



Пр ДСТУ _____:20__

НАЦІОНАЛЬНИЙ СТАНДАРТ УКРАЇНИ

ДСТУ _____:20__

Метрологія

**ЕЛЕКТРОДИ СКЛЯНІ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ
АКТИВНОСТІ ІОНІВ ВОДНЮ**

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	10
8 Умови проведення повірки	10
9 Вимоги щодо безпеки	11
10 Підготовка до проведення повірки	12
11 Проведення повірки	13
12 Обробка результатів вимірювання	18
13 Оформлення результатів повірки	21
Додаток А (обов'язковий) Форма протоколу повірки.....	23
Додаток Б (обов'язковий) Методика приготування розчинів калію хлориду	24
Додаток В (обов'язковий) Схема установки для повірки електродів.....	25
Додаток Д (довідковий) Бібліографія.....	26

ВСТУП

Цей стандарт застосовують для повірки законодавчо регульованих засобів виміральної техніки – електродів скляних для визначення активності іонів водню, що перебувають в експлуатації.

Електроди скляні призначені для перетворення активності іонів водню (рН) у водних розчинах у значення електрорушійної сили.

Електрод є невідновлювальним однофункціональним виробом.

У цьому стандарті для повірки електродів скляних для визначення активності іонів водню застосовують метод прямих вимірювань значень електрорушійної сили у сертифікованих референтних матеріалах рН.

НАЦІОНАЛЬНИЙ СТАНДАРТ УКРАЇНИ

МЕТРОЛОГІЯ

ЕЛЕКТРОДИ СКЛЯНІ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ АКТИВНОСТІ ІОНІВ ВОДНЮ

Методика повірки

METROLOGY

GLASS ELECTRODES FOR DETERMINATION

HYDROGEN ION ACTIVITY

Verification procedure

Чинний від _____

1 СФЕРА ЗАСТОСУВАННЯ

1.1 Цей стандарт поширюється на електроди скляні для визначення рН 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 безпеки 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 в Законі України [1].

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

3.1 електрод скляний

Пристрій, що являє собою електрохімічний перетворювач активності іонів водню у електричний потенціал

3.2 електрод 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 стандартний потенціал скляного електрода

Потенціал електрода щодо нормального водневого електрода в розчині зі значенням рН, що дорівнює нулю при температурі 20 °С

3.5 нормальний водневий електрод

Водневий електрод, приелектродний розчин якого має активність іонів водню, що дорівнює одиниці, а тиск водню дорівнює нормальному атмосферному тиску

3.6 ізопотенціальна точка

Концентрація рН іонів, при якій потенціал електрода не залежить від температури

3.7 координати ізопотенціальної точки електродної системи

Координати точки перетину ізотерм водневої характеристики скляного електрода

3.5 воднева характеристика скляного електрода

Ізотерма залежності потенціалу від значення рН розчину.

4 ПОЗНАКИ ТА СКОРОЧЕННЯ

У цьому стандарті використовують наступні скорочення:

ЕД – експлуатаційні документи;

ЗВТ – засоби вимірювальної техніки;

МХ – метрологічна характеристика;

Ч.д.а. – чистий для аналізу;

CRM – сертифікований референтний матеріал

J – позначка кількості CRM;

j – позначка, яку використовують в якості підрядкового індексу, як ідентифікатор конкретного CRM:

E_i – позначення координати ізопотенціальної точки по осі потенціалів;

pH_i – позначення координати ізопотенціальної точки по осі pH;

3 М розчин – трьохмолярний розчин.

У цьому стандарті вжито позначення фізичних величин згідно з [3] та ДСТУ ISO 80 000-9.

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
1	Зовнішній огляд	11.1	Так
2	Перевірка працездатності	11.2	Так

Кінець таблиці 1

1	2	3	4
2.1	Перевірка функціонування	11.2.2	Так
2.2	Перевірка електричного опору	11.2.3	Так
3	Визначення метрологічних характеристик електродів	11.3	Так
3.1.	Перевірка потенціалу електрода	1.3.1	
3.1.1	Перевірка потенціалу вбудованого електроду порівняння для комбінованого електрода	1.3.1.1	Так
3.1.2	Перевірка потенціалу скляного, у тому числі, комбінованого, електрода	11.3.1.2	Так
3.2	Перевірка крутизни водневої характеристики	11.3.2	Так

