



中华人民共和国国家标准

GB/T 26811—2011

离子选择电极

Ion selective electrodes

2011-07-29 发布

2011-12-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会 发布

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别这些专利的责任。

本标准由中国机械工业联合会提出。

本标准由全国工业过程测量和控制标准化技术委员会分析仪器分技术委员会(SAC/TC 124/SC 6)归口。

本标准起草单位：上海精密科学仪器有限公司、华东师范大学、上海市计量测试技术研究院、上海雷磁仪器厂浦东联营厂。

本标准主要起草人：王巧梅、金春法、吴建忠、丁敏、何品刚、何海东。

离子选择电极

1 范围

本标准规定了离子选择电极的类型、要求、试验方法、检验规则、标志、包装、运输、贮存。
本标准适用于敏感膜类型的钾、钠、氟、氯、氨等五种通用离子选择电极(以下简称电极)。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB/T 191—2008 包装储运图示标志(ISO 780:1997,MOD)

GB/T 2828.1—2003 计数抽样检验程序 第1部分:按接收质量限(AQL)检索的逐批检验抽样计划(ISO 2859-1:1999,IDT)

GB/T 2829—2002 周期检验计数抽样程序及表(适用于对过程稳定性的检验)

GB/T 11606—2007 分析仪器环境试验方法

GB/T 26812—2011 离子选择电极校准溶液制备方法

3 电极分类

电极按敏感膜分为表1所规定的类型。

表1 敏感膜类型

电极名称	钾电极	钠电极	氟电极	氯电极	氨电极(复合型)
敏感膜类型	PVC膜	玻璃膜	单晶膜	晶体膜	玻璃膜+透气膜
注:氨电极为复合电极,其他电极与适当的参比电极构成电极对。					

4 要求

4.1 电极正常工作条件

电极在表2规定的条件下应能正常工作。

表2 正常工作条件

工作条件	钾电极	钠电极	氟电极	氯电极	氨电极
环境温度/℃	5~40				
环境相对湿度/%	≤85				
被测溶液浓度 mol/L	$10^{-1} \sim 10^{-5}$	$10^{-1} \sim 10^{-5}$		$10^{-1} \sim 5 \times 10^{-5}$	
被测溶液温度/℃	5~50	20~40	5~45		10~40

4.2 性能指标

电极性能指标应符合表 3 的要求。

表 3 性能指标

序号	性能	钾电极	钠电极	氟电极	氯电极	氨电极
1	斜率/mV	≥55	≥56	≥56	≥54	≥55
2	实用响应时间/min	≤2	≤3	≤1	≤2	≤3
3	适用 pH 范围	4~10	≥10	4~6	2~6	≥11
4	内阻/MΩ	≤50	≤250	≤1	≤0.1	≤1500
5	重复性/mV	≤2.5	≤3	≤2.5		≤3
6	稳定性/(mV/24 h)	不超过±8				
7	选择系数	$K_{K^+, NH_4^+}^{pot} \leq 10^{-1}$ $K_{K^+, Na^+}^{pot} \leq 5 \times 10^{-3}$	$K_{Na^+, K^+}^{pot} \leq 10^{-1}$	—	$K_{Cl^-, Br^-}^{pot} \leq 10$ $K_{Cl^-, I^-}^{pot} \leq 10^3$	—
8	绝缘电阻/Ω	≥10 ¹¹			—	

注：稳定性指标仅适用于在线使用的电极。

4.3 电极的外观

电极的外观应满足以下要求：

- a) 电极应粘结牢固，完整光洁；
- b) 电极的导线不应有烫伤；芯线、屏蔽线与电极的插头接触应良好，无松动现象；
- c) 电极的标志应符合 7.1 的要求。

4.4 电极运输、运输贮存基本环境适应性

电极经包装后，应符合 GB/T 11606—2007 中的相关要求，其中：

- a) 低温贮存：(-15±2) °C；
- b) 高温贮存：(55±2) °C；
- c) 交变湿热：温度 55 °C；相对湿度 95%；
- d) 碰撞：加速度(100±10) m/s²，脉冲持续时间：(16±2) ms，碰撞次数：(1 000±100)次，碰撞频率(60~100)次/min；
- e) 跌落：自由跌落高度 250 mm。

