



Пр ДСТУ \_\_\_\_\_:20\_\_

## НАЦІОНАЛЬНИЙ СТАНДАРТ УКРАЇНИ

---

ДСТУ \_\_\_\_\_:20\_\_

**Метрологія**

**ЕЛЕКТРОДИ ІОНОСЕЛЕКТИВНІ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ**

**АКТИВНОСТІ ІОНІВ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ**

**Методика повірки**

(Проект, перша редакція)

Київ

20\_\_

## ПЕРЕДМОВА

1. РОЗРОБЛЕНО: Державне підприємство „ВСЕУКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ НАУКОВО-ВИРОБНИЧИЙ ЦЕНТР СТАНДАРТИЗАЦІЇ, МЕТРОЛОГІЇ, СЕРТИФІКАЦІЇ ТА ЗАХИСТУ ПРАВ СПОЖИВАЧІВ”  
(ДП „УКРМЕТРТЕСТСТАНДАРТ”)

2. ПРИЙНЯТО ТА НАДАНО ЧИННОСТІ: наказ ДП «УкрНДНЦ» від \_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_ 20\_\_ р. № \_\_\_\_\_ з 20\_\_-\_\_-\_\_

3. Цей стандарт розроблено згідно з правилами, установленими в національній стандартизації України

4. УВЕДЕНО ВПЕРШЕ

---

Право власності на цей документ належить державі.

Заборонено повністю чи частково видавати, відтворювати задля розповсюдження і розповсюджувати як офіційне видання цей національний стандарт або його частини на будь-яких носіях інформації без дозволу ДП «УкрНДНЦ» чи уповноваженої ним особи

ДП «УкрНДНЦ», 20\_\_

**ЗМІСТ**

	С.
Вступ	
1 Сфера застосування.....	1
2 Нормативні посилання.....	2
3 Терміни та визначення понять.....	3
4 Позначки та скорочення.....	4
5 Операції повірки .....	5
6 Засоби повірки .....	6
7 Вимоги до кваліфікації персоналу .....	9
8 Умови проведення повірки .....	9
9 Вимоги щодо безпеки .....	10
10 Підготовка до проведення повірки .....	11
11 Проведення повірки .....	12
12 Обробка результатів вимірювання .....	17
13 Оформлення результатів повірки .....	20
Додаток А (обов'язковий) Форма протоколу повірки.....	22
Додаток Б (обов'язковий) Методика приготування розчинів калію хлориду.....	23
Додаток В (обов'язковий) Схеми установок для повірки електродів.....	24
Додаток Г (обов'язковий) Алгоритм обчислення коефіцієнтів регресійної прямої електродної характеристики .....	25
Додаток Д (довідковий) Бібліографія.....	27

**ВСТУП**

Цей стандарт застосовують для повірки законодавчо регульованих засобів виміральної техніки – електродів іоноселективних для визначення активності іонів у водних розчинах, що перебувають в експлуатації.

Електроди іоноселективні, у тому числі електроди іоноселективні комбіновані, призначені для перетворення показника активності іонів (рх) у водних розчинах у значення електрорушійної сили.

Електрод є невідновлювальним однофункціональним виробом.

У цьому стандарті для повірки електродів іоноселективних для визначення активності іонів у водних розчинах застосовують метод прямих вимірювань значень електрорушійної сили у сертифікованому референтному матеріалі.

# НАЦІОНАЛЬНИЙ СТАНДАРТ УКРАЇНИ

---

## МЕТРОЛОГІЯ

### ЕЛЕКТРОДИ ІОНОСЕЛЕКТИВНІ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ АКТИВНОСТІ ІОНІВ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ

#### Методика повірки

#### METROLOGY

#### ION-SELECTIVE ELECTRODES FOR DETERMINATION OF ION ACTIVITY IN WATER SOLUTIONS

#### Verification procedure

---

Чинний від \_\_\_\_\_

## 1 СФЕРА ЗАСТОСУВАННЯ

**1.1** Цей стандарт поширюється на електроди іоноселективні для визначення активності (концентрації) іонів у водних розчинах (далі – електроди) та встановлює методику їх повірки.

**1.2** Цей стандарт застосовують для проведення періодичної повірки, а також можуть застосовувати для проведення позачергової, інспекційної та експертної повірки відповідно до вимог [2].

**1.3** Стандарт призначено для застосування науковими метрологічними центрами, метрологічними центрами та повірочними лабораторіями, які відповідно до [1] здійснюють повірку законодавчо регульованих засобів виміральної техніки.

**1.4** Під час повірки електродів необхідно додатково керуватись експлуатаційними документами на електроди та засоби повірки, зазначені в розділі 6 цього стандарту.

**1.5** Міжповірочний інтервал електродів – 1 рік відповідно до [5].

**1.6** Повірка електродів, які не застосовують у сфері законодавчо регульованої метрології, може здійснюватися згідно із цим стандартом на добровільних засадах.

**1.7** Вимоги щодо безпечності повірки електродів викладено в розділі 9 цього стандарту.

## **2 НОРМАТИВНІ ПОСИЛАННЯ**

У цьому стандарті наведено посилання на такі національні стандарти:

ДСТУ 7230:2011 Метрологія. Секундоміри механічні. Методика повірки (калібрування)

ДСТУ 7239:2011 ССБП. Засоби індивідуального захисту. Загальні вимоги та класифікація

ДСТУ Б А.3.2-12:2009 ССБП. Системи вентиляційні. Загальні вимоги

ДСТУ EN 45501:2016 Метрологічні аспекти неавтоматичних зважувальних приладів (EN 45501:2015, IDT)

ДСТУ ISO 1042:2005 Посуд лабораторний скляний. Колби мірні з однією позначкою (ISO 1042:1998, IDT)

ДСТУ ISO 3696:2003 Вода для застосування в лабораторіях. Вимоги та методи перевіряння (ISO 3696:1987, IDT)

ДСТУ ISO 80000-9:2016 Величини та одиниці. Частина 9. Фізична хімія і молекулярна фізика (ISO 80000-9: 2009). Набуває чинності 01.01.2018 р.(Наказ УкрНДНЦ 2016-12-27 № 439)

ДСТУ-Н ISO Guide 31:2008 Метрологія. Стандартні зразки. Зміст сертифікатів і етикеток (ISO Guide 31:2000, IDT)

ДСТУ-Н ISO/IEC Guide 35:2006 Атестація стандартних зразків. Загальні та статистичні принципи (ISO Guide 35:1989, IDT)

ДСТУ OIML D 8:2008 Метрологія. Еталони. Вибір, визнання, застосування, зберігання та документація (OIML D 8:2004, IDT)

ДСТУ OIML D 23:2008 Метрологія. Принципи метрологічного контролю обладнання для повірки (OIML D 23:1993, IDT)

**Примітка 1.** Чинність стандартів, на які є посилання в цьому стандарті, перевіряють згідно з офіційними виданнями національного органу стандартизації – каталогом національних нормативних документів і щомісячними інформаційними покажчиками національних стандартів.