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

Примітка 2. У разі 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
10.5, 11.3.1, а)	CRM – еталонні розчини рН: діапазон значень рН від 0 до 14, розширена невизначеність U атестованого (сертифікованого) значення рН не більше ніж $\pm (0,01 - 0,03)$ за температури розчину $(25,0 \pm 0,1) ^\circ\text{C}$, за довірчої ймовірності $P = 0,95$
11.2.3.2	Електрод порівняння еталонний ЭСО-01, розширена невизначеність вимірювання U не перевищує $\pm 0,5$ мВ 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: – діапазон вимірювання температури від $0 ^\circ\text{C}$ до $40 ^\circ\text{C}$, границі допустимої абсолютної похибки $\pm 0,5 ^\circ\text{C}$; – діапазон вимірювання відносної вологості повітря від 10 % до 90 %, границі допустимої абсолютної похибки ± 2 %; – діапазон вимірювання атмосферного тиску від 650 гПа до 1080 гПа , границі допустимої абсолютної похибки ± 1 гПа

Продовження таблиці 3

1	2
11.2.3.2	Мегаомметр типу М 4100/3 згідно з [28]: з діапазоном вимірювання від 0 МОм до 100 МОм та вихідною напругою (500±50) В
11.2.3	Секундомір 3 класу точності згідно з ДСТУ 7230, максимальна відносна похибка – $\pm (0,17/T + 0,00075) \%$, T – виміряний інтервал часу, у секундах
Додаток Б	Вага 1 класу точності, найбільша границя зважування 500 г згідно з ДСТУ EN 45501
11.2.2	Вольтметр універсальний цифровий:діапазон вимірювань напруги постійного струму від 0,1 мкВ до 1000 В, границі допустимої відносної похибки $\pm (0,001 - 0,007) \%$ (наприклад, В7-72) або рН- метр – мілівольтметр будь-якого типу з ціною відліку не більше ніж 0,1 мВ, границі допустимої абсолютної похибки під час вимірювання потенціалу $\pm 0,3$ мВ
Додаток Б	Колби мірні згідно з ДСТУ ISO 1042, номінальна місткість 500 см ³
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
11.2.3.2, д)	Резистори калібровані*, номінальні значення опору: 20 МОм, 100 МОм; границі відносної похибки номінального значення опору $\pm 5 \%$

Кінець таблиці 3

1	2
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 $\pm 0,1$ °С
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
11.2.3.1	Стакани хімічні згідно з [26], місткістю 50 см ³ і 100 см ³
Додаток Б	Хлористий калій кваліфікації «ч.д.а.», згідно з [21]
11.2.3.2, б)	Скляна посудина згідно з [26], або полістиролова посудина, згідно з [25], посудина ємністю 200 см ³
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]
*Резистори підбирають для перевірки з числа близьких до значень опору електродів, наведених в ЕД. Якщо значення опору електродів, наведених в ЕД, суттєво відрізняються від опору резисторів, наведених в таблиці 2, дозволяється застосовувати магазини опору з відповідними характеристиками.	

Дозволяється застосування інших еталонів та засобів перевірки, що забезпечують перевірку з необхідною точністю.

Примітка 3. Співвідношення між розширеною невизначеністю вимірювань за довірчої ймовірності 0,95, що забезпечує еталон (CRM), та максимально допустимою похибкою вбудованих електродів порівняння, що підлягають перевірці, становить не менше ніж 1:3.

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

Примітка 5. Атестовані стандартні зразки рН 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] та мати практичний досвід роботи з рН-метрії.

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 виконують за таких умов:

– температура навколишнього повітря – від $(15,0 \pm 0,5) ^\circ\text{C}$ до $(25,0 \pm 0,5) ^\circ\text{C}$;

– відносна вологість повітря – від 30 % до 80 %;

- атмосферний тиск – від 86 кПа до 104 кПа;
 - температура CRM з допустимим абсолютним відхиленням від сталого заданого значення температури $\pm 0,1$ °C;
 - вміст агресивних і токсичних компонентів у повітрі робочої зони
- в межах санітарних норм.

Умови проведення повірки документують у протоколі повірки, форму якого наведено в 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 з [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, що 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 технічні 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 J ($J = 2$) CRM з відомим значенням рН, що відповідають першій та третій третинам лінійного діапазону водневої характеристики, який зазначено на корпусі електродів (наприклад, 1,65 та 9,18 за температури $(25 \pm 0,1) ^\circ\text{C}$).

