водный. Технические условия

ГОСТ 1277—75 Реактивы. Серебро азотнокислое. Технические условия

ГОСТ 3118—77 Реактивы. Кислота соляная. Технические условия

ГОСТ 4233—77 Реактивы. Натрий хлористый. Технические условия

ГОСТ 4328—77 Реактивы. Натрия гидроокись. Технические условия

ГОСТ 4461—77 Реактивы. Кислота азотная. Технические условия

ГОСТ 5962—2013 Спирт этиловый ректификованный из пищевого сырья. Технические условия

ГОСТ 6709—72 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 9147—80 Посуда и оборудование лабораторные фарфоровые. Технические условия

ГОСТ 12026 — 76 Бумага фильтровальная лабораторная. Технические условия

¹⁾ На территории Российской Федерации действует ГОСТ Р 12.1.019—2017.

ГОСТ 23932—90 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Общие технические условия
ГОСТ OIML R 76-1—2011¹⁾ Государственная система обеспечения единства измерений. Весы не-автоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания

Примечание — При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет или по ежегодному информационному указателю «Национальные стандарты», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и по выпускам ежемесячного информационного указателя, «Национальные стандарты» за текущий год. Если ссылочный стандарт заменен (изменен), то при пользовании настоящим стандартом следует руководствоваться заменяющим (измененным) стандартом. Если ссылочный стандарт отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применены следующие термины с соответствующими определениями:

3.1 буферный раствор: Раствор с определенной устойчивой концентрацией водородных ионов.

3.2 показатель активности: Мера активности ионов водорода в растворе.

3.3 моляльная концентрация: Количество растворенного вещества (число молей) в 1 кг растворителя.

3.4 стандартная разность потенциалов: Значение электродного потенциала, измеренное в нормальных условиях применения по ГОСТ 8.395.

3.5 электродвижущая сила (ЭДС): Работа сторонних сил по перемещению единичного положительного заряда по замкнутому контуру.

4 Сущность метода измерений

Метод измерений распространяется на определение pH водных растворов на основе набора ячеек Харнеда в диапазоне pH от 1,679 до 12,454 в интервале температуры от 5 °C до 95 °C.

Величина pH соответствует отрицательному десятичному логарифму активности ионов водорода a_{H} в растворе по уравнению

$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}}. \quad (1)$$

Выразив активность ионов водорода через моляльность, запишем уравнение (1) в виде (2):

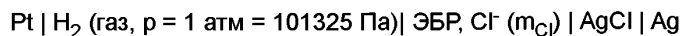
$$\text{pH} = -\lg \left(\frac{m_{\text{H}} \cdot \gamma_{\text{H}}}{m^0} \right), \quad (2)$$

где m^0 — стандартная моляльная концентрация, моль/кг, численно равная 1;

m_{H} — моляльная концентрация, моль/кг, ионов водорода;

γ_{H} — коэффициент активности ионов водорода.

Процедура определения значений pH эталонных буферных растворов (ЭБР), приведенных в таблице А.1 приложения А, основана на измерениях ЭДС в трех ячейках Харнеда



при трех разных значениях моляльной концентрации хлорид-ионов $m_{\text{Cl}} = 0,005; 0,010$ и $0,015$ моль/кг.

ЭДС E , мВ, ячейки определяют по уравнению

$$E = E^0 - k \cdot \lg \left(\frac{m_{\text{H}} \cdot m_{\text{Cl}} \cdot \gamma_{\text{H}} \cdot \gamma_{\text{Cl}}}{(m^0)^2} \right), \quad (3)$$

где k — коэффициент наклона, $k = \frac{R \cdot T \cdot \ln 10}{F}$,

где R — универсальная газовая постоянная $R = 8,3144621$ Дж/(моль·К);

T — температура буферного раствора, К;

F — постоянная Фарадея $F = 96485,3383$ Кл/моль;

m_{H} — моляльная концентрация, моль/кг, ионов водорода;

¹⁾ На территории Российской Федерации действует ГОСТ Р 53228—2008.

γ_{H} — коэффициент активности, моль/кг, ионов водорода;

m_{Cl} — моляльная концентрация, моль/кг, ионов хлора;

γ_{Cl} — коэффициент активности, моль/кг, ионов хлора;

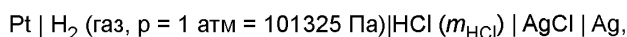
m^0 — стандартная моляльная концентрация, моль/кг, численно равная 1;

E^0 — стандартная разность потенциалов, мВ, ячейки с водородным и хлорсеребряным полуэлементами (по определению стандартный потенциал водородного электрода равен нулю при всех значениях температуры, поэтому E^0 соответствует стандартному потенциалу хлорсеребряного электрода). Зависимость стандартной разности потенциалов E^0 от температуры анализируемого раствора представлена в таблице 1.

Т а б л и ц а 1 — Зависимость стандартной разности потенциалов E^0 от температуры

Температура, °С	E^0 , мВ
5	234,13
10	231,42
15	228,57
20	225,57
25	222,34
30	219,04
35	215,65
40	212,08
45	208,35
50	204,49
55	200,56
60	196,49
70	187,82
80	178,73
90	169,52
95	165,11

Значение величины E^0 определяют на основе измеренных ЭДС ячеек



где m_{HCl} — моляльная концентрация соляной кислоты $\text{HCl} = 0,01$ моль/кг [1], и вычисляют по уравнению (3), учитывая, что $\gamma_{\text{H}}\gamma_{\text{Cl}} = \gamma_{\pm}^2$, где γ_{\pm} — средний ионный коэффициент активности соляной кислоты HCl , зависящий от концентрации.

Уравнение (3) можно привести к виду

$$-\lg\left(\frac{m_{\text{H}} \cdot \gamma_{\text{H}} \cdot \gamma_{\text{Cl}}}{m^0}\right) = \frac{(E - E^0)}{k} + \lg\left(\frac{m_{\text{Cl}}}{m^0}\right). \quad (4)$$

Значение $-\lg\left(\frac{m_{\text{H}} \cdot \gamma_{\text{H}} \cdot \gamma_{\text{Cl}}}{m^0}\right) \equiv -\lg(a_{\text{H}} \cdot \gamma_{\text{Cl}})$ находят для трех значений моляльной концентрации

хлорид-ионов m_{Cl} . По этим точкам строят график в координатах $-\lg\left(m \frac{m_{\text{H}} \cdot \gamma_{\text{H}} \cdot \gamma_{\text{Cl}}}{m^0}\right) = f(m_{\text{Cl}})$ и проводят

экстраполяцию к $m_{\text{HCl}} \rightarrow 0$.