Якщо стандарт, на який є посилання, замінено новим або до нього внесено зміни, треба застосовувати новий стандарт, охоплюючи всі внесені зміни до нього

### **3 ТЕРМІНИ ТА ВИЗНАЧЕННЯ ПОНЯТЬ**

У цьому стандарті використано терміни, наведені у Законі України [1].

Нижче подано терміни, додатково вжиті у цьому стандарті, та визначення позначених ними понять.

#### **3.1 електрод іоноселективний**

Електрохімічний датчик, потенціал якого залежить від активності певного виду іонів в розчині. Залежність потенціалу від показника активності даного іона ( $p_x$ ) в розчині має лінійний характер.

### **3.2 електрод іоноселективний комбінований**

Комбінованими називаються електроди, які об'єднують в одному корпусі вимірювальний електрод і електрод порівняння

### **3.3 електрод порівняння**

Електрод, який служить для створення опорного потенціалу при проведенні потенціометричних вимірювань

### **3.4 потенціал іоноселективного електрода**

Електрорушійна сила електрохімічної комірки, що складається з іоноселективного електрода і електрода порівняння в розчині, з певною концентрацією вимірюваних іонів

### **3.5 електродна характеристика**

Залежність (в табличному і графічному видах) потенціалу іоноселективного електроду від зі знаком «мінус» логарифма активності іонів даного виду (показника активності  $p_x$ )

### **3.6 референтний матеріал (RM)**

Розчини, приготовані на основі сертифікованого референтного матеріалу (CRM) складу водних розчинів іонів методом поступового розбавлення, або методом поступового розбавлення CRM (наприклад, 0,1 М), приготованого за точною наважкою солі визначуваного іону у відповідності до встановлених правил, і які використовують під час перевірки іоноселективних електродів.

## **4 ПОЗНАКИ ТА СКОРОЧЕННЯ**

У цьому стандарті використовують наступні скорочення:

ЕД – експлуатаційні документи;

ЕРС – електрорушійна сила



ЗВТ – засоби вимірювальної техніки;

МХ – метрологічна характеристика;

CRM – сертифікований референтний матеріал

RM – референтний матеріал

0,1 М – нульодномолярний розчин;

3 М розчин – трьохмолярний розчин.

У цьому стандарті вжито позначення фізичних величин згідно з [3] та ДСТУ ISO 80000-9.

## 5 ОПЕРАЦІЇ ПОВІРКИ

**5.1** Під час проведення повірки електродів (далі – повірка) виконують операції, наведені в таблиці 1.

**Таблиця 1**

Ч.ч.	Найменування операції повірки	Номер пункту стандарту	Проведення операції під час періодичної (позачергової) повірки	Проведення операції під час періодичної (позачергової) повірки для комбінованих електродів
1	Зовнішній огляд	11.1	Так	Так
2	Перевірка працездатності	11.2	Так	Так
2.1	Перевірка функціонування	11.2.2	Так	Так
2.2	Перевірка електричного опору	11.2.3	Так	Ні

Кінець таблиці 1

1	2	3	4	5
3	Визначення метрологічних характеристик електродів	11.3	Так	Так
3.1	Перевірка потенціалу електрода	11.3.1	Так	Так
3.2	Перевірка крутизни електродної характеристики	11.3.2	Так	Так
3.3	Перевірка відхилення крутизни градууювальної характеристики від лінійності	11.3.3	Так	Так

**5.2** У випадку отримання негативних результатів будь-якої з операцій повірка припиняється, електрод визнається не придатним до застосування.

**Примітка 2.** У випадку проведення експертної повірки перелік операцій повірки може бути скорочений згідно з [2].

## 6 ЗАСОБИ ПОВІРКИ

**6.1** Перелік еталонів, засобів повірки та допоміжного обладнання, а також операції повірки (пункти цього стандарту), під час яких їх застосовано, зазначено в таблиці 2 та таблиці 3.

**Таблиця 2 – Еталони, необхідні для проведення повірки**

Пункт(и) стандарту	Назва еталона, стандартні зразки, метрологічні характеристики
11.2.3.3,б)	Електрод порівняння еталонний ЭСО-01, розширена невизначеність вимірювання $U$ дорівнює $\pm 0,5$ мВ за довірчої ймовірності $P = 0,95$
10.3, 10.5	CRM складу водних розчинів іонів в діапазоні атестованих значень молярної концентрації від $1 \times 10^{-4}$ моль/дм <sup>3</sup> до 3 моль/дм <sup>3</sup> , розширена відносна невизначеність $U_{\text{від}}$ атестованого значення не більше ніж 2 % за температури розчину $(25,0 \pm 0,5)$ °С, за довірчої ймовірності $P = 0,95$