10.6 Готують розчини калію хлориду № 1, №2 згідно з додатком Б цього стандарту.

10.7 Об'єм розчинів калію хлориду та вибраних CRM має бути достатнім для проведення усіх вимірювань під час повірки.

10.8 Збирають схему для перевірки характеристик електродів у відповідності до додатка В цього стандарту.

10.9 Вмикають термостат і виводять його в робочий режим за відповідної температури. Термостатування проводять з допустимим відхиленням від заданої температури $\pm 0,1 ^\circ\text{C}$.

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.

11.2 Перевірка працездатності

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

11.2.2 *Перевірка функціонування*

Перевірку функціонування здійснюють для електродів у комплекті із вторинним перетворювачем (див. таблицю 3) таким чином:

– підключають клеми скляного та еталонного електрода порівняння, або клеми комбінованого електрода до вольтметра (рН-метра-мілівольтметра), занурюють в склянку з будь-яким CRM та спостерігають за ідентифікацією цього CRM за показами вторинного перетворювача.

Результати операції повірки вважають позитивними, якщо вторинний перетворювач ідентифікує CRM 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

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

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

Занурюють електрод, що повіряють, та контактний електрод у стакан з розчином № 2. Стакан встановлюють у термостат и термостатують за температури $(20,0 \pm 0,1) ^\circ\text{C}$ або $(25,0 \pm 0,1) ^\circ\text{C}$ (як це зазначено в ЕД на електрод) не менше ніж 30 хвилин.

Вимірюють електричний опір мегаомметром, двічі змінюють полярність. За результат приймають середнє арифметичне двох вимірів.

Результати вимірювань документують у протоколі повірки.

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

11.2.3.2 Перевірка електричного опору скляних електродів

Електричний опір скляних електродів визначають методом вимірювання потенціалу електродів із застосуванням установки за схемою рис.В.1 додатку В таким чином:

а) заповнюють комірку (склянку) (3) CRM зі значенням рН 1,65 (див.10.5) та розміщують її в термостаті (1);

б) занурюють електрод, що повіряють (5), в комірку (3), а еталонний електрод порівняння (6) в посудину (7) з розчином № 1. Термостатують комірку (3), впродовж 15 хвилин за температури $(20,0 \pm 0,1) ^\circ\text{C}$ або $(25,0 \pm 0,1) ^\circ\text{C}$ (відповідно до ЕД на електрод);

в) вимірюють рН-метром 8 потенціал електроду E_1 , у мілівольтах, відносно еталонного електрода порівняння.

г) за допомогою перемикача (9) підключають паралельно ланцюгу «електрод, що повіряють – робочий еталон рН – електрод порівняння» відповідний резистор R_x (10). Вимірюють потенціал електрода E_2 , у мілівольтах.

д) обчислюють електричний опір електрода $R_{ел}$, в Омах, за формулою:

$$R_{ел} = R_x \left(\frac{E_1}{E_2} - 1 \right). \quad (1)$$

Результати вимірювань та розрахунків документують у протоколі повірки.

Результати операції повірки вважають позитивними, якщо електричний опір $R_{ел}$ становить не більше ніж 1,2 від верхнього і не менше ніж 0,75 від нижнього граничних значень опору, зазначених 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 У разі повірки комбінованого електрода перевіряють потенціал вбудованого електрода порівняння.

Перевіряють потенціал вбудованого електрода порівняння із застосуванням установки за схемою додатку В при відключеному резисторі (10), наступним чином:

- встановлюють електрод порівняння еталонний (6) в посудину з розчином № 1, температура якого відповідає умовам повірки, та електрод, що повіряють (5), у комірку (3) з розчином № 2. Встановлюють температуру у термостаті $(25,0 \pm 0,1) ^\circ\text{C}$;

- з'єднують посудини електролітичним ключем (4);

- підключають клеми еталонного електрода порівняння 6 і вбудованого електрода порівняння комбінованого електрода 5 до рН-метра-мілівольтметра 8;

- термостатують комірку (3) до досягнення сталої температури $(25,0 \pm 0,1) ^\circ\text{C}$;

- контролюють термометром (2) температуру розчину t_k в посудині з еталонним електродом порівняння. Відхилення температури від сталою значення у процесі повірки не повинно перевищувати $\pm 1 ^\circ\text{C}$;

– потенціал вбудованого електрода порівняння $\Delta\varphi$, у мілівольтах, вимірюють не раніше ніж через 15 хвилин після встановлення температури, вторинним перетворювачем.

