

Общество с ограниченной ответственностью
Научно-производственное объединение
«Измерительная техника ИТ»
(ООО НПО «Измерительная техника ИТ»)

СОГЛАСОВАНО

Зам. руководителя ГЦИ СИ -
директор Центрального отделения
ФГУ «Менделеевский ЦСМ»

« » А.А. Зажигай
2008 г.

УТВЕРЖДАЮ

Директор ООО НПО
«Измерительная техника ИТ»

« » В.А. Литягов
2008 г.



ЭЛЕКТРОДЫ СТЕКЛЯННЫЕ КОМБИНИРОВАННЫЕ

ЭСК-1

Методика поверки

ГРБА.418422.004МП

н.р. 16464-08

Москва

2008

СОДЕРЖАНИЕ

1	Операции поверки	3
2	Средства поверки	3
3	Требования безопасности	5
4	Условия поверки	5
5	Подготовка к поверке	5
6	Требования к квалификации поверителя	5
7	Проведение поверки	5
8	Оформление результатов поверки	8
	Приложение А. Перечень поверочных растворов	9
	Приложение Б. Методика приготовления поверочных растворов	10
	Приложение В. Схемы поверочных установок	11
	Приложение Г. Соответствие контактов разъемов электрическим цепям электрода	14
	Приложение Д. Характеристики встроенных термодатчиков	15

Настоящая методика поверки распространяется на электроды стеклянные комбинированные ЭСК-1 (далее - электроды), выпускаемые по ТУ 4215-004-35918409-2002, и устанавливает методику их первичной и периодической поверок.

Межповерочный интервал – 1 год.

1 Операции поверки

1.1 При проведении поверки должны быть выполнены операции, указанные в таблице 1.

Таблица 1

Наименование операции	Номер пункта методики	Проведение операции при поверке:	
		первичной	периодической
Внешний осмотр	7.1	да	да
Определение потенциала встроенного электрода сравнения	7.2	да	да
Определение потенциала измерительного электрода	7.3	да	да
Определение крутизны водородной характеристики	7.4	нет	да
Определение электрического сопротивления измерительного электрода	7.5	да	да
Определение электрического сопротивления встроенного электрода сравнения	7.6	да	да
Определение электрического сопротивления встроенного термодатчика	7.7	да	да

2 Средства поверки

2.1 При поверке электродов применяют средства измерений, оборудование, материалы и реактивы, указанные в таблице 2.

Таблица 2

Наименование	Класс точности или погрешность	Обозначение стандарта, ТУ	Примечание
1	2	3	4
Иономер милливольтметр «Экотест –120»	ПГ $\pm 0,2$ мВ	ТУ 4515-004-41541647-98	Применяется в качестве милливольтметра с входным сопротивлением 10^{12} Ом
Вольтметр В7-78 (универсальный прибор)	КТ 0,02 (для измерений сопротивления)	ГОСТ 22261-94	Ток через испытываемое сопротивление не более 1 мА
Тераомметр Е6-13А	ПГ $\pm 2,5\%$	ЯЫ2.722.014 ТУ	Допускаются измерения с ПГ $\pm 10\%$