Затем вычисляют значения pH эталонного буферного раствора по формуле

$$\text{pH} = -\lg(a_{\text{H}} \cdot \gamma_{\text{Cl}})_{m_{\text{Cl}} \rightarrow 0} + \lg(\gamma_{\text{Cl}})_{m_{\text{Cl}} \rightarrow 0}. \quad (5)$$

Ионный коэффициент активности хлорид-ионов γ_{Cl} , моль/кг, можно вычислить по условию Бейтса-Гуггенгейма с использованием формулы

$$\lg \gamma_{\text{Cl}} = - \frac{A \sqrt{\frac{I}{m^0}}}{1 + 1,5 \cdot \sqrt{\frac{I}{m^0}}}, \quad (6)$$

($I < 0,1$ моль/кг),

где I — ионная сила раствора, моль/кг;

A — константа Дебая—Хюккеля (см. таблицу 2);

m^0 — стандартная молярная концентрация, моль/кг, численно равная 1.

Выражение (6) справедливо при условии, если $I < 0,1$ моль/кг.

Т а б л и ц а 2 — Зависимость стандартной разности потенциалов E^0 , коэффициента наклона (k) и константы Дебая—Хюккеля от температуры буферного раствора

Температура, °С	E^0 , мВ	Коэффициент наклона k , мВ	Константа Дебая—Хюккеля
5	234,13	55,191	0,4952
10	231,42	56,183	0,4988
15	228,57	57,175	0,5026
20	225,57	58,168	0,5066
25	222,34	59,160	0,5108
30	219,04	60,152	0,5150
35	215,65	61,144	0,5196
40	212,08	62,136	0,5242
45	208,35	63,128	0,5291
50	204,49	64,120	0,5341
55	200,56	65,112	0,5393
60	196,49	66,104	0,5448
70	187,82	68,089	0,5562
80	178,73	70,073	0,5685
90	169,52	72,057	0,5817
95	165,11	73,049	0,5886

5 Средства измерений

Измерения проводят с помощью установки (см. рисунок Б.1 приложения Б), реализующей метод измерений рН на основе ячеек Харнеда (см. рисунок Б.2 приложения Б), включающей в себя следующие средства измерений:

- весы по ГОСТ OIML R 76-1;
- измеритель температуры с погрешностью измерений не более 0,15 °С;
- измеритель температуры и влажности воздуха диапазоном измеряемых температур от минус 50 °С до плюс 85 °С, класс точности измерений температуры не более 0,2 %;
- барометр диапазоном измерений давления от 5 до 1100 гПа и пределом допускаемой погрешности 20 Па;
- мультиметр с основной погрешностью измерений постоянного тока 0,0006 %.

6 Условия измерений

6.1 При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

- температура окружающего воздуха — (20 ± 5) °С;

- влажность воздуха — до 80 %;
- давление — от 96 до 104 кПа;
- напряжение питающей сети от 207 до 244 В;
- частота — (50 ± 1) Гц.

7 Требования безопасности

7.1 При проведении измерений соблюдают требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007 и ГОСТ 12.4.021, а при работе с электроустановками — по ГОСТ 12.1.019 и ГОСТ 12.2.007.0.

7.2 Помещение, в котором проводят измерения, должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004 и ГОСТ 12.4.009.

7.3 К проведению измерений допускают лиц, имеющих опыт работы в области аналитической химии и аттестованных в качестве поверителей¹⁾.

8 Порядок подготовки и проведение измерений

8.1 Подготовка к измерениям

8.1.1 Подготавливают ячейки Харнеда к работе. Моют и высушивают ячейки Харнеда по методике, описанной в приложении В.

8.1.2 Проводят платинирование (или палладирование) электродов по методике, приведенной в приложении Г.

Примечание — Палладированные электроды используют при измерениях буферного раствора на основе гидрофталата калия (рН ~ 4,00).

8.1.3 Подготавливают хлорсеребряные электроды по методике, приведенной в приложении Д.

8.1.4 В измеряемые буферные растворы добавляют хлорид натрия в таком соотношении, чтобы молярная концентрация хлорид-ионов составляла $m_{\text{Cl}_1} = 0,005$ моль/кг, $m_{\text{Cl}_2} = 0,01$ моль/кг, $m_{\text{Cl}_3} = 0,015$ моль/кг. Методика приготовления приведена в приложении Ж. В итоге должно получиться три раствора, которые потом заливают в предварительно подготовленные ячейки Харнеда.

8.1.5 Подготавливают систему подачи водорода в ячейки Харнеда. Проводят внешний осмотр водородной линии. Проверяют регулировку скорости подачи водорода в систему. Проверяют работоспособность гидрозатвора.

8.1.6 Подготавливают термостат. Проверяют работоспособность температурных датчиков. Оценивают выход термостата на заданный температурный режим в соответствии с установленным шагом температуры. В ходе работы термостата контролируют отклонение от температурного режима.

8.1.7 Подготавливают средства измерений. Проводят внешний осмотр и проверку работоспособности средств измерений в соответствии с руководством по эксплуатации на них. Проверяют наличие действующих свидетельств о поверке.

8.2 Проведение измерений

8.2.1 Методика измерений потенциалов хлорсеребряных электродов приведена в приложении Е.

8.2.2 Измерение ЭДС ячеек Харнеда

Устанавливают на термостате температуру водяной ванны $T = (25 \pm 0,2)$ °С.

Измерение ЭДС проводят в трех ячейках Харнеда, заполняя соответственно растворами (с различной концентрацией хлорид-ионов), приготовленными по методике приложения Ж.

В измерительные ячейки устанавливают платинированные (палладированные) водородные и хлорсеребряные электроды и помещают в термостат. К ячейкам подсоединяют трубки подачи водорода. Открывают натекатели подачи водорода и устанавливают скорость подачи водорода в ячейки 1+2 пузырька в секунду.

Измеряют ЭДС ячеек Харнеда, поочередно подключая вольтметр к водородному и хлорсеребряному электродам каждой из трех ячеек. Показания записывают в журнал. Измерения рекомендуется проводить с интервалом 5 мин в течение 2 ч.

¹⁾ На территории Российской Федерации действуют ПР 50.2.012—94.

Насыщение водородного электрода водородом и, следовательно, стабилизация его потенциала происходят примерно через 1 ч после начала подачи водорода.