**Таблиця 3 – Засоби повірки, допоміжне обладнання, необхідні для проведення повірки**

Пункт (и) стандарту	Засоби повірки, допоміжне обладнання, метрологічні або основні технічні характеристики
Розділ 8	Вимірювач параметрів атмосфери Атмосфера-1: <ul style="list-style-type: none"> <li>- діапазон вимірювання температури від 0 °С до 40 °С, границі допустимої абсолютної похибки <math>\pm 0,5</math> °С;</li> <li>- діапазон вимірювання відносної вологості повітря від 10 % до 90 %, границі допустимої абсолютної похибки <math>\pm 2</math> %;</li> <li>- діапазон вимірювання атмосферного тиску від 650 гПа до 1080 гПа, границі допустимої абсолютної похибки <math>\pm 1</math> гПа</li> </ul>
Додаток Б	Вага 1 класу точності, найбільша границя зважування 500 г згідно з ДСТУ EN 45501
11.2.3.2	Мегаомметр типу М 4100/3 згідно з [30]: з діапазоном вимірювання від 0 МОм до 100 МОм та вихідною напругою $(500 \pm 50)$ В
11.2.3.2	Контактний електрод: пластинчастий електрод з платини, виріб №317-2 згідно з [22] або проволока срібна згідно з [23], діаметром 0,5 мм, довжиною від 30 мм до 50 мм
11.2.2	Іономір – мілівольтметр згідно з [29]: будь-якого типу з ціною відліку не більше 0,1 мВ, границі допустимої абсолютної похибки під час вимірювання потенціалу $\pm 0,3$ мВ; вхідний опір - не менше ніж $10^{12}$ Ом
Додаток Б	Колби мірні згідно з ДСТУ ISO 1042

Кінець таблиці 3

1	2
11.3.1.1	Термометри ТЛ-4 згідно з [27]: діапазон вимірювання від 0 °С до 55 °С та від 50 °С до 105 °С, границі абсолютної похибки $\pm 0,1$ °С
11.3.1	Секундомір 3 класу точності згідно з ДСТУ 7230 максимальна відносна похибка – $\pm (0,17/T + 0,00075)$ %, $T$ – вимірний інтервал часу, у секундах
11.2.3.2, д)	Міри опору з номінальними значеннями опору: 4 МОм, 620 кОм; розширена відносна невизначеність $U_{\text{від}}$ номінального значення опору $\pm 5$ %, за довірчої ймовірності 0,95
10.7, розділ 11	Термостат будь-якого типу, що підтримує задане значення температури в інтервалі від 20 °С до 80 °С з допустимим абсолютним відхиленням від сталого заданого значення температури $\pm 0,5$ °С
Розділ 7	Реактиви кваліфікації «ч.д.а.» відповідно до ЕД на електрод ( $\text{KNO}_3$ , $\text{NH}_4\text{Cl}$ , $\text{NaF}$ , $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , $\text{MgO}$ , $\text{KBr}$ , $\text{AgNO}_3$ , $\text{Na}_2\text{S}$ ...тощо)
Додаток Б	Калій хлорид кваліфікації «ч.д.а.» (чистий для аналізу), згідно з [21]
11.2.3.2, б)	Скляна посудина згідно з [26], або полістиролова посудина, згідно з [25], посудина ємністю 200 см <sup>3</sup>
Додаток В	Штатив лабораторний хімічний
Додаток В	Ключ проточний електролітичний
Додаток В	Перемикач
Додаток Б	Вода дистильована, згідно з ДСТУ ISO 3696
Розділ 11	Папір фільтрувальний лабораторний згідно з [24]

Дозволяється застосування інших еталонів та засобів повірки, що забезпечують повірку з необхідною точністю.

**Примітка 3.** Співвідношення між розширеною невизначеністю вимірювань за довірчої ймовірності 0,95, що забезпечує еталон (CRM), та максимально допустимою похибкою електрода, що підлягає повірці, становить не менше ніж 1:3.

**Примітка 4.** Засоби повірки повинні мати чинні свідоцтва про повірку або сертифікати/свідоцтва про калібрування.

**Примітка 5.** CRM повинні мати встановлені значення властивостей з відповідними невизначеностями результатів вимірювань та простежуваністю відповідно до ДСТУ-Н ISO Guide 35, супроводжуючи їх документами відповідно до ДСТУ-Н ISO Guide 31, з чинними строками застосування.

**Примітка 6.** Метрологічні та технічні характеристики допоміжного обладнання, необхідного для проведення повірки, повинні бути документально засвідчені. Вимоги до допоміжного обладнання встановлено в ДСТУ OIML D 23.

## **7 ВИМОГИ ДО КВАЛІФІКАЦІЇ ПЕРСОНАЛУ**

**7.1** Персонал, відповідальний за виконання робіт з повірки електродів, повинен відповідати вимогам [4].

**7.2** Персонал, відповідальний за виконання робіт з повірки електродів, повинен вивчити порядок роботи з електродами, ЕД на електроди, і ЕД на засоби повірки та правила техніки безпеки на робочому місці.

## **8 УМОВИ ПРОВЕДЕННЯ ПОВІРКИ**

Повірку проводять за таких умов:

- температура навколишнього повітря – від  $(15,0 \pm 0,5) \text{ }^\circ\text{C}$  до  $(25,0 \pm 0,5) \text{ }^\circ\text{C}$ ;
- відносна вологість повітря – від 30 % до 80 %;
- атмосферний тиск – від 86 кПа до 104 кПа;
- температура CRM (RM), що підтримується термостатом під час повірки  $(25 \pm 0,5) \text{ }^\circ\text{C}$  або  $(20 \pm 0,5) \text{ }^\circ\text{C}$ ;

- вміст агресивних і токсичних компонентів у повітрі робочої зони
- в межах санітарних норм.

Умови проведення повірки документують у протоколі повірки, форму якого наведено у додатку А цього стандарту.

## **9 ВИМОГИ ЩОДО БЕЗПЕКИ**

**9.1** Під час проведення повірки необхідно дотримуватися вимог щодо безпеки умов праці, охорони навколишнього середовища, а також вказівок щодо техніки безпеки, наведених в ЕД на електроди та засоби повірки.

**9.2** Приміщення, в яких виконують повірку, повинні бути обладнані пожежною сигналізацією відповідно до [7] та забезпечені первинними засобами пожежогасіння згідно з [10] і [16].

**9.3** Обладнання у лабораторних приміщеннях повинно бути заземлене та захищене від статичної електрики згідно з вимогами [11], [17], [18], та [20].

**9.4** Приміщення, в яких виконують роботи з повірки, повинно бути обладнане припливно-витяжною або витяжною вентиляцією згідно з [9] та ДСТУ БА.3.2-12, водопровідною системою та каналізацією згідно [8].

**9.5** Концентрація шкідливих та небезпечних речовин у повітрі робочої зони згідно з [13] не повинна перевищувати гранично допустиму концентрацію.