Продолжение таблицы 2

1	2	3	4
Электрод сравнения хлор-серебряный насыщенный эталонный (образцовый) 2-го разряда	ПГ $\pm 2,5$ мВ	ГОСТ 17792-72	
Термометры стеклянные ртутные лабораторные ТЛ-4 №2 и №3	ПГ $\pm 0,2$ °С	ТУ 25-2021.003-88	от 0 °С до 55 °С от 50 °С до 105 °С
Термостат ЛАБ-ТЖ-ТС-01/12	ПГ $\pm 0,1$ °С	ТУ 4211-001-44330709-2000	Диапазон регулирования температуры от 10 до 100 °С
Весы ВЛР-200	ПГ $\pm 0,15$ мг	ТУ 25-7713.0030-91	
Посуда лабораторная стеклянная мерная		ГОСТ 1770-74	
Реактивы для приготовления поверочных растворов: - стандарт-титр соляной кислоты 0,1н - стандарт-титр для приготовления рабочих эталонов рН 2-го разряда рН 1,68 - стандарт-титр для приготовления рабочих эталонов рН 2-го разряда рН 9,18 - калий хлористый		ТУ 6-09-2540-87 ТУ 2642-001-42218836-96 ТУ 2642-001-42218836-96 ГОСТ 4234-77	 "хч"
Парафин		ГОСТ 23683-89	
Бумага фильтровальная лабораторная		ГОСТ 12026-76	
Вода дистиллированная		ГОСТ 6709-72	
Проволока серебряная		ГОСТ 7222-75	Длина от 20 до 50 мм; диаметр от 0,3 до 1,0 мм
Термостатируемая ячейка		ГРБА.411339.001	
Гигрометр психрометрический ВИТ-1		ТУ 25-11.1645-84 ГОСТ 28498-90	Диапазон температур от 5 °С до 25 °С; влажности от 25 % до 90 %

Примечание - допускается использование других средств поверки с метрологическими характеристиками, не уступающими указанным в таблице 2.

3 Требования безопасности

3.1 Требования безопасности при поверке должны соответствовать требованиям, изложенным в эксплуатационной документации на электроды (далее – ЭД), поверочного оборудования и средств измерений.

4 Условия поверки

4.1 При проведении поверки соблюдают следующие условия:

- | | |
|---------------------------------------|--------------|
| - температура окружающего воздуха, °C | 20 ± 5; |
| - атмосферное давление, кПа | 84 - 107; |
| - относительная влажность воздуха, % | от 45 до 80. |

5 Подготовка к поверке

5.1 Средства измерений и оборудование, применяемые в процессе испытаний, должны быть исправны, иметь техническую документацию и свидетельства о поверке по ПР 50.2.006, а испытательное оборудование - аттестаты по ГОСТ Р 8.568-97.

5.2 При подготовке к поверке готовят поверочные растворы, перечень которых приведен в Приложении А. При приготовлении поверочных растворов следует руководствоваться методикой, изложенной в Приложении Б.

5.3 Подготавливают электроды согласно ЭД следующим образом:

- распаковывают электрод;
- снимают защитный колпак;
- открывают заливочное отверстие в верхней части корпуса электрода, сдвинув резиновое кольцо вниз (или вынув пробку);
- при необходимости доливают до уровня заливочного отверстия в электролитический мостик встроенного электрода сравнения раствор хлорида калия (раствор 4, Приложение А);
- закрывают резиновым кольцом или пробкой заливочное отверстие;
- промывают измерительную стеклянную мембрану электрода дистиллированной водой;
- выдерживают не менее 8 часов измерительную стеклянную мембрану электрода в растворе соляной кислоты (раствор 5, Приложение А).

6 Требования к квалификации поверителя

6.1 К проведению поверки допускаются лица, имеющие высшее или средне-техническое образование, опыт работы в химических лабораториях не менее 1 года, изучивших настоящую методику поверки и аттестованных в качестве поверителя.

7 Проведение поверки

7.1 Внешний осмотр

7.1.1 При проведении внешнего осмотра проверяют:

- наличие чёткой маркировки на электроде;
 - отсутствие механических повреждений электрода.
- Электроды, имеющие дефекты, бракуются и дальнейшей поверке не подлежат.

7.2 Определение потенциала встроенного электрода сравнения E_{cp}

7.2.1 Собирают установку для определения потенциала встроенного электрода сравнения (Приложение В, рис.В.1). Соответствие контактов разъемов электрическим цепям электрода приведено в Приложении Г.

7.2.2 Устанавливают электрод сравнения хлорсеребряный насыщенный эталонный (образцовый) (поз. 8) и поверяемый электрод (поз. 3) в термостатируемую ячейку (поз.4), заполненную раствором 5 (Приложение А).