Результати вимірювання $\Delta\varphi$, у мілівольтах, документують у протоколі повірки, форму якого наведено у додатку А цього стандарту.

11.3.1.2 Перевірку потенціалу E_n скляного, у тому числі комбінованого електрода відносно електрода порівняння виконують із застосуванням установки за схемою додатку В при відключеному резисторі (10), наступним чином:

– встановлюють еталонний електрод порівняння (6) в посудину з розчином № 2, температура якого відповідає умовам повірки, а електрод, що повіряють (5), – у комірку (3) з CRM зі значенням рН 1,65 (див.10.5). Кількість розчину для визначення потенціалу повинна бути не менше ніж 300 см³;

– підключають клеми скляного, у тому числі комбінованого, електрода і еталонного електрода порівняння до вторинного перетворювача (рН-метра-мілівольтметра) (8). Електролітичний ключ (4) занурюють в розчин тільки на час вимірювань;

– термостатують електрод, що повіряють, 5 хв за температури $(25,0 \pm 0,1) ^\circ\text{C}$;

– вимірюють різницю потенціалів електрода, що повіряють і еталонного електрода порівняння, у мілівольтах, яка і визначає потенціал електрода E_n скляного відносно електрода порівняння.

Результати вимірювання потенціалу E_n , у мілівольтах, документують у протоколі повірки, форму якого наведено у додатку А.

11.3.2 *Перевірка крутизни водневої характеристики*

11.3.2.1 Крутизну водневої характеристики визначають за даними вимірювань потенціалу електрода E_1 , у мілівольтах, за 11.3.1.3 цього

прДСТУ____: 20__

стандарту в CRM зі значенням pH_1 1,65 і потенціалу електрода E_2 у мілівольтах, в CRM зі значенням $pH_2 = 9,18$ (див.10.5).

11.3.2.2 Для електродів з робочим діапазоном температури від 5 °С до 40 °С вимірювання E_1 , у мілівольтах, та E_2 , у мілівольтах, проводять за температури 20 °С і 40 °С. Для електродів з робочим діапазоном температури від 20 °С до 80 °С, або з більш широким діапазоном вимірювання проводять за температури 20 °С і 80 °С.

11.3.2.3 Результати вимірювань потенціалів E_1 та E_2 документують у протоколі повірки, форму якого наведено у додатку А.

12 ОБРОБКА РЕЗУЛЬТАТІВ ВИМІРЮВАННЯ

12.1 За результатами вимірювань, отриманих за 11.3.1.1 обчислюють середнє арифметичне значення трьох результатів визначень різниці потенціалів $\Delta\varphi$, у мілівольтах, за формулою (2) та за формулою (3) оцінюють значення потенціалу вбудованого електрода порівняння, φ_n , у мілівольтах:

$$\Delta\bar{\varphi} = \frac{\sum_{i=1}^3 \Delta\varphi_i}{3}, \quad (2)$$

$$\varphi_n = \Delta\bar{\varphi} + \varphi_{em}, \quad (3)$$

Де φ_{em} – потенціал еталонного електрода порівняння відносно нормального водневого електрода (за ЕД або свідоцтвом про повірку чи калібрування), мВ.

Результати визначення потенціалу вбудованих електродів порівняння комбінованих електродів вважають позитивними, якщо отримані значення 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 8. Для електродів, введених в обіг до набуття чинності [6], результати повірки вважають позитивними, якщо значення потенціалу вбудованих електродів порівняння комбінованих електродів 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.