电极经上述试验后，应满足 4.2(适用 pH 范围和选择系数除外)和 4.3 的要求。

5 试验方法

5.1 试验条件与要求

5.1.1 试验条件与设备

电极的试验条件与设备要求：

- a) 在 GB/T 11606—2007 规定的参比条件下进行试验；
- b) 被测液温度除标准中另有规定外均为(25±0.2) °C；

- c) 制备溶液或清洗电极用的纯水:实验室一级水或电导率不大于 0.2×10^{-6} S/cm 的蒸馏水(去离子水);
- d) 离子计:输入阻抗大于 1×10^{12} Ω ,分辨率为 0.1 mV;
- e) pH 计和 pH 电极:仪器分辨率不低于 0.01 pH;
- f) 高阻计:量程不小于 1×10^{14} Ω ,准确度不低于 20%;
- g) 恒温槽:温度波动度为 ± 0.2 $^{\circ}\text{C}$;
- h) 分析天平:最大称量不大于 200 g,检定分度值为 0.1 mg;
- i) 溶液搅拌器;
- j) 容量瓶、移液管,均为 A 级;
- k) 与电极内阻阻值相当,其误差不超过 $\pm 2\%$ 的电阻(如 1 M Ω 、10 M Ω 、100 M Ω);
- l) 溶液流动池:如图 1 所示。

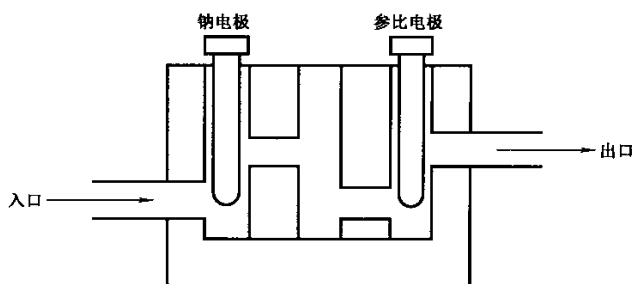


图 1 溶液流动池示意图

5.1.2 参比电极的选择

参比电极的选择见表 4。

表 4 对应的参比电极

电极	钾电极	钠电极	氟电极	氯电极
参比电极	双盐桥饱和甘汞电极 外盐桥为内充 0.1 mol/L 醋酸锂的 3% 琼脂溶液	饱和甘汞电极		汞—硫酸亚汞 电极或外盐桥为 硫酸盐的双盐桥电极
注:也可采用生产厂规定的参比电极。				

5.1.3 校准溶液

按 GB/T 26812—2011 规定的方法制备。

5.1.4 电极的预处理

电极的预处理按制造厂规定或按下列方法进行:

- a) 钾电极:电极应在 10^{-3} mol/L 氯化钾溶液中浸泡 2 h 以上,再用纯水清洗到稳定的空白电位;
- b) 钠电极:电极应在 10^{-3} mol/L 氯化钠溶液中浸泡 3 h 以上,再用纯水清洗到稳定的空白电位;
- c) 氟电极:电极应在 10^{-3} mol/L 氟化钠溶液中浸泡 2 h 以上,再用纯水清洗到稳定的空白电位;

- d) 氯电极:电极应在 10^{-3} mol/L 氯化钾溶液中浸泡 2 h 以上,再用纯水清洗到稳定的空白电位;
- e) 氨电极:内电极应在纯水中浸泡 8 h 以上,组装后再用纯水清洗到稳定的空白电位。

5.1.5 测试要求

电极的测试要求:

- a) 测试时,除试验方法中另有规定外,均在仪器的示值变化每分钟不超过 1 mV 时读数。
- b) 钠电极除绝缘电阻、内阻外的其他项目测试均须在流动溶液中进行。流动池中溶液的流速应调节到使电极的实用响应时间达到规定的指标,并保持稳定。
- c) 氨电极除内阻,绝缘电阻外的其他项目的测试均在 50 mL 校准溶液中加入 10 mol/L NaOH 溶液 0.2 mL 进行。

5.2 电极性能试验

5.2.1 电极的斜率

将电极对(或氨电极)清洗后由稀到浓依次插入如表 5 所示一系列不同浓度的校准溶液中,读取稳定电位值,经活度系数校准后,按式(1)计算电极对应每两种相邻溶液的电极斜率。

$$K = \left| \frac{E_2 - E_1}{pX_2 - pX_1} \right| \dots\dots\dots(1)$$

式中:

- K ——斜率;
- E_1 、 E_2 ——电极在两种相邻校准溶液中的电位值,单位为毫伏(mV);
- pX_1 、 pX_2 ——电极在两种相邻校准溶液中的离子活度标称值(见附录 A)。