Измеренные на участках стабилизации потенциалов значения напряжения принимают в качестве значений ЭДС ячеек E_j , где j — номер ячейки.

8.3 Расчет значения pH эталонного буферного раствора

8.3.1 Функцию кислотности буферного раствора $\rho(a_{\text{H}} \cdot \gamma_{\text{Cl}})_j$ для каждой ячейки j при заданной температуре T рассчитывают по формуле

$$\rho(a_{\text{H}} \cdot \gamma_{\text{Cl}})_j = \frac{(E_j - E_{\text{Cl}}) \cdot F}{R \cdot T \cdot \ln(10)} + \log(m_{\text{Cl}}) + 0,5 \cdot \log\left(\frac{101325}{P_{\text{H}_j}}\right), \quad (7)$$

где E_j — ЭДС ячейки j , В, содержащей буферный раствор при температуре T ;

E_{Cl} — потенциал, В, хлорсеребряного электрода, измеренный по методике приложения Е;

F — постоянная Фарадея $F = 96485,3383$ Кл/моль;

R — универсальная газовая постоянная $R = 8,3144621$ Дж/(моль·К);

T — температура буферного раствора, К;

P_{H_j} — парциальное давление водорода в ячейке, Па.

8.3.2 Парциальное давление водорода в ячейке P_{H_j} рассчитывают по формуле

$$P_{\text{H}_j} = P_{\text{атм}} + (g \cdot h_j \cdot \rho) - \Delta_{\text{H}_2\text{O}}, \quad (8)$$

где $P_{\text{атм}}$ — атмосферное давление, Па;

g — ускорение свободного падения, $g = 9,80665$ м²/с²;

h_j — высота водяного столба, м, в j -той ячейке;

ρ — плотность воды, кг/м³, при температуре T ;

$\Delta_{\text{H}_2\text{O}}$ — давление паров воды в атмосфере.

Примечание — Высота водяного столба h_j в каждой ячейке мала, поэтому этой составляющей можно пренебречь.

8.3.3 Строят график зависимости функции кислотности $\rho(a_{\text{H}} \cdot \gamma_{\text{Cl}})$ от m_{Cl} (см. рисунок 1):

8.3.4 Значения коэффициента наклона $k = \left(\frac{RT}{F}\right) \ln 10$ в интервале температуры от 5 °С до 95 °С

приведены в таблице 2.

8.3.5 Экстраполируя $\rho(a_{\text{H}} \cdot \gamma_{\text{Cl}})$ к $m_{\text{Cl}} \rightarrow 0$, определяют предельное значение $\rho(a_{\text{H}} \cdot \gamma_{\text{Cl}})^0$ по формуле

$$\rho H(S) = \rho(a_{\text{H}} \cdot \gamma_{\text{Cl}})^0 + \log(\gamma_{\text{Cl}}^0). \quad (9)$$

Термодинамические методы не позволяют определить индивидуальные ионные активности и коэффициенты активности, в этом случае для расчета γ_{Cl}^0 применяют квазитермодинамическое допущение Бейтса—Гуггенгейма

$$-\log \gamma_{\text{Cl}}^0 = -A \cdot \sqrt{\frac{I}{m^0}} \cdot \left[1 + 1,5 \cdot \sqrt{\frac{I}{m^0}}\right], \quad (10)$$

где A — константа Дебая—Хюккеля (см. таблицу 2),

m^0 — стандартная моляльная концентрация, моль/кг, численно равная 1;

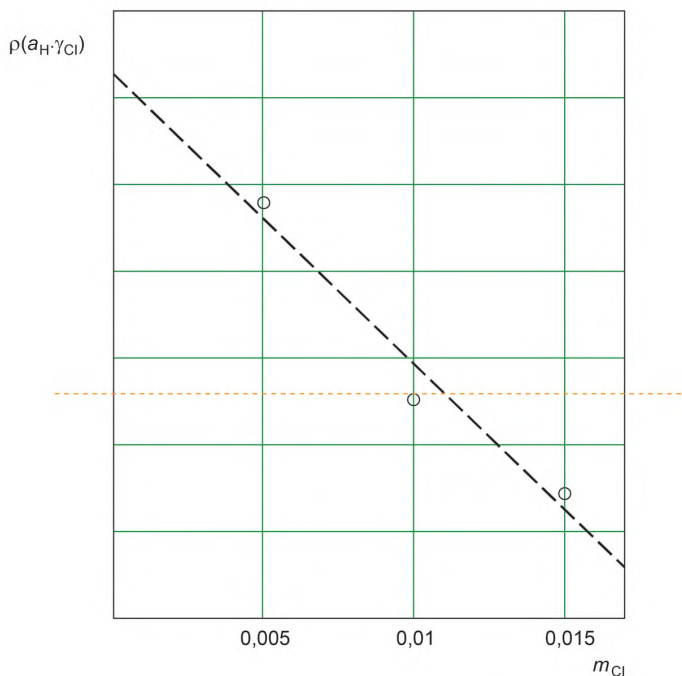
I — ионная сила раствора ($I \leq 0,1$ моль/кг).

Ионную силу раствора I , моль/кг, определяют по формуле

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i z_i^2, \quad (11)$$

где m_i — моляльная концентрация, моль/кг, i -го вида ионов буферного раствора;

z_i — заряд i -го вида ионов.

Рисунок 1 — График зависимости $\rho(a_H \cdot \gamma_{Cl})$ от m_{Cl}

9 Оформление результатов измерений

9.1 В отчете об измерениях поверяемого буферного раствора приводят результаты измерений и указывают следующую информацию:

- наименование изготовителя, серийный номер образца;
- тип испытуемого образца;
- используемое оборудование;
- условия проведения измерений;
- температура проведения измерений;
- результаты измерений pH;
- неопределенность воспроизведения pH;
- дата проведения измерений и фамилия исполнителя.

10 Оценка неопределенности результатов измерений

10.1 Оценку стандартной неопределенности результатов измерений pH следует проводить в соответствии с [2].

Приложение А
(справочное)

Значения pH эталонных буферных растворов (ЭБР)

Значения pH ЭБР в диапазоне температур от 5 °С до 95 °С приведены в таблице А.1.