12.4 За результатами вимірювань, отриманих за 11.3.1.3 обчислюють відхилення ΔE_n , у мілівольтах, виміряного у АСЗ потенціалу електроду E_n від розрахованого, за формулою:

$$\Delta E_n = E_{en} - E_{pn}, \quad (5)$$

де E_{pn} - розраховане за формулою (6) значення потенціалу електрода, що повіряють у CRM зі значенням рН 1,65, відносно еталонного електрода порівняння, мВ.

$$E_{pn} = E_i + S(pH_t - pH_i) + \Delta' - \Delta'', \quad (6)$$

де E_i, pH_i – номінальне значення координат ізопотенціальної

прДСТУ____: 20__

точки електродної системи, що складається з скляного електрода та електрода порівняння (з ЕД на електрод);

S_t – крутизна водневої характеристики електродів за температури аналізованого CRM t , °С, обчислена за формулою

$$S_t = -(54,197 + 0,1984 \cdot t);$$

pH_t – значення рН СЗ за температури t , °С;

Δ' – поправка, що є різницею між номінальним значенням потенціалу еталонного електрода порівняння (202 мВ щодо нормального водневого електрода за 20 °С) і його дійсним значенням, виміряним за температури 20 °С (з свідоцтва про калібрування), мВ;

Δ'' – поправка до потенціалу еталонного електрода порівняння на відхилення від температури 20 °С у посуді з еталонним електродом за відсутності термостатування цього посуду ($\Delta'' = -0,2 \cdot (t - 20)$, де t – температура, виміряна термометром 2), мВ.

Результати визначення відхилення виміряного потенціалу електродів від розрахованого вважають позитивними, якщо отримані значення 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 відхилення виміряного потенціалу електродів від розрахованого не перевищують максимально допустимі значення, встановлені під час затвердження типу, або за результатами метрологічної атестації електродів.

12.5 Результати розрахунків повинні бути задокументовані у протоколі повірки.

12.6 За результатами вимірювань, отриманих за 11.3.2 обчислюють значення крутизни водневої характеристики електродів S_t , в мілівольтах, за формулою:

$$S_t = \frac{E_2 - E_1}{pH_2 - pH_1}, \quad (7)$$

Результати отриманих значень крутизни водневої характеристики електродів вважають позитивними, якщо отримані значення 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 10. Для електродів, введених в обіг до набуття чинності [6], результати повірки вважають позитивними, якщо отримані значення крутизни водневої характеристики електродів не перевищують максимально допустимі, встановлені під час затвердження типу, або за результатами метрологічної атестації електродів.

12.7 Результати розрахунків повинні бути задокументовані у протоколі повірки.

13 ОФОРМЛЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ПОВІРКИ

13.1 Результати повірки 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 11. Для електродів, введених в обіг до набуття чинності [6], результати повірки 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.

ДОДАТОК А
(обов'язковий)

ФОРМА ПРОТОКОЛУ ПОВІРКИ

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

Загальні відомості

Тип електрода		Зав. №	
Виробник			
Належить			
Діапазон вимірювання значення рН			
Повірка проводилась відповідно до	ДСТУ ____ :20__		
Еталони, CRM, що застосовувались під час повірки			
Значення електричного опору електродів (вбудованого допоміжного)			
Умови повірки			
<i>T, °C</i>		<i>φ, %</i>	<i>P, кПа</i>

Результати повірки

1 Зовнішній огляд					<i>відповідає/не відповідає</i>
2 Перевірка працездатності	<i>E₁</i>	<i>E₂</i>	<i>R_x</i>	<i>R_E</i>	<i>відповідає/не відповідає</i>
3 Визначення метрологічних характеристик					

3.1 Основна похибка потенціалу електроду

Діапазон вимірювання рН для електроду	Макс.доп. знач.(границі допустимої абсолютної похибки) потенціалу електроду, мВ	Атестоване значення рН CRM	Значення $\Delta \varphi$, мВ	Отримане значення абсолютної похибки $\Delta \varphi_{п}$, мВ	Виміряне значення потенціалу $E_{вп}$, мВ	Розраховане значення потенціалу $E_{рп}$, мВ	Абсолютна похибка вимірювання $\Delta E_{п}$, мВ

3.2 Крутизна водневої характеристики електроду

Атестоване значення рН CRM	Значення температури CRM, °C	Виміряне значення потенціалу E_i , мВ	Значення крутизни водневої характеристики S_i , мВ/рН	Нормоване значення S_i , мВ/рН

Висновок за результатами повірки:

Визнається придатним/непридатним та допускається/не допускається до застосування

Особа, яка виконала повірку

_____ П.І.Б.

Підпис

ДОДАТОК Б
(обов'язковий)

МЕТОДИКА ПРИГОТУВАННЯ РОЗЧИНІВ КАЛІЮ ХЛОРИДУ

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

Б.1.1 У мірну колбу місткістю 500 см³ 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 і знову перемішують.