表 5 校准溶液

单位为摩尔每升

钾电极	钠电极	氟电极	氯电极	氨电极
—	10^{-6}	10^{-6}	—	—
10^{-5}	10^{-5}	10^{-5}	5×10^{-5}	5×10^{-5}
10^{-4}	10^{-4}	10^{-4}	10^{-4}	10^{-4}
10^{-3}	10^{-3}	10^{-3}	10^{-3}	10^{-3}
10^{-2}	10^{-2}	10^{-2}	10^{-2}	10^{-2}
10^{-1}	10^{-1}	10^{-1}	10^{-1}	10^{-1}

5.2.2 电极的实用响应时间

将电极对插入浓度为 10^{-3} mol/L 的校准溶液中,在搅拌或流动状态下测定。从电极接触溶液的瞬间起用秒表计时,每 10 s 读数一次,至记录的数据每分钟变化不超过 1 mV 前的这段时间即为电极的实用响应时间。

5.2.3 电极的适用 pH 范围

将电极对插入浓度为 10^{-3} mol/L 的校准溶液,调节 pH 值如表 6 所示,在搅拌或流动状态下分别测定一系列不同 pH 值时的稳定电位值 E,作 E-pH 曲线。由曲线的平坦部分(± 2 mV)确定电极的适用 pH 值范围(如图 2)。

表 6 适用 pH 范围

电极	钾电极	钠电极	氟电极	氯电极	氨电极
校准液 pH 值	3、4、5、7、9、10、11	8、10、12	3、4、5、6、8	2、3、4、6、8	—
调节 pH 值的试剂	0.2 mol/L Ba(OH) ₂ 或 HCl	二异丙胺	NaOH 或 HCl	HNO ₃ 或 NaOH	—

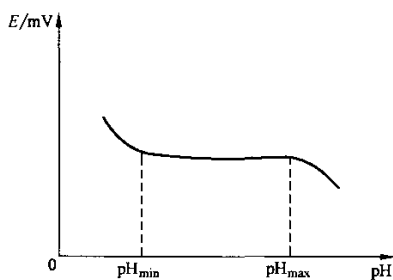


图 2 E-pH 曲线

5.2.4 电极的内阻

将电极对插入浓度为 10^{-3} mol/L 的校准溶液中,测得电极电位 E_{R1} ,然后用与被测电极的内阻相当的电阻 R_s 与待测电池并联(如图 3 所示)。测得电位 E_{R2} 。用式(2)计算电极的内阻 $R_{内}$ 。

$$R_{内} = \frac{E_{R1} - E_{R2}}{E_{R2}} R_s \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

E_{R1} —— 电极对在校准溶液中电位,单位为毫伏(mV);

E_{R2} —— 与 R_s 并联后测得的电位,单位为毫伏(mV)。

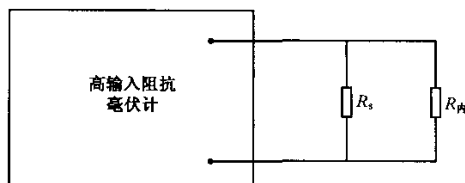


图 3 电极内阻试验接线图

5.2.5 电极的重复性

将电极对插入浓度为 10^{-3} mol/L 的校准溶液中至规定的实用响应时间读数,取出电极。每次间隔 5 min,重复测试六次,将每次测得的值按式(3)计算。用标准偏差作为重复性。

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^5 (x_i - \bar{x})^2}{5}} \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中:

S ——标准偏差,单位为毫伏(mV);

x_i ——第 i 次测量值,单位为毫伏(mV);

\bar{x} ——六次测量值的平均值,单位为毫伏(mV)。

氨电极测试时必须每次更换溶液,并清洗到电位变化大于 55 mV。

5.2.6 电极的稳定性

将电极对插入浓度为 10^{-3} mol/L 的校准溶液中测量电位,1 h 起读取电位值 E_0 ,每隔 1 h 记录一次电位值 E_i ,连续运行 24 h,按式(4)计算。其最大偏差为电极的稳定性。

$$\Delta E = E_i - E_0 \quad \dots\dots\dots (4)$$

5.2.7 电极的选择系数

用固定干扰离子的混合溶液法进行测试,其溶液按下列方法制备:

- a) 钾电极:在六份 10^{-1} mol/L 氯化钠溶液中,分别加入等体积 10^{-6} mol/L、 10^{-5} mol/L、 10^{-4} mol/L、 10^{-3} mol/L、 10^{-2} mol/L 及 10^{-1} mol/L 氯化钾溶液,制备成六种混合溶液。在六份 10^{-1} mol/L 氯化铵溶液中,分别加入等体积的 10^{-6} mol/L、 10^{-5} mol/L、 10^{-4} mol/L、 10^{-3} mol/L、 10^{-2} mol/L 及 10^{-1} mol/L 氯化钾溶液,制备成六种混合溶液。
- b) 钠电极:在六份 10^{-3} mol/L 氯化钾溶液中,分别加入等体积的 10^{-6} mol/L、 10^{-5} mol/L、 10^{-4} mol/L、 10^{-3} mol/L、 10^{-2} mol/L 及 10^{-1} mol/L 氯化钠溶液,制备成六种混合溶液。
- c) 氯电极:在五份 10^{-2} mol/L 溴化钠溶液中,分别加入等体积的 10^{-5} mol/L、 10^{-4} mol/L、 10^{-3} mol/L、 10^{-2} mol/L 及 10^{-1} mol/L 氯化钾溶液,制备成五种混合溶液。

在四份 10^{-2} mol/L 碘化钠溶液中,分别加入等体积的 10^{-4} mol/L、 10^{-3} mol/L、 10^{-2} mol/L 及 10^{-1} mol/L 氯化钾溶液,制备成四种混合溶液。

将电极对依次插入上述对应的溶液(浓度从低到高)中,在搅拌或流动状态下测得稳定电位值 E 。并作 $E-Pa$ 曲线,由图测得 a_A 值(如图 4),并由式(5)计算相应的选择系数。

$$K_{A,B}^{Pot} = \frac{a_A}{(a_B)^{Z_A/Z_B}} \quad \dots\dots\dots (5)$$

式中:

$K_{A,B}^{Pot}$ ——A 离子选择电极对 B 离子的选择系数;

A ——选择性离子;

B ——干扰离子。

a_A ——选择性离子的活度;

a_B ——干扰离子的活度;

Z_A ——选择性离子的电荷数;

Z_B ——干扰离子的电荷数。

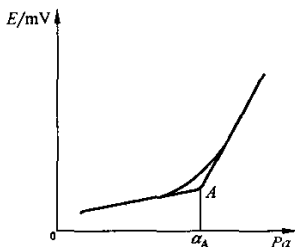


图 4 $E-Pa$ 曲线

5.2.8 电极的绝缘电阻

将高阻计接在电极插头的两端进行测量,测量前允许对电极插头、外壳进行清洁干燥处理。

5.2.9 电极的外观

用目测和手感进行检验。

5.2.10 电极的运输、运输贮存基本环境适应性

将电极按 7.2 要求包装后,进行运输、贮存的环境适应性试验。

- a) 低温贮存试验按 GB/T 11606—2007 中第 15 章规定的方法进行;
- b) 高温贮存试验按 GB/T 11606—2007 中第 16 章规定的方法进行;
- c) 交变湿热试验按 GB/T 11606—2007 中第 8 章规定的方法进行;
- d) 碰撞试验按 GB/T 11606—2007 中第 18 章规定的方法进行;
- e) 自由跌落试验按 GB/T 11606—2007 中第 17 章规定的方法进行。

6 检验规则

6.1 检验分类

检验分出厂检验和型式检验。

6.2 出厂检验

6.2.1 每支电极须经检验部门检验合格后,并附有产品合格证方能出厂。

6.2.2 电极的出厂检验项目按表 7 进行。“全数”检验项目不允许有不合格项出现,“抽样”检验项目按 GB/T 2828.1—2002 规定的方法进行检验。

表 7 出厂检验

序号	检验项目	条款		检验方法	检验水平 IL	接受质量限 AQL	抽样方案 (Ac Re)
		要求	试验方法				
1	电极的斜率	4.2	5.2.1	全检	—	—	—
2	电极的绝缘电阻		5.2.8				
3	电极的外观要求		5.2.9				
4	电极的实用响应时间	4.2	5.2.2	抽检	I	2.5	二次
5	电极的内阻		5.2.4				
6	电极的重复性		5.2.5				
7	电极的稳定性		5.2.6				

6.2.3 出厂抽样检验不合格的批,应退回车间进行 100% 挑剔和返工,挑剔后可再次提交验收,对再次提交批应采用相应的加严检验(或正常检验)抽样方案,若再次提交批仍不合格,则不得再次提交验收。此时应分析原因,提出改进措施和处理该批次产品的办法。