Т а б л и ц а А.1 — Значения pH ЭБР

Температура, °С	Калий тетраоксалат (0,05 моль/кг) $\text{KH}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$	Калий гидротартрат (насыщенный раствор при 25 °С) $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$	Калий дигидроцитрат (0,1 моль/кг) $\text{KH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$	Калий гидрофталат (0,05 моль/кг) $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$	Натрий моногидрофосфат (0,025 моль/кг) + калий дигидрофосфат (0,025 моль/кг) $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{KH}_2\text{PO}_4$	Натрий моногидрофосфат (0,03043 моль/кг) + калий дигидрофосфат (0,008695 моль/кг) $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{KH}_2\text{PO}_4$	Натрий тетраборат (0,01 моль/кг) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \times 10\text{H}_2\text{O}$	Натрий гидрокарбонат (0,025 моль/кг) + натрий карбонат (0,025 моль/кг) $\text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$	Кальций гидроксид (насыщенный при + 20 °С) $\text{Ca}(\text{OH})_2$
5	1,67	—	3,840	3,998	6,951	7,500	9,395	10,245	13,21
10	1,67	—	3,820	3,997	6,923	7,472	9,332	10,179	13,00
15	1,67	—	3,802	3,998	6,900	7,448	9,276	10,118	12,81
20	1,68	—	3,788	4,001	6,881	7,429	9,225	10,062	12,63
25	1,68	3,557	3,776	4,005	6,865	7,413	9,180	10,012	12,45
30	1,68	3,552	3,776	4,011	6,853	7,400	9,139	9,966	12,29
35	—	3,549	3,759	4,018	6,844	7,389	9,102	9,926	—
37	1,69	3,548	3,756	4,022	6,841	7,386	9,088	9,910	12,07
40	1,69	3,547	3,754	4,027	6,838	7,380	9,068	9,889	11,98
50	1,71	3,549	3,749	4,050	6,833	7,367	9,011	9,828	11,71
60	—	3,560	—	4,080	6,836	—	8,962	—	—
70	—	3,58	—	4,12	6,85	—	8,92	—	—
80	—	3,61	—	4,16	6,86	—	8,88	—	—
90	—	3,65	—	4,21	6,88	—	8,85	—	—
95	—	3,67	—	4,24	6,89	—	8,83	—	—

Приложение Б
(обязательное)

Структурная схема установки, реализующей метод измерений рН на основе ячеек Харнеда

Структурная схема установки, реализующей метод измерений рН на основе ячеек Харнеда, приведена на рисунке Б.1, схема ячейки Харнеда приведена на рисунке Б.2.

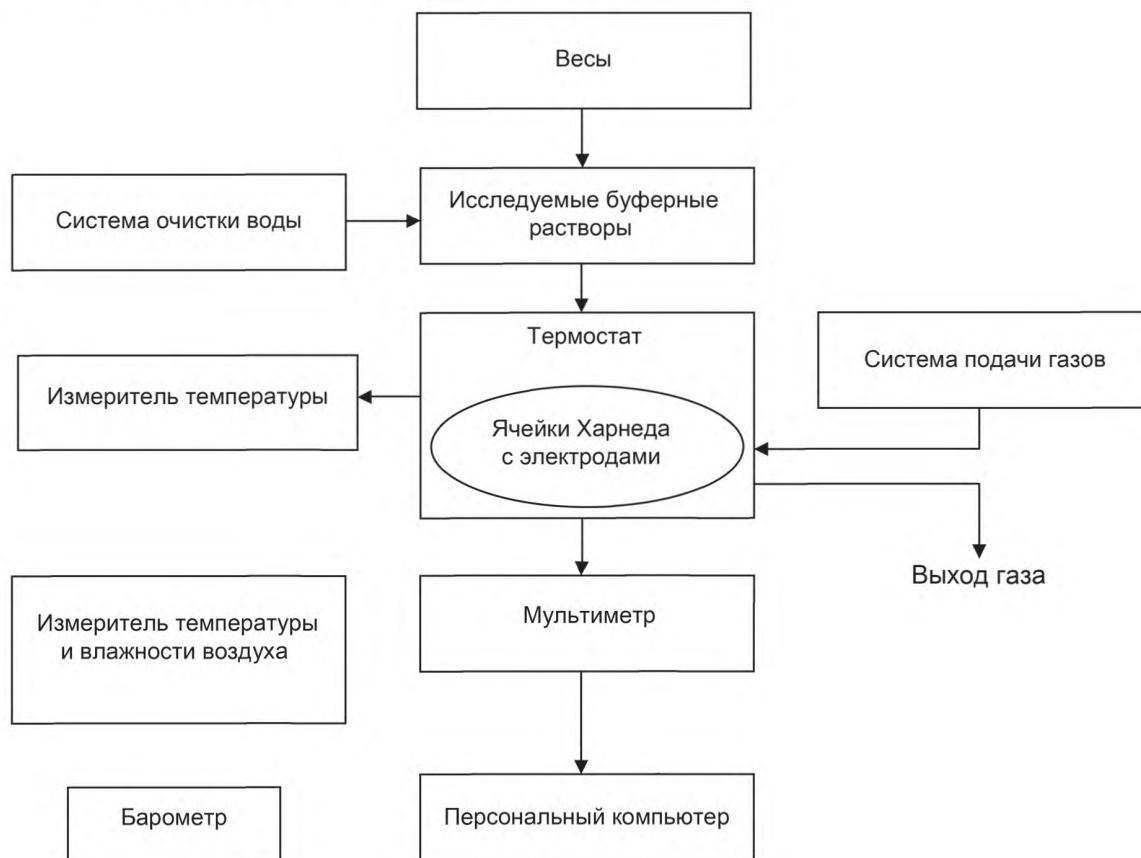
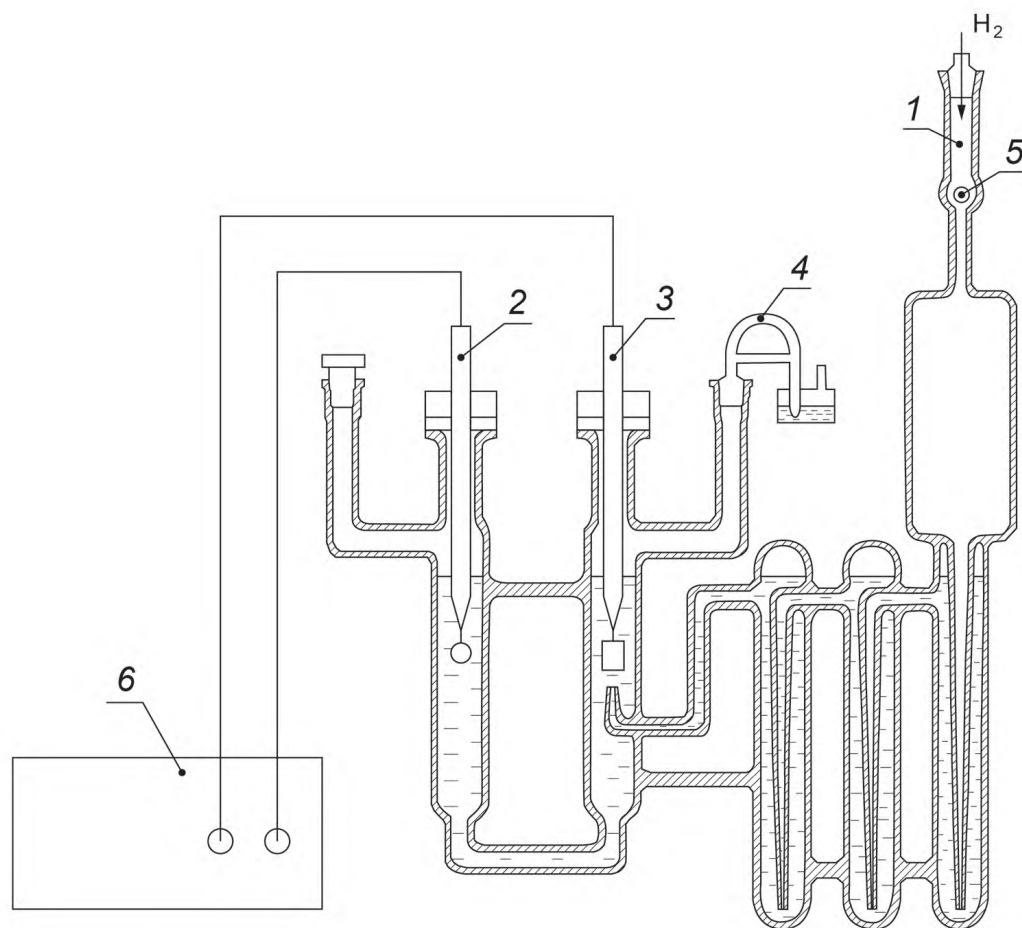