Характеристики горючих та шкідливих речовин згідно з [14].

**9.6** Під час повірки треба використовувати засоби індивідуального захисту згідно з ДСТУ 7239 та дотримувати вимог [11] і [15].

**9.7** До повірки допускаються фахівці, які вивчили інструкцію з техніки безпеки на робочому місці, принципи дії електродів і пройшли інструктаж з охорони праці в установленому порядку.

**9.8** Процес проведення повірки належить до робіт з шкідливими умовами праці.

## **10 ПІДГОТОВКА ДО ПРОВЕДЕННЯ ПОВІРКИ**

**10.1** Перед проведенням повірки необхідно:

– пересвідчитись у наявності метрологічного маркування за результатами оцінки відповідності для тих електродів, що введені в обіг після набуття чинності технічного регламенту [6] або свідоцтва про попередню повірку, відбитка повірочного тавра тощо;

– перевірити наявність ЕД, що містять основні дані, необхідні для повірки електрода;

– за потреби перевірити наявність документів, що підтверджують результати калібрування CRM та повірки чи калібрування допоміжних засобів повірки.

**10.2** Електроди та засоби повірки витримати в приміщенні, в якому проводиться повірка, до вирівнювання їх температури з температурою приміщення, але не менше ніж 2 години.

**10.3** Проводять підготовку CRM та допоміжного обладнання відповідно до їх ЕД.

**10.4** Проводять підготовку електродів до роботи згідно з ЕД.

**10.5** Вибирають CRM або готують проби RM, за методикою, наведеною у ЕД на електрод, з вказаних в ЕД реактивів кваліфікації не нижче ніж «ч.д.а.» так, щоби концентрація іонів (рх) у підготовлених CRM (RM), відповідала початку, середині і кінцю лінійного інтервалу електродної характеристики

**10.6** Готують насичений розчин калію хлориду (№1) та 3 М розчин калію хлориду (№ 2) за методикою відповідно до додатка Б цього стандарту.

Об'єм підготовлених за 10.5 проб CRM (RM), та розчинів калію хлориду має бути достатнім для проведення усіх вимірювань під час повірки.

**10.7** Збирають схему для перевірки метрологічних характеристик електродів відповідно до додатка В цього стандарту, з застосуванням штативів.

**10.7** Вмикають термостат і виводять його в робочий режим за температури  $(25 \pm 0,5) ^\circ\text{C}$  або  $(25,0 \pm 0,5) ^\circ\text{C}$  (відповідно до ЕД на електрод).

## **11 ПРОВЕДЕННЯ ПОВІРКИ**

### **11.1 Зовнішній огляд**

**11.1.1** Зовнішній огляд проводять візуально.

**11.1.2** Результати вважаються задовільними, якщо під час зовнішнього огляду встановлено:



– відсутність зовнішніх пошкоджень, які заважають нормальному функціонуванню електродів, або призводять до порушень вимог безпеки праці, виробничої санітарії і охорони навколишнього середовища;

– наявність чіткого зображення написів на корпусі електроду.

**11.1.3** Результати зовнішнього огляду документують в протоколі повірки, форму якого наведено у додатку А цього стандарту.

## **11.2 Перевірка працездатності**

**11.2.1** Перед проведенням повірки необхідно перевірити заземлення для всіх засобів повірки згідно з ЕД на них.

### **11.2.2** Перевірка функціонування

**11.2.2.1** Перевірку функціонування здійснюють для електродів у комплекті із іономіром-мілівольтметром (див. таблицю 3)

**11.2.2.2** Підключають електрод та електрод порівняння, якщо електрод не комбінований, до іономіра-мілівольтметра, занурюють їх в склянку з будь-яким CRM (RM), та спостерігають за ідентифікацією цього CRM (RM), за показами іономіра-мілівольтметра.

Результати операції повірки вважають позитивними, якщо іономір-мілівольтметр ідентифікує CRM (RM) та його покази дають підставу для наступної перевірки характеристик електродів.

### **11.2.3** Перевірка електричного опору

**11.2.3.1** *Перевірка електричного опору вбудованих електродів порівняння для комбінованих електродів*

**11.2.3.2** Електричний опір вбудованих електродів порівняння визначають методом прямих вимірювань таким чином:

прДСТУ\_\_\_\_: 20\_\_

– з'єднують одну клему мегаомметра з клемою вбудованого електрода, другу – з контактним електродом (відрізком срібної проволочки).

Занурюють електрод, що повіряють, та контактний електрод у стакан з розчином калію хлориду № 2 (див. рис. В.2) Стакан встановлюють у термостат і термостатують за температури  $(20,0 \pm 0,5) ^\circ\text{C}$  або  $(25,0 \pm 0,5) ^\circ\text{C}$  (відповідно до ЕД на електрод) не менше ніж 30 хвилин.

Вимірюють опір мегаомметром, двічі змінюючи полярність. За результат приймають середнє арифметичне двох вимірювань.

Результати вимірювань  $R_{\text{ел}}$  документують у протоколі повірки, форму якого наведено у додатку А цього стандарту.

Результати операції повірки вважають позитивними, якщо електричний опір відповідає значенню, нормованому у ЕД на електрод.

### **11.2.3.3** *Перевірка електричного опору електродів (за винятком комбінованих)*

Перевірку електричного опору електродів проводять за схемою установки згідно з рисунком В.1 додатку В таким чином:

а) термостатують протягом 30 хвилин комірку (стакан) (2) з CRM (RM), концентрація іонів якого для відповідної температури зазначена в ЕД;

б) занурюють електрод, що повіряють (1), в комірку (2), а еталонний електрод порівняння (4) в посудину (5) з розчином № 1;

в) вимірюють потенціал  $E_1$ , у мілівольтах, іоноселективних електродів відносно електрода порівняння у підготовлених CRM (RM);

г) за допомогою перемикача (11) підключають калібрований резистор  $R_k$  (10) (на строк не більше 5 с) між електродом, що

повіряють, і електродом порівняння, що дорівнює  $(10,0 \pm 0,5)$  МОм – для електродів з паспортним значенням опору  $R \geq 10$  МОм, або  $(620 \pm 30)$  кОм – для електродів з паспортним значенням опору  $R < 10$  МОм;

д) вимірюють потенціал  $E_2$ , у мілівольтах, електрода, з підключеним каліброваним опором;

е) електричний опір електрода  $R_{ел}$ , у мегаомах, обчислюють за формулою:

$$R_{\ddot{a}\ddot{e}} = R_k \left( \frac{E_1}{E_2} - 1 \right). \quad (1)$$

Результати вимірювань та розрахунків документують у протоколі повірки.