6.2.4 若入库超过六个月再出厂,则必须重新进行出厂检验。

6.3 型式检验

6.3.1 电极在下列情况之一时,应进行型式试验:

- a) 电极设计定型时;
- b) 当电极生产中断一年以上又恢复生产时;
- c) 当电极的设计、工艺和材料有较大改变时;
- d) 出厂检验结果与上次型式检验有较大差异时;
- e) 正常生产的电极的周期性检验,每年进行一次。

6.3.2 型式检验的电极样本必须从出厂检验合格的批中随机抽取,若发现电极玻壳冷爆(仅对玻璃外壳电极),允许重新抽取样本替换一次。

6.3.3 型式检验采用 GB/T 2829—2002 周期检验的一次抽样方案。其检验分组、检验项目、不合格质量水平(RQL)、判别水平(DL)及抽样方案($n/Ac, Re$)应符合表 8 的规定。批质量以不合格品百分数表示。

表 8 型式检验

序号	检验分组	检验项目	要求条款	试验方法条款	不合格质量水平(RQL)	判别水平(DL)	抽样方案($n/Ac, Re$)
1	A	电极的斜率	4.2	5.2.1	25	II	6/(0 1)
2		电极的绝缘电阻		5.2.8			
3		电极的外观	4.3	5.2.9			
4	B	电极的实用响应时间	4.2	5.2.2	50	II	6/(1 2)
5		电极的内阻		5.2.4			
6		电极的重复性		5.2.5			
7		电极的稳定性		5.2.6			
8		电极的适用 pH 范围		5.2.3			
9		电极的选择系数		5.2.7			
10		电极的运输、运输贮存基本环境适应性	4.4	5.2.10			

注: 适用 pH 范围和选择系数仅在设计定型时检验。

6.3.4 若型式检验不合格,应分析原因,找出问题并落实措施,重新进行型式检验。若型式检验再次不合格,则应停产整顿,产品停止出厂检验,待解决问题,经型式检验合格后,方可恢复出厂检验。

6.3.5 若型式检验合格,经出厂检验合格的批,可以出厂或入库。

7 标志、包装、运输、贮存

7.1 标志

7.1.1 产品标志

电极标志应包括以下内容:

- a) 电极的型号及名称;
- b) 制造厂或供应商的名称、商标;
- c) 生产日期和出厂编号;

- d) 生产地点:如果标有相同识别标志(型号)的电极是在一个以上的生产地点制造的,则对每一个生产地点制造的电极,其标志应能识别出其生产地点;
- e) 生产地点的标志可以采用代码,而且不必标在电极的外部;
- f) 法律法规和相关标准涉及的与安全有关的标志。

7.1.2 包装标志

电极的包装标志应包括以下内容:

- a) 电极型号及名称、制造标准编号、商标;
- b) 制造厂或供应商的名称及详细地址;
- c) 易碎物品、怕雨、温度极限、堆码质量极限、堆码层数极限等包装、储运的图示标志的尺寸和颜色应符合 GB/T 191—2008;
- d) 收、发货方名称及详细地址。

7.2 包装

电极应包装在具有防震措施的包装盒内,盒内附有使用说明书、产品合格证,然后再装入具有防震、防潮的外包装箱内。

7.3 运输

电极在运输时,应防止雨、雪淋袭,暴晒,腐蚀性物质侵袭和强烈的冲击震动。

7.4 贮存

电极应贮存在环境温度 $0\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 45\text{ }^{\circ}\text{C}$,相对湿度不大于 85% 的库房中,库房中不得有腐蚀性气体。

附 录 A
(规范性附录)
离子活度标度值

25 ℃时各离子活度标度值。

表 A.1 25 ℃时各离子活度标度值

物质	mol/kg	pNa	pCa	pCl	pF	pK	pNH ₄
NaCl	0.001	3.015		3.015			
	0.01	2.044	—	2.044	—	—	
	0.1	1.108		1.110			
	1.0	0.160		0.204			
NaF	0.001	3.015			3.015		
	0.01	2.044	—	—	2.048	—	
	0.1	0.108			1.124		
CaCl ₂	0.000 333		3.537	3.191			
	0.003 33	—	2.653	2.220	—	—	
	0.033 3		1.887	1.286			
	0.333		1.105	0.381			
KCl	0.001			3.016		3.016	
	0.01	—	—	2.045	—	2.045	
	0.1			1.115		1.112	
	1.0			0.232		0.206	
NH ₄ Cl	0.001						
	0.01	—	—		—	—	
	0.1						