Б.1.2 Термостатують колбу за температури (20,0 ± 0,1) °С впродовж 30 хвилин.

Розчин готовий до використання.

Б.2 Приготування 3М розчину калію хлориду (№ 2)

Б.2.1 У мірну колбу місткістю 500 см³ переносять наважку калію 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.

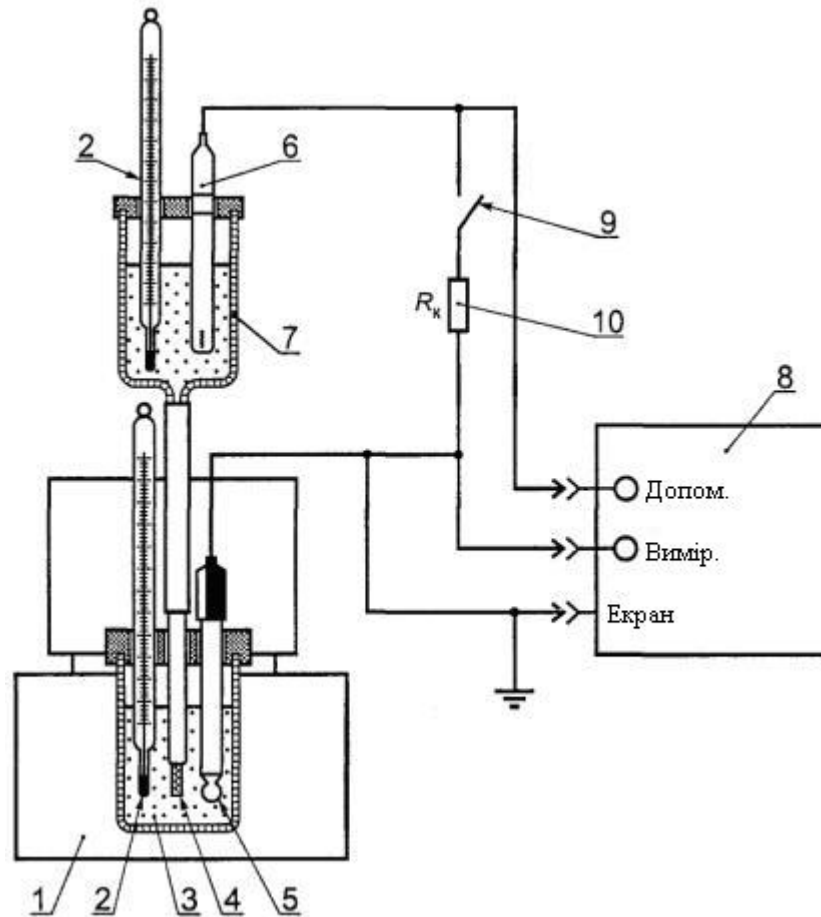
Б.2.2 Термостатують колбу за температури (20,5 ± 0,1) °С впродовж 30 хвилин.

Розчин готовий до використання.

Б.3 Приготовані розчини придатні до застосування протягом шести місяців з дати приготування за умов зберігання при кімнатній температурі у темному місці у герметично закритому скляному посуді.

ДОДАТОК В
(обов'язковий)

СХЕМА УСТАНОВКИ ДЛЯ ПОВІРКИ ЕЛЕКТРОДІВ



- 1– термостат;
- 2 – термометр;
- 3 – термостатуюча комірка з еталонним розчином;
- 4– електролітичний ключ;
- 5 – електрод, що повіряють;
- 6 – еталонний електрод порівняння;
- 7 – посудина для електрода порівняння з розчином хлориду калію;
- 8 – рН-метр – мілівольтметр;
- 9 – перемикач;
- 10 – резистор.

Рисунок В.1 – Схема установки для повірки електродів

ДОДАТОК Д
(довідковий)
БІБЛІОГРАФІЯ

1 Закон України «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 стандартів безпеки праці. Пожарная техника для защиты объектов. Основные виды. Размещение и обслуживание

17 ГОСТ 12.1.018-93 Система стандартів безпеки праці. Пожаровзрывобезопасность статического электричества. Общие требования

прДСТУ____: 20__

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 ТУ 25-042131-78 Мегаомметр М 4100/3. Технические условия

Код УКНД 17.020

Ключові слова: методика повірки, електрод скляний, потенціал електрода, комбінований електрод, вбудований електрод, крутизна водневої характеристики.