Рисунок Б.1 — Структурная схема установки на основе набора электрохимических ячеек Харнеда



1 — штуцер подачи водорода; 2 — хлорсеребряный электрод; 3 — водородный электрод; 4 — гидрозатвор;
5 — кран подачи водорода; 6 — вольтметр

Рисунок Б.2 — Схема ячейки Харнеда

Приложение В
(обязательное)

Методика очистки электрохимической ячейки

В.1 Очистка новой электрохимической ячейки

Промыть ячейку водопроводной водой, используя при необходимости моющие средства. Для удаления грязной воды следует использовать резиновые шланги, подсоединенные к водоструйному насосу.

П р и м е ч а н и е — В случае необходимости можно использовать вещества, растворяющие загрязнения посуды, — разбавленные растворы кислот (HCl , H_2SO_4) и щелочей (KOH , NaOH). Не допускается использовать концентрированные кислоты и щелочи, так как они могут испортить пористую перегородку ячейки.

Тщательно промыть ячейку водопроводной водой, а затем ополоснуть 5—6 раз дистиллированной водой по ГОСТ 6709.

В.2 Очистка электрохимической ячейки, бывшей в употреблении

После окончания измерений удалить буферные растворы из ячеек. Ополоснуть ячейки 5—6 раз дистиллированной водой по ГОСТ 6709. Высушить ячейку в сушильном шкафу и хранить в сухом месте.

**Приложение Г
(обязательное)****Методика платинирования и палладирования электродов**

Платинирование/палладирование электродов проводят с использованием воды степени чистоты 1 по [3] с удельной электрической проводимостью не более 0,01 мСм/м при температуре 25 °С (далее — вода).

Г.1 Очистка платиновых электродов**Г.1.1 Очистка новых платиновых электродов**

Готовят раствор, состоящий из азотной кислоты HNO_3 по ГОСТ 4461, соляной кислоты HCl по ГОСТ 3118 и воды в объемном соотношении 1:3:4. В приготовленный раствор помещают новые платиновые электроды на 2 мин при температуре (20 ± 5) °С.

П р и м е ч а н и е — При приготовлении раствора кислот необходимо соблюдать правила техники безопасности при работе с кислотами. При смешивании кислоты с водой необходимо добавлять кислоту в воду небольшими порциями с одновременным перемешиванием. Следует отметить, что при смешивании кислот с водой протекает экзотермическая реакция, приводящая к выделению большого количества тепла. Все работы необходимо осуществлять в фарфоровой посуде по ГОСТ 9147.

Затем промывают электроды водой.

Г.1.2 Очистка платиновых электродов, бывших в употреблении

Подготавливают два стакана из термостойкого стекла емкостью 150—200 см³ с крышками, имеющими отверстие диаметром, превышающим диаметр электрода.

На свободную часть платинового электрода надевают резиновое кольцо для обеспечения регулирования глубины погружения электрода в стакан.

В один стакан наливают раствор кислот, приготовленный в соответствии с Г.1.1, в другой стакан — воду.

Стакан с раствором кислот ставят на электроплитку и доводят раствор до кипения.

П р и м е ч а н и е — Все работы проводят в вытяжном шкафу с соблюдением правил техники безопасности при работе с кислотами по ГОСТ 12.1.007.

Платиновую пластинку электрода, покрытую платиновой чернью, очищают от нее.

Платиновый электрод опускают в горячий раствор кислот, в котором он содержится до полного растворения остатков черни. Платиновая поверхность должна быть блестящей.

П р и м е ч а н и е — В растворе кислот должна находиться только платиновая часть электрода.

Затем электрод вынимают из стакана с раствором кислот, промывают его водой и помещают его в стакан с водой.

Г.2 Подготовка электрода к платинированию

Непосредственно перед платинированием электрода в стакан по ГОСТ 23932 наливают приготовленный 6 М раствор азотной кислоты HNO_3 и нагревают его до кипения на электрической плитке. Температура горячей азотной кислоты HNO_3 82 °С.

Платиновый электрод опускают на 5 мин в стакан с горячей азотной кислотой. Вынимают электрод из стакана, промывают водой и опускают на 15 мин в стакан с водой. Затем электрод вынимают из стакана и высушивают фильтровальной бумагой по ГОСТ 12026.