Результати операції повірки вважають позитивними, якщо електричний опір  $R_{ел}$  відповідає значенню, нормованому у ЕД на електроди.

**Примітка 7.** Порядок перевірки працездатності може бути скорегований відповідно до ЕД на конкретний електрод.

### **11.3 Визначення метрологічних характеристик електродів**

#### **11.3.1 Перевірка потенціалу електрода**

**11.3.1.1 Перевірку** потенціалу іоноселективних електродів проводять за схемою установки, згідно з рисунком В.1 при відключеному резисторі (10) або з рисунком В.2 додатка В цього стандарта таким чином:

а) термостатують протягом 30 хвилин комірку (2), заповнену одним з CRM (RM), підготовлених згідно з 10.5 за температури, яка вказана в ЕД на електроди;

б) перед проведенням вимірювання електроди промивають розчином, у якому будуть проводити визначення потенціалу, та промокають фільтрувальним папером. Проводять не менше трьох вимірювань потенціалу електрода  $E_i$  у CRM (RM) через рівні проміжки часу (наприклад, 15 с).

**11.3.1.2** Результати вимірювання потенціалу  $E_i$  документують у протоколі повірки, форму якого наведено у додатку А цього стандарту.

**11.3.2** *Перевірка крутизни електродної характеристики*

**11.3.2.1** Визначення електродної характеристики іоноселективних електродів та її крутизни проводять з використанням CRM (RM) згідно з 10.5 та відповідно до рисунків В.1 або В.2 додатка В цього стандарту таким чином:

а) термостатують протягом 30 хв комірку (2) з одним з CRM (RM) за температури, вказаній в НД;

б) проводять не менше двох разів вимірювання потенціалу електрода  $E_{1j}$  і  $E_{2j}$  у кожному з  $J$  ( $J = 1, 2, 3$ ) CRM (RM) з концентрацією іонів, що відповідає початку, середині і кінцю електродної характеристики.

**Примітка 8.** Визначення потенціалу починають з CRM (RM) з найменшою концентрацією, потім переходять до більш концентрованих розчинів. Перед проведенням вимірів електрод промивають тим розчином, в якому проводять визначення.

Для запобігання пошкодження мембрани електрод не повинен торкатись дна комірки. Рекомендується використовувати штатив для електродів.

в) після зняття показів значень потенціалів у кожному CRM (RM) електроди промивають дистильованою водою і промокають фільтрувальним папером, після чого переходять до вимірювань з наступним CRM (RM).

**11.3.2.3** Результати вимірювань потенціалів  $E_{ij}$  за відповідних концентрацій та значення відповідних їм  $px_j$  документують у протоколі повірки.

**11.3.3** *Перевірка відхилення електродної характеристики від лінійності*

Для перевірки відхилення градуовальної характеристики від лінійності використовують результати, отримані за 11.3.2.1.

## 12 ОБРОБКА РЕЗУЛЬТАТІВ ВИМІРЮВАННЯ

**12.1** За результатами вимірювань, отриманих за 11.3.1.1 обчислюють значення потенціалу електрода  $\bar{E}$ , у мілівольтах, за формулою:

$$\bar{E} = \frac{\sum_{i=1}^3 E_i}{3}, \quad (2)$$

**12.2** Абсолютну похибку потенціалу електродів  $\Delta_E$ , у мілівольтах, обчислюють за формулою:

$$\Delta_E = \bar{E} - E_{II}, \quad (3)$$

де  $E_{II}$  – значення потенціалу електродів, що повіряють, відповідно до ЕД на електроди, мВ.

Результати визначення потенціалу електродів вважають позитивними, якщо отримані значення абсолютної похибки потенціалу

(за модулем) не перевищують максимально допустимі значення, встановлені під час оцінки відповідності за технічним регламентом [6], або національними стандартами, що надають презумпцію відповідності технічному регламенту [6].

**Примітка 9.** Для електродів, введених в обіг до набуття чинності [6], результати повірки вважають позитивними, якщо отримані значення абсолютної похибки потенціалу електродів (за модулем), не перевищують максимально допустимі значення встановлені під час затвердження типу, або за результатами метрологічної атестації комбінованих електродів.

**12.3** Результати розрахунків повинні бути задокументовані у протоколі повірки, форму якого наведено у додатку А цього стандарту.

**12.4** За результатами вимірювань, отриманих за 11.3.2.1 визначають електродну характеристику  $E(px)$  шляхом обчислення, за виміряними точками, методом найменших квадратів, регресійної прямої.

**Примітка 10.** Електродна характеристика, у координатах:  $E$  — потенціал електрода,  $px$  — активність іонів елемента у CRM (RM) з відповідною концентрацією  $C_x$  ( $px = - \lg C_x$ ), має вид регресійної прямої, яку описують рівнянням:  $E = a px + b$ . Порядок обчислення коефіцієнтів  $a$  и  $b$  наведено у додатку Г.

**12.5** Значення крутизни електродної характеристики  $S$ , в мілівольтах на одиницю значення  $px$ , обчислюють за формулою:

$$S = \frac{E_2 - E_1}{px_2 - px_1}, \quad (4)$$

де  $E_1, E_2$  — значення потенціалів електрода, які використано для побудови градувальної характеристики, у мілівольтах, та відповідні їм значення  $px_1, px_2$ , для яких виконується умова —  $(px_2 - px_1) \geq 1$ .

**12.6** Абсолютну похибку значення крутизни електродної характеристики електродів  $\Delta_S$ , у мілівольтах на одиницю значення рх, обчислюють за формулою:

$$\Delta_S = S - S_{II}, \quad (5)$$

де  $S_{II}$  – паспортне значення крутизни електродної характеристики електродів, наведене в ЕД на електроди, мВ/рх.