7.2.3 Термостатируют ячейку в течение 30 мин при температуре $(20 \pm 0,3) ^\circ\text{C}$.

7.2.4 Измеряют разность потенциалов ΔE между поверяемым электродом (поз. 3) и эталонным электродом сравнения (поз. 8).

7.2.5 Рассчитывают значение потенциала встроенного электрода сравнения поверяемого электрода E_{cp} , мВ, по формуле:

$$E_{cp} = \Delta E - 202 + E_{эм}, \quad (1)$$

где $E_{эм}$ - действительное значение потенциала эталонного электрода, указанное в свидетельстве о его поверке, мВ;

7.2.6 Результаты определения считают удовлетворительными, если потенциал электрода соответствует величине, приведенной в ЭД; в противном случае электрод бракуется и дальнейшей поверке не подлежит.

7.3 Определение потенциала измерительного электрода Е

7.3.1 Собирают установку для определения потенциала встроенного электрода сравнения (Приложение В, рисунок В.2). Соответствие контактов разъемов электрическим цепям электрода приведено в Приложении Г.

7.3.2 Устанавливают поверяемый электрод (поз. 3) в термостатируемую ячейку (поз. 4), заполненную поверочным раствором 1 (Приложение А).

Примечание - при проведении испытаний заливочное отверстие должно быть открыто.

7.3.4 Ячейку термостатируют в течение 30 мин (поз. 4) при температуре $(20 \pm 0,3) ^\circ\text{C}$.

7.3.5 Измеряют разность потенциалов ΔE между измерительным электродом и встроенным электродом сравнения с погрешностью до 0,1 мВ.

7.3.6 Результаты определения считают удовлетворительными, если потенциал электрода соответствует величине, приведенной в ЭД; в противном случае электрод бракуется и дальнейшей поверке не подлежит.

7.4 Определение крутизны водородной характеристики S_i

7.4.1 Для определения крутизны водородной характеристики проводят измерения (по 7.3) потенциала электрода E_1 в поверочном растворе 1 (Приложение А) и потенциала электрода E_2 в поверочном растворе 2 (Приложение А) при температурах $(5 \pm 0,3) ^\circ\text{C}$, $(20 \pm 0,3) ^\circ\text{C}$ и $(80 \pm 0,3) ^\circ\text{C}$.

Примечания

1 Определение крутизны водородной характеристики при температуре $5 ^\circ\text{C}$ проводят только для модификаций электрода ЭСК-106ХХ.

2. При измерениях, проводимых при температуре $80 ^\circ\text{C}$, для предотвращения изменения рН поверочных растворов в результате их испарения, на поверхность растворов наносится капля парафина (0,5-1,0) г.

7.4.2 Рассчитывают значения крутизны водородной характеристики S_t , мВ/рН, по формуле:

$$S_t = \frac{E_2 - E_1}{pH_2 - pH_1} \quad (2)$$

где pH_1, pH_2 - номинальные значения рН поверочных растворов 1 и 2 при соответствующих температурах (Приложение А).

Примечание - Значение крутизны водородной характеристики рассчитывают до второго знака после запятой и округляют до первого знака после запятой.

7.4.3 Результаты определения считают удовлетворительными, если крутизна S_t по абсолютной величине составляет не менее:

- 54,0 мВ/рН при температуре 5 °С;
 - 57,0 мВ/рН при температуре 20 °С;
 - 68,7 мВ/рН при температуре 80 °С для всех электродов типа ЭСК-1, кроме модификаций ЭСК-10317 и ЭСК-10617.
 - 67,3 мВ/рН при температуре 80 °С для модификаций ЭСК-10317 и ЭСК-10617.
- В противном случае электрод бракуется и дальнейшей поверке не подлежит.

7.5 Определение электрического сопротивления измерительного электрода

7.5.1 Собирают установку для определения потенциала встроенного электрода сравнения (Приложение В, рисунок В.3). Соответствие контактов разъемов электрическим цепям электрода приведено в Приложении Г.