Г.3 Платинирование**Г.3.1 Подготовка реактивов и средств измерений**

Перед платинированием подготавливают следующие реактивы и средства измерений:

- кислоту платинохлористоводородную ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (35 % масс.)¹⁾ — 5 г;
- воду по [3] (степень чистоты 1) — 110 г;
- свинец (II) уксуснокислый 3-водный (0,005 % масс.) (ацетат свинца) по ГОСТ 1027— 5,5 мг;
- стакан стеклянный емкостью 250 см³ по ГОСТ 23932;
- весы лабораторные (класс точности 2) по ГОСТ OIML R 76-1;
- блок питания до 30 В;
- резистор ($R_K = 1$ кОм, 10 Вт);
- секундомер;
- миллиамперметр до 200 мА.

¹⁾ В Российской Федерации действуют ТУ 2625-003-51114610—2004 «Кислота платинохлористоводородная. Технические условия».

Г.3.2 Приготовление платинового электролита

Растворяют 5 г (0,01 моль) кислоты платинохлористоводородной ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) в 109 г (6,1 моль) воды в стеклянном стакане, перемешивая раствор стеклянной палочкой.

К электролиту добавляют 5,5 мг уксуса свинца (для лучшего сцепления платины с электродом).

Г.3.3 Платинирование электродов

Собирают установку для нанесения на электроды платиновой или палладиевой черни (см. рисунок Г.1).

В приготовленный электролит помещают два платиновых электрода на расстоянии 3 см друг от друга и подсоединяют один электрод к зажиму «–», а другой электрод к зажиму «+» блока питания. На блок питания подают ток 45 мА. Время платинирования — 9 мин.

Вынимают электроды из электролита, промывают их водой и помещают в стакан с водой на 1 ч.

Г.4 Палладирование**Г.4.1 Подготовка реактивов и средств измерений**

Перед палладированием подготавливают следующие реактивы и средства измерений:

- хлорид палладия (II) $\text{PdCl}_2(\text{II})$ (59,90 % масс.)¹⁾ — 1 г;
- кислоту соляную HCl по ГОСТ 3118 — 50 см³;
- вода по [3] (степень чистоты 1) — 110 г;
- стеклянную посуду по ГОСТ 23932;
- весы лабораторные (класс точности 2) по ГОСТ OIML R 76-1;
- блок питания до 30 В;
- резистор ($R_K = 1 \text{ кОм}$, 10 Вт);
- секундомер;
- миллиамперметр до 200 мА.

Г.4.2 Приготовление 1М раствора соляной кислоты

Для приготовления 50 см³ раствора соляной кислоты растворяют 4,8 см³ концентрированного раствора соляной кислоты HCl (33 % масс., осч) в 40 см³ воды и доводят водой объем полученного раствора до 50 см³.

Г.4.3 Приготовление палладиевого электролита

Высыпают 1 г хлорида палладия (II) $\text{PdCl}_2(\text{II})$ из пластмассового флакона в мерную стеклянную колбу емкостью 100 см³. Приготовленным раствором соляной кислоты HCl в количестве 10 см³ ополаскивают пластмассовый флакон и полученную суспензию добавляют к основному веществу в колбе. Постепенно вливают оставшийся раствор и размешивают полученную суспензию до получения темно-коричневого раствора.

Примечание — Для полноты растворения рекомендуется оставить свежеприготовленный раствор палладиевого электролита H_2PdCl_4 на 1 сут.

Г.4.4 Палладирование электродов

Помещают в палладиевый электролит два платиновых электрода, первый — предназначенный для палладирования, второй — противоэлектрод, на расстоянии 3 см друг от друга.

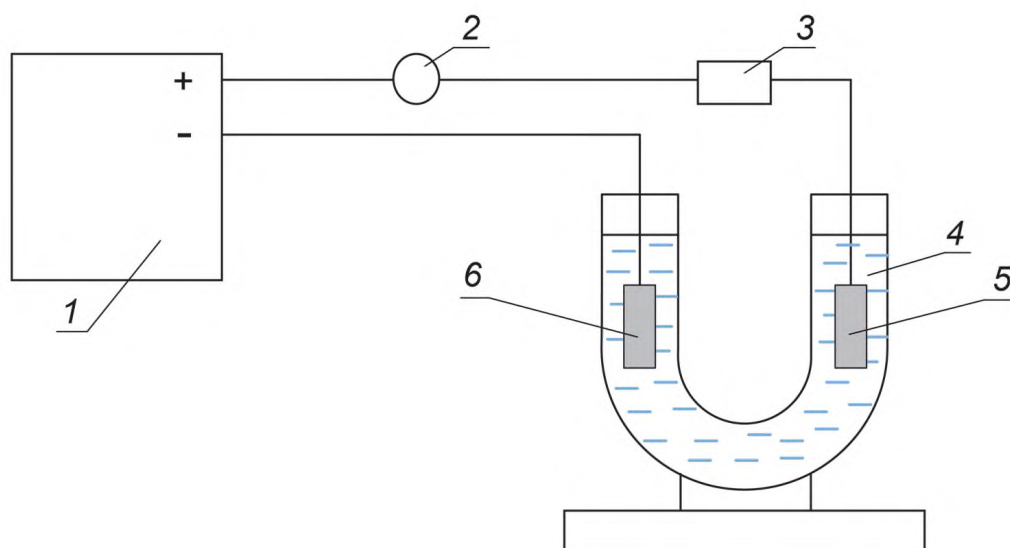
Собирают установку для нанесения на электроды платиновой или палладиевой черни (см. рисунок Г.1).

Первый электрод подсоединяют к зажиму «–», а противоэлектрод — к зажиму «+» блока питания. На блок питания подают ток 100 мА. Время палладирования — 2 мин.

По окончании электрод вынимают из электролита, промывают водой и помещают в стакан с водой на 1 ч.

Примечание — Электроды палладируют для измерений растворов гидрофталата калия.

¹⁾ В Российской Федерации действуют ТУ 2625-048-00205067—2003 «Хлорид палладия (II). Технические условия».