Результати визначення крутизни електродної характеристики електродів вважають позитивними, якщо отримані значення абсолютної похибки крутизни електродної характеристики електродів (за модулем) не перевищують максимально допустимі значення, встановлені під час оцінки відповідності за технічним регламентом [6] або національними стандартами, що надають презумпцію відповідності технічному регламенту [6].

**Примітка 11.** Для електродів, введених в обіг до набуття чинності [6], результати перевірки вважають позитивними, якщо отримані значення абсолютної похибки (за модулем) крутизни електродної характеристики електродів не перевищують максимально допустимі значення встановлені під час затвердження типу, або за результатами метрологічної атестації електродів.

**12.7** Результати розрахунків повинні бути задокументовані у протоколі перевірки.

**12.8** Відхилення електродної характеристики від лінійності  $\Delta_j$ , у мілівольтах, обчислюють за формулою :

$$\Delta_j = E_j - E_{pj}, \quad (6)$$

прДСТУ\_\_\_\_: 20\_\_

де  $E_j$  – значення потенціалу електрода, що вимірюють в даному  $J$ -му, розчині мВ;

$E_{pj}$  – відповідний потенціал на регресійній прямій, мВ.

Результати визначення відхилення електродної характеристики від лінійності у всіх  $J$  точках діапазону вважають позитивними, якщо отримані відхилення (за модулем) не перевищують максимально допустимі значення, встановлені під час оцінки відповідності за технічним регламентом [6] або національними стандартами, що надають презумпцію відповідності технічному регламенту [6].

**Примітка 12.** Для електродів, введених в обіг до набуття чинності [6], результати перевірки вважають позитивними, якщо отримані значення відхилення електродної характеристики від лінійності (за модулем), не перевищують максимально допустимі значення встановлені під час затвердження типу, або за результатами метрологічної атестації електродів.

**12.9** Результати розрахунків повинні бути задокументовані у протоколі перевірки.

## 13 ОФОРМЛЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ПОВІРКИ

**13.1** Результати перевірки електродів вважають позитивними, якщо їх метрологічні і технічні характеристики відповідають вимогам, встановленим під час оцінки відповідності за технічним регламентом [6] або національними стандартами, що надають презумпцію відповідності технічному регламенту [6].

**Примітка 13.** Для електродів, введених в обіг до набуття чинності [6], результати перевірки вважають позитивними, якщо їх МХ не перевищують границі



допустимих значень, які встановлені під час затвердження типу, або за результатами метрологічної атестації електродів.

**13.2** Позитивні результати повірки електрода засвідчують оформленням свідоцтва про повірку електродів за формою згідно з додатком 2 до [2].

**13.3** У разі негативних результатів анулюють свідоцтво про повірку та оформлюють довідку про непридатність електрода за формою згідно з додатком 4 до [2].

**13.4** Копії свідоцтв про повірку або довідок про непридатність зберігають відповідно до [2].

**13.5** За результатами експертної повірки персонал, що проводив повірку, складає висновок у довільній формі, який затверджує керівник організації виконавця.

У висновку зазначаються результати повірки електрода в обсязі, визначеному в заяві на проведення експертної повірки.

**13.6** За результатами інспекційної повірки складають довідку згідно з додатком 5 до [2], яку підписує персонал, що проводив повірку, та керівник організації виконавця.

прДСТУ \_\_\_\_ : 20\_\_

**ДОДАТОК А**  
(обов'язковий)  
**ФОРМА ПРОТОКОЛУ ПОВІРКИ**

<i>Підприємство, яке проводить повірку</i>	<b>ПРОТОКОЛ ПОВІРКИ №</b> від " " _____ 20__ р.	<i>Робоче місце</i>
<i>Адреса</i>		
<i>(Відділ, лабораторія)</i>		Сторінки 1/1

**Загальні відомості про електрод**

Назва ЗВТ	Електрод		
Тип ЗВТ		Зав. №	
Виробник			
Належить			

Повірка проводиться відповідно до	ДСТУ ____ : 20__
Еталони, що застосовувались під час повірки, сертифікат	1) _____ 2) _____ 3) _____

**Умови повірки**

$T, ^\circ\text{C}$		$\varphi, \%$		$P, \text{кПа}$	
---------------------	--	---------------	--	-----------------	--

**Результати повірки**

1 Зовнішній огляд	2 Опробування	3 Визначення потенціалу	СЗ (рХ)	$E_1=$	$E_2=$	$E_3=$	Висновок про підтвердження нормованих значень
				$E_{cp}=$			
Відповідність вимогам безпеки			<i>відповідає/не відповідає</i>				

**4 Визначення крутизни та відхилення від лінійності градууювальної характеристики електроду**

$S_p, \text{мВ/рХ}$	$\Delta_p, \text{мВ}$	Вимірне значення потенціалу у АСЗ з відповідним рХ						S	$\Delta_i$		Висновок про підтвердження нормованих значень
		$E_{11}$	$\rho_{X1}$	$E_{21}$	$\rho_{X2}$	$E_{31}$	$\rho_{X3}$		$E_j$	$E_{pj}$	
		$E_{12}$		$E_{22}$		$E_{32}$					
		$E_{13}$		$E_{2j}$	3	$E_{33}$					

**5 Визначення електричного опору електродів**

СЗ (рХ)	$R_k$	$R_{ep}$	Висновок про підтвердження нормованих значень
	$E_1=$	$E_2=$	

**Висновок за результатами повірки**

Визнається придатним / непридатним та допускається / не допускається до застосування відповідно до експлуатаційної документації

Особа, яка виконала повірку \_\_\_\_\_

Підпис

П.І.Б.

**ДОДАТОК Б**  
(обов'язковий)

**МЕТОДИКА ПРИГОТУВАННЯ РОЗЧИНІВ КАЛІЮ ХЛОРИДУ**

**Б.1** Приготування насиченого розчину калія хлориду (№1) проводять таким чином.

**Б.1.1** У мірну колбу місткістю 500 см<sup>3</sup> переносять наважку калію хлориду (156,5 ± 0,5) г, вливають дистильовану воду на 2/3 об'єму, ретельно перемішують впродовж 30 хвилин, доводять дистильованою водою до мітки, що зазначена на колбі, і знову перемішують.