7.5.2 Для определения электрического сопротивления измерительного электрода одну клемму тераомметра Е6/13А соединяют с выводом разъема на кабеле электрода, соответствующим цепи измерительного электрода, другую - с отрезком серебряной проволоки длиной от 20 до 50 мм и диаметром от 0,3 до 1,0 мм.

7.5.3 Устанавливают поверяемый электрод (поз. 3) в термостатируемую ячейку (поз. 4), заполненную поверочным раствором 3 (Приложение А). Электрод должен быть погружен в раствор не менее чем на одну треть.

7.5.4 Ячейку термостатируют в течение 30 мин (поз. 4) при температуре $(20 \pm 0,3)$ °С.

7.5.5 Погружают отрезок серебряной проволоки в стакан на половину длины и включают тераомметр в режим измерения (для этого следует отжать кнопку «Уст. 0»). Измерение сопротивления выполняют напряжением 100 В, а отсчет показаний осуществляют через 15 с после включения прибора в режим измерения.

7.5.6 Результаты определения считают удовлетворительными, если электрическое сопротивление соответствует величине, указанной в ЭД; в противном случае электрод бракуется и дальнейшей поверке не подлежит.

7.6 Определение электрического сопротивления встроенного электрода сравнения

7.6.1 Собирают установку для определения потенциала встроенного электрода сравнения (Приложение В, рисунок В.4) Соответствие контактов разъемов электрическим цепям электрода приведено в Приложении Г.

7.6.2 Для определения электрического сопротивления встроенного электрода сравнения одну клемму тераомметра Е6/13А соединяют с выводом разъема на кабеле электрода, соответствующим цепи электрода сравнения, другую - с отрезком серебряной проволоки длиной от 20 до 50 мм и диаметром от 0,3 до 1,0 мм.

7.6.3 Устанавливают поверяемый электрод (поз. 3) в термостатируемую ячейку (поз. 4), заполненную поверочным раствором 4 (Приложение А). Электрод должен быть погружен в раствор не менее чем на одну треть.

7.6.4 Ячейку термостатируют в течение 15 мин (поз. 4) при температуре $(20 \pm 3)^\circ\text{C}$.

7.6.5 Погружают отрезок серебряной проволоки в стакан на половину длины и включают тераомметр в режим измерения (для этого следует отжать кнопку «Уст. 0»). Отсчет показаний осуществляют через 15 с после включения прибора в режим измерения.

7.6.6 Результаты определения считают удовлетворительными, если электрическое сопротивление соответствует величине $(2-20)$ кОм; в противном случае электрод бракуется и дальнейшей поверке не подлежит.

7.7 Определение электрического сопротивления встроенного термодатчика

7.7.1 Собирают установку для определения сопротивления встроенного термодатчика (Приложение В, рисунок В.5). Соответствие контактов разъемов электрическим цепям электрода приведено в Приложении Г (выводы ТД1 и ТД2).

7.7.2 Устанавливают поверяемый электрод (поз. 3) в термостатируемую ячейку (поз. 4), заполненную любым поверочным раствором. Электрод должен быть погружен в раствор не менее чем на одну треть.

Примечания

1. Испытание выполняется только для электродов модификаций ЭСК-10305, ЭСК-10605, ЭСК-10309 и ЭСК-10609.

2. Определение сопротивления встроенного термодатчика целесообразно совместить с определением потенциала электрода.

7.7.3 Ячейку термостатируют в течение 30 мин (поз. 4) при температуре $(20 \pm 0,3)^\circ\text{C}$.

7.7.4 Подключают выводы термодатчика ТД1 и ТД2 к универсальному прибору В7-78, включенному в режим измерения сопротивления.

7.7.5 Отсчет показаний осуществляют не позднее, чем через 10 с после начала измерений.