1 — блок питания, 2 — миллиамперметр, 3 — резистор, 4 — U-образная ячейка с раствором для платинирования/палладирования, 5 — электрод, покрываемый платиновой/палладиевой чернью, 6 — вспомогательный платиновый электрод

Рисунок Г.1 — Схема установки для нанесения платиновой или палладиевой черни

Приложение Д
(обязательное)

Методика изготовления хлорсеребряных электродов

Д.1 Приготовление окиси серебра

Д.1.1 Для приготовления окиси серебра применяют следующие реактивы и оборудование:

- кислоту соляную HCl по ГОСТ 3118;
- кислоту азотную HNO₃ по ГОСТ 4461;
- натрий хлористый NaCl по ГОСТ 4233;
- серебро азотнокислородное AgNO₃ (Ag 63,48 %) по ГОСТ 1277;
- натрия гидроксид NaOH по ГОСТ 4328;
- спирт этиловый ректификованный по ГОСТ 5962;
- воду (степень чистоты 1) по [3], с удельной электрической проводимостью не более 0,01 мСм/м при температуре 25 °С;
- бумагу фильтровальную по ГОСТ 12026;
- колбу Эрленмейера;
- воронку Бюхнера;
- спиртовку;
- шкаф сушильный;
- печь муфельную;
- весы лабораторные (класс точности 2) ГОСТ OIML R 76-1;
- блок питания до 30 В;
- сопротивление ($R_K = 3$ кОм);
- миллиамперметр до 200 мА.

Д.1.2 Окись серебра готовят в колбе Эрленмейера, растворяя 85 г серебра азотнокислородного AgNO₃ в 700 см³ воды. В приготовленный раствор, помешивая, медленно доливают 19,2 г натрия гидроксид NaOH, растворенного в воде.

Образуется коричневый осадок окиси серебра, который осаждают и декантируют водой. Образовавшуюся окись серебра промывают водой до нейтральной реакции, отфильтровывают на воронке Бюхнера на фильтровальную бумагу. Окись серебра не должна высыхать. Хранят влажный осадок окиси серебра в темной герметично закрытой стеклянной посуде и выдерживают не менее четырех недель до момента его применения.

Д.2 Очистка

Электрод состоит из стеклянного корпуса со впаянной платиновой проволокой ($d = 0,5$ мм). Конец проволоки загибают с помощью пинцета в маленькую петлю. Перед применением электрода проводят химическую очистку. Для этого электрод выдерживают в горячей 6М азотной кислоте HNO₃ в течение 5 мин, затем промывают водой и 15 мин выдерживают в воде. Далее электрод высушивают, протирая мягкой тряпочкой (без ворса), и прокалывают на спиртовке в пламени этанола.

Д.3 Приготовление серебряного электрода

Серебряный электрод приготавливают в следующей последовательности.

На лабораторных весах взвешивают электрод и записывают его вес.

На электрод с помощью шпателя наносят подготовленную окись серебра.

Электрод помещают в муфельный шкаф. В муфельном шкафу устанавливают температуру 200 °С и выдерживают электрод в муфельном шкафу в течение 30 мин. Затем увеличивают температуру нагрева до (400—450) °С и выдерживают в течение 15 мин.

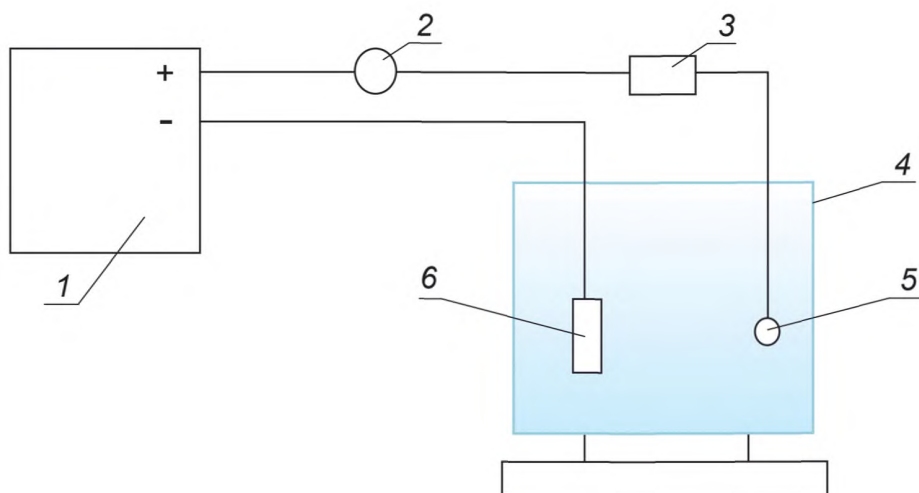
Электрод выдерживают в муфельном шкафу до полного охлаждения.

Процедуру нанесения окиси серебра повторяют до тех пор, пока масса серебряного покрытия составит 100—150 мг.

Д.4 Хлорирование серебряных электродов

Собирают установку для хлорирования серебряных электродов по схеме, приведенной на рисунке Д.1, подключив сопротивление $R_K = 3$ кОм.

В стеклянный стакан объемом 500 см³, заполненный 1М соляной кислотой HCl, помещают платиновый электрод (катод) и серебряный электрод (анод). Платиновый электрод подсоединяют к зажиму «+», серебряный электрод — к зажиму «-» блока питания. На блок питания подают ток 10 мА. Хлорирование проводят в течение 3 мин.



1 — блок питания, 2 — миллиамперметр, 3 — резистор, 4 — стакан лабораторный с 1М раствором соляной кислоты HCl, 5 — серебряный электрод, 6 — вспомогательный платиновый электрод

Рисунок Д.1 — Схема установки для хлорирования серебряных электродов

Д.5 Хранение электродов

Приготовленные хлорсеребряные электроды хранят в 0,005М растворе соляной кислоты HCl в темноте и выдерживают в течение четырех недель. Затем электроды проверяют один раз в неделю. Проверку проводят, сравнивая любой выбранный из партии хлорсеребряный электрод с 5—6 образцами из этой же партии. Для этого электроды сначала промывают и выдерживают 1 ч в воде. Сравнение проводят в 0,01 М растворе натрия хлорида NaCl. Электроды помещают на 24 ч в раствор при барботировании аргоном и затем измеряют разности потенциалов. Разности значений напряжения между парами электродов не должны превышать 30 мкВ. Полученные данные характеризуют качество электродов.

**Приложение Е
(обязательное)**

Методика измерения потенциала хлорсеребряного электрода

Е.1 Потенциал хлорсеребряного электрода измеряют в трех ячейках Харнеда, помещенных одновременно в термостат.

Е.2 Потенциал между водородным и хлорсеребряным электродами измеряют в следующем порядке:

- заполняют ячейки (см. рисунок Б.2) раствором соляной кислоты HCl по ГОСТ 3118 моляльностью 0,01 м;
- помещают в каждую измерительную ячейку платинированный (палладированный) водородный электрод и хлорсеребряный электрод;
- закрепляют ячейку в штативе и помещают в водяной термостат;
- включают термостат и устанавливают температуру $(25 \pm 0,2)$ °С;
- подсоединяют к измерительной ячейке систему подачи водорода;
- открывают краны выпуска водорода;
- устанавливают скорость подачи водорода в ячейке 1÷2 пузырька в секунду и барботируют ячейки водородом в течение 1,5—2 ч;
- подключают вольтметр к водородному и хлорсеребряному электродам;
- измеряют разность потенциалов ΔE между электродами. Значение ΔE записывают через 2 мин после того, как разность потенциалов будет изменяться не более чем на ± 10 мкВ. За результат принимают среднее значение последних пяти измерений.