**Б.1.2** Термостатують колбу за температури (20,0 ± 0,5) °С впродовж 30 хвилин.

Розчин готовий до використання.

**Б.2** Приготування 3 М розчину калія хлориду (№ 2)

**Б.2.1** У мірну колбу місткістю 500 см<sup>3</sup> переносять наважку калія хлориду (111,8 ± 0,5) г, вливають дистильовану воду на 2/3 об'єму, ретельно перемішують впродовж 30 хвилин, доводять дистильованою водою до мітки, що зазначена на колбі, і знову перемішують.

**Б.2.2** Термостатують колбу за температури (20,5 ± 0,5) °С впродовж 30 хвилин.

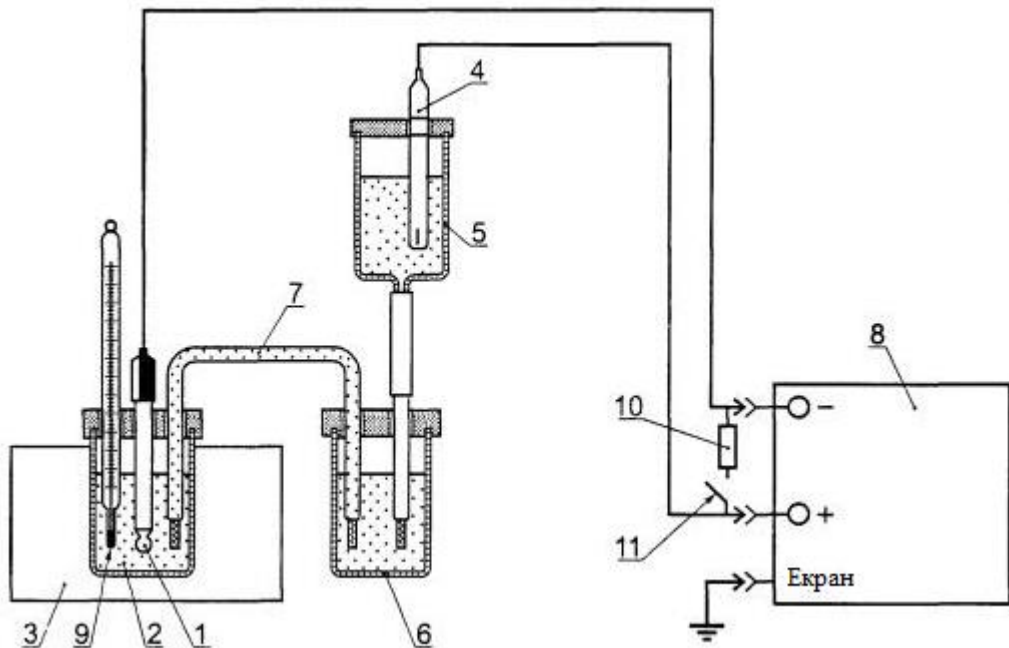
Розчин готовий до використання.

**Б.3** Приготовані розчини придатні до застосування протягом шести місяців з часу приготування за умов зберігання за кімнатною температурою у темному місці у герметично закритому скляному посуді.

## ДОДАТОК В

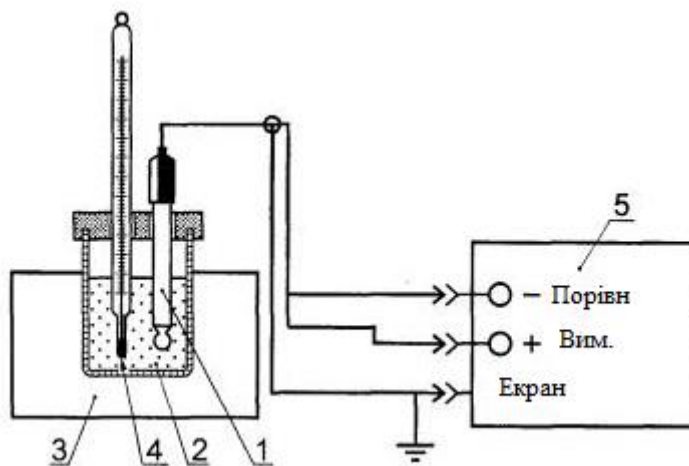
(обов'язковий)

### СХЕМИ УСТАНОВОК ДЛЯ ПОВІРКИ ЕЛЕКТРОДІВ



**Рисунок В.1** Схема установки для перевірки іоноселективних електродів (за винятком комбінованих)

1 - електрод, який піддають повірці; 2 – термостатуюча комірка (стакан) з АСЗ, 3 - термостат; 4 - електрод порівняння хлорсрібний насичений еталонний; 5 - посудина для електрода порівняння з розчином хлориду калію № 2; 6 – посудина з насиченим розчином хлориду калію №1; 7 - електролітичний ключ; 8 - іонімір - мілівольтметр; 9 – термометр; 10 – резистор з відомим електричним опором; 11– перемикач.



**Рисунок В.2** Схема установки для перевірки комбінованих іоноселективних електродів

1– електрод, який піддають повірці; 2– термостатуюча комірка (стакан) з АСЗ; 3 – термостат; 4 термометр; 5 – рН-метр – мілівольтметр

Додаток Г  
(обов'язковий)

**АЛГОРИТМ ОБЧИСЛЕННЯ КОЕФІЦІЄНТІВ РЕГРЕСІЙНОЇ  
ПРЯМОЇ ЕЛЕКТРОДНОЇ ХАРАКТЕРИСТИКИ**

**1.Г** На практиці функціональну залежність для регресійної прямої лінійної частини електродної характеристики знаходять з використанням програмного забезпечення не менше ніж за трьома , групами значень, рівномірно розподілених впродовж діапазону електродної характеристики:  $E_1, px_1; E_2, px_2; E_3, px_3;$

**2.Г** *Алгоритм математичної оцінки функціональної залежності регресійної прямої електродної характеристики.*

Для лінійної частини електродної характеристики функціональна залежність має вид:

$$E = a \cdot px + b, \quad (1)$$

де  $E$  — потенціал електроду, мВ;

$px$  — показник активності іонів елементу у аналізуємому розчині;

$a$  - нахил одержуваної лінії;

$b$  - точка перетину прямої з віссю ординат.

Коефіцієнти  $a$  і  $b$  обчислюють методом найменших квадратів за формулами:

$$a = \frac{S_{CE}}{S_{Cpx}}, \quad b = \bar{E} - a \cdot px, \quad (2)$$

$$\text{де } S_{CE} = \sum_{i=1}^n (pX_i - p\bar{X}) \cdot (E_i - \bar{E}),$$

$$S_{CpX} = \sum_{i=1}^n (pX_i - p\bar{X})^2,$$

де  $pX_i$  — показник активності іонів елемента у  $i$ -му аналізуемому розчині;

$n$  — кількість точок, на яких побудовано електродну характеристику;

$p\bar{X}$  — середнє значення показника активності іонів елемента;

$E_i$  — потенціал електроду в точці  $i$ ;

$\bar{E}$  — середнє значення потенціалу електроду.

Лінійність електродної характеристики перевіряють шляхом обчислення коефіцієнта кореляції. Отримане значення цього коефіцієнта повинно бути не менше ніж 0,95.

Коефіцієнт кореляції  $r_{кор}$  обчислюють за формулою:

$$r_{кор} = \frac{S_{CE}}{\sqrt{(S_{CpX} \cdot S_{II})}}, \quad (3)$$

$$\text{де } S_{II} = \sum_{i=1}^n (E_i - \bar{E})^2.$$

ДОДАТОК Д  
(довідковий)  
**БІБЛІОГРАФІЯ**

1 Закон України від 05.06.2014 № 1314-VII «Про метрологію та метрологічну діяльність»

2 Порядок проведення повірки законодавчо регульованих засобів вимірювальної техніки, що перебувають в експлуатації, та оформлення її результатів, затверджено наказом Міністерства економічного розвитку і торгівлі України від 08 лютого 2016 року N 193, зареєстрованим у Міністерстві юстиції України 24 лютого 2016 року за N 278/28408

3 Про затвердження визначень основних одиниць SI, назв та визначень похідних одиниць SI, десяткових кратних і частинних від одиниць SI, дозволених позасистемних одиниць, а також їх позначень та Правил застосування одиниць вимірювання і написання назв та позначень одиниць вимірювання і символів величин. затверджено наказом Міністерства економічного розвитку і торгівлі України від 04 серпня 2015 року N 914, зареєстрованим у Міністерстві юстиції України 25 серпня 2015 року за N 1022/27467

4 Критерії, яким повинні відповідати наукові метрологічні центри, державні підприємства, які належать до сфери управління Міністерства економічного розвитку і торгівлі України та провадять метрологічну діяльність, та повірочні лабораторії, які уповноважуються або уповноважені на проведення повірки законодавчо регульованих засобів вимірювальної техніки, що перебувають в експлуатації, затверджено наказом Міністерства економічного розвитку і торгівлі

України 23.09.2015 № 1192, зареєстрованим в Міністерстві юстиції України 7 жовтня 2015 р. за № 1213/27658

5 Міжповірочні інтервали законодавчо регульованих засобів вимірювальної техніки, що перебувають в експлуатації, за категоріями, затверджено наказом Міністерства економічного розвитку і торгівлі України 13.10.2016 № 1747, зареєстровано в Міністерстві юстиції України 01 листопада 2016 р. за № 1417/29547

6 Технічний регламент законодавчо регульованих засобів вимірювальної техніки, затверджений постановою Кабінету Міністрів України від 13 січня 2016 р. № 94

7 ДБН В.2.5-56-2014 Системи протипожежного захисту

8 ДБН В.2.5-64:2012 Внутрішній водопровід та каналізація

9 ДБН В.2.5-67:2013 Опалення, вентиляція та кондиціонування

10 НАПБ А.01.001-2014 Правила пожежної безпеки в Україні, затверджено наказом Міністерства внутрішніх справ України від 30.12.2014 № 1417, зареєстровано в Міністерстві юстиції України 05.03.2015 за № 252/26697

11 НПАОП 40.1-1.01-97 Правила безпечної експлуатації електроустановок

12 НПАОП 73.1-1.11-12 Правила охорони праці під час роботи в хімічних лабораторіях

13 ГОСТ 12.1.005-88 (2001) Система стандартів безпеки праці. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны

14 ГОСТ 12.1.007-76 Система стандартів безпеки праці. Вредные вещества. Классификация. Общие требования безопасности

15 ГОСТ 12.2.007.0-75 Система стандартів безпеки праці. Изделия электротехнические. Общие требования безопасности.



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

17 ГОСТ 12.1.018-93 Система стандартов безопасности труда.  
Пожаровзрывобезопасность статического электричества. Общие  
требования

18 ГОСТ 12.1.030-81 Система стандартов безопасности труда.  
Электробезопасность. Защитное заземление. Зануление

19 ГОСТ 12.4.026-76 Система стандартов безопасности труда.  
Цвета сигнальные и знаки безопасности

20 ГОСТ 12.4.124-83 Система стандартов безопасности труда.  
Средства защиты от статического электричества. Общие технические  
требования

21 ГОСТ 4234-77 Реактивы. Калий хлористый. Технические  
условия

22 ГОСТ 6563 -75 Изделия технические из благородных  
металлов и сплавов. Технические условия

23 ГОСТ 7222-75 Проволока из золота, серебра и их сплавов.  
Технические условия

24 ГОСТ 12026 -76 Бумага фильтровальная лабораторная.  
Технические условия

25 ГОСТ 17675 -87, Трубки электроизоляционные гибкие. Общие  
технические условия

26 ГОСТ 25336-82 Посуда и оборудование лабораторные  
стеклянные. Типы, основные параметры и размеры

27 ГОСТ 27544 -87 Термометры жидкостные стеклянные. Общие  
технические условия

28 ГОСТ 27987-88 Анализаторы жидкости потенциометрические.  
Общие технические условия

прДСТУ\_\_\_\_: 20\_\_

---

Код УКНД 17.020

**Ключові слова:** методика повірки, електрод іоноселективний, потенціал іоноселективного електрода, комбінований електрод, вбудований електрод, електродна характеристика.

---