Е.3 Определение потенциала хлорсеребряного электрода

Е.3.1 Рассчитывают E_0 — стандартная ЭДС ячейки для каждого измерения (т. к. по определению стандартный потенциал водородного электрода равен нулю при всех значениях температуры, то E_0 соответствует стандартному потенциалу хлорсеребряного электрода $E_0 = E_{AgCl}$) по формуле

$$E_{0j} = \Delta E_j + \frac{10^3 \cdot R \cdot T \cdot \ln(10)}{F} \cdot \left(2 \log(m_{HCl} \cdot \gamma) + 0,5 \cdot \log\left(\frac{101325}{P_H}\right) \right), \quad (E.1)$$

где j — номер ячейки, $j = 1 \dots 3$;

ΔE — измеренная разность потенциалов, мВ;

R — универсальная газовая постоянная, $R = 8,3144621$ Дж/(моль·К);

T — температура, °С, анализируемого раствора;

F — постоянная Фарадея, $F = 96485,3383$ Кл/моль

m_{HCl} — моляльность раствора соляной кислоты HCl, равная 0,01;

γ — табулированные значения среднего ионного коэффициента активности соляной кислоты данной концентрации $\gamma_{\pm}^2 = \gamma_{HCl}$ (0,817 при температуре 25 °С);

P_H — давление водорода в ячейках, равное атмосферному, кПа.

Е.3.2 Электроды, пригодные для дальнейших измерений, не должны отличаться по потенциалу более чем на 30 мкВ. В противном случае электрод бракуют.

**Приложение Ж
(обязательное)**

Методика приготовления контрольных растворов для измерений на установке, состоящей из ячеек Харнеда

Контрольные растворы для измерений на установке, состоящей из ячеек Харнеда, готовят в следующем порядке:

- буферные растворы готовят из навесок веществ согласно инструкции по их приготовлению. Значения pH буферных растворов должны соответствовать значениям, приведенным в таблице А.1 приложения А;
- подготавливают колбы объемом 250 см³ по ГОСТ 23932. Колбы промывают и сушат, после чего их взвешивают на аналитических весах (класс точности 2) по ГОСТ OIML R 76-1;
- из каждого буферного раствора готовят три контрольных раствора в трех колбах;
- в каждую колбу наливают 200—220 см³ воды (степень чистоты 1 по [3]) и взвешивают на аналитических весах;
- массу воды M_W в колбах рассчитывают по разности массы пустой колбы и колбы с водой;
- массу воды M_A с поправкой на силу Архимеда рассчитывают по формуле:

$$M_A = M_W \cdot \frac{1 - \frac{\rho_a}{8000}}{1 - \frac{\rho_a}{\rho_W}}, \quad (\text{Ж.1})$$

где M_W — масса воды, г, без поправки на силу Архимеда;

ρ_a — плотность воздуха, г/см³;

ρ_W — плотность воды, г/см³, при температуре 25 °С;

- массу навески $M_э$, г, эталонного вещества, необходимого для приготовления буферного раствора, рассчитывают по формуле

$$M_э = M_A \cdot M \cdot \frac{m_э}{1000}, \quad (\text{Ж.2})$$

где M_A — масса воды, г,

M — молекулярная масса эталонного вещества;

$m_э$ — молярная концентрация, моль/кг, эталонного вещества;

- массу навесок хлорида натрия (NaCl) для каждого буферного раствора рассчитывают по формуле

$$M_{\text{NaCl}} = M_A \cdot M_{\text{NaCl}} \cdot \frac{m_{\text{NaCl}}}{1000}, \quad (\text{Ж.3})$$

где M_{NaCl} — масса одного моля NaCl;

m_{NaCl} — молярная концентрация, моль/кг, измеряемого раствора;

M_A — масса воды, г,

- рассчитывают массу навесок хлорида натрия NaCl для растворов с молярной концентрацией хлорид-ионов $m_{\text{Cl}_1} = 0,005$ моль/кг, $m_{\text{Cl}_2} = 0,01$ моль/кг, $m_{\text{Cl}_3} = 0,015$ моль/кг;

- каждую навеску хлорида натрия вносят в соответствующую ей колбу с буферным раствором;

- получают контрольные растворы: с молярной концентрацией хлорид-ионов $m_{\text{Cl}_1} = 0,005$ моль/кг, $m_{\text{Cl}_2} = 0,01$ моль/кг, $m_{\text{Cl}_3} = 0,015$ моль/кг соответственно.

Библиография

- [1] Рекомендация ИЮПАК Measurement of pH. Definition, standard and procedures
Измерения pH. Определения, эталоны и методики измерений
- [2] ISO/IEC Guide 98-3:2008¹⁾ Uncertainty of measurement — Part 3: Guide to the expression of uncertainty
(Руководство ИСО/МЭК 98-3:2008) in measurement (GUM:1995) (Неопределенность измерения. Часть 3. Руководство по выражению неопределенности измерения)
- [3] ISO 3696:1987²⁾ Water for analytical laboratory use — Specification and test methods
(ИСО 3696:1987) (Вода для лабораторного анализа. Технические требования и методы испытаний)

¹⁾ На территории Российской Федерации действует ГОСТ 34100.3—2017.

²⁾ На территории Российской Федерации действует ГОСТ Р 52501—2005.

УДК 543.257.1.085:006.354

МКС 17.020

Т 88.5

ОКСТУ 0008

Ключевые слова: ячейка Харнеда, водородный показатель, рН-метр, буферный раствор, методика поверки

Редактор *Е.В. Лукьянова*
Технический редактор *В.Н. Прусакова*
Корректор *Л.С. Лысенко*
Компьютерная верстка *Е.О. Асташина*

Сдано в набор 25.02.2019. Подписано в печать 01.03.2019. Формат 60×84¹/₈. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 2,79. Уч.-изд. л. 2,23.

Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

Создано в единичном исполнении ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» для комплектования Федерального информационного фонда стандартов, 117418 Москва, Нахимовский пр-т, д. 31, к. 2.
www.gostinfo.ru info@gostinfo.ru