Примечание - При более длительных периодах измерений возможен разогрев чувствительного элемента протекающим через него током, что приведет к погрешности в измерении сопротивления.

7.7.6 Повторить измерения при температуре $(80 \pm 0,3)^\circ\text{C}$.

7.7.7 Результаты измерений считают удовлетворительными, если электрическое сопротивление встроенного термодатчика находится в пределах, приведенных в таблице Д.2 (Приложение Д); в противном случае электрод бракуется и дальнейшей поверке не подлежит.

8 Оформление результатов поверки

8.1 При проведении операций поверки ведут протокол результатов измерений по поверке произвольной формы.

8.2 Положительные результаты поверки оформляют путем выдачи свидетельства о поверке или нанесением поверительного клейма в соответствии с ПР 50.2.006 и ПР 50.2.007.

8.3 При отрицательных результатах поверки выдают извещение о непригодности с указанием причин по ПР 50.2.006, свидетельство аннулируют, клеймо гасят, а электрод к применению не допускают.

Приложение А
(обязательное)

Перечень поверочных растворов

№ раствора	Состав поверочного раствора	Концентрация, моль/дм ³	Температура, °С	Значение pH
1	Тетраоксалат калия $\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,05	5	1,63
			20	1,64
			80	1,69
2	Тетраборат натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	0,01	5	9,39
			20	9,23
			80	8,91
3	Соляная кислота HCl	0,1	20	1,10
4	Хлорид калия KCl	3,0	20	-
5	Хлорид калия KCl	насыщенный раствор при 20 °С (~4,2)	20	-

Примечание - Методика приготовления поверочных растворов приведена в Приложении Б.

Приложение Б (справочное)

Методика приготовления поверочных растворов

1 Поверочные растворы 1 и 2 готовят из стандарт-титров (ТУ 2642-001-42218836-96) в соответствии с прилагаемой к ним инструкцией. Срок хранения должен соответствовать указанному в инструкции.

2 Поверочный раствор 3 готовят из стандарт-титра соляной кислоты (ТУ 6-09-25-40-87) в соответствии с прилагаемой к нему инструкцией, но растворяют содержимое ампулы в мерной колбе ёмкостью 100 см³ (инструкцией предписывается растворение в мерной колбе ёмкостью 1000 см³). Срок хранения - должен соответствовать инструкции.

3 Поверочный раствор 4 готовят следующим образом:

3.1 Взвешивают навеску хлорида калия, равную $(223,65 \pm 0,01)$ г и переносят её в мерную колбу ёмкостью 1000 см³.

3.2 Наливают в колбу $(0,5-0,7)$ дм³ дистиллированной воды.

3.3 Покачивая колбу, перемешивают раствор до полного растворения соли.

3.4 Доливают в колбу дистиллированную воду, до уровня на (2-3) см ниже метки и тщательно перемешивают взбалтыванием.

3.5 В течение часа термостатируют колбу при 20 °С, затем доводят дистиллированной водой объем раствора в мерной колбе до метки, закрывают пробкой и содержимое тщательно перемешивают.

3.6 Срок хранения раствора – не более шести месяцев.

4 Поверочный раствор 5 готовят следующим образом:

4.1 Взвешивают навеску хлорида калия, равную (170 ± 1) г и переносят её в мерную колбу ёмкостью 500 см³.

4.2 Наливают в колбу $(300-350)$ см³ дистиллированной воды.

4.3 Нагревают колбу до температуры $(50-60)$ °С.

4.3 Покачивая колбу, перемешивают раствор до полного растворения соли.

4.4 Не охлаждая раствор, доводят его объем до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают встряхиванием.

4.5 Охлаждают раствор до температуры 20 °С.

4.6 После охлаждения объем раствора до метки не доводят, раствор от выпавших кристаллов не отфильтровывают.

4.7 Срок хранения раствора – не более шести месяцев.

Приложение В
(обязательное)
Схемы поверочных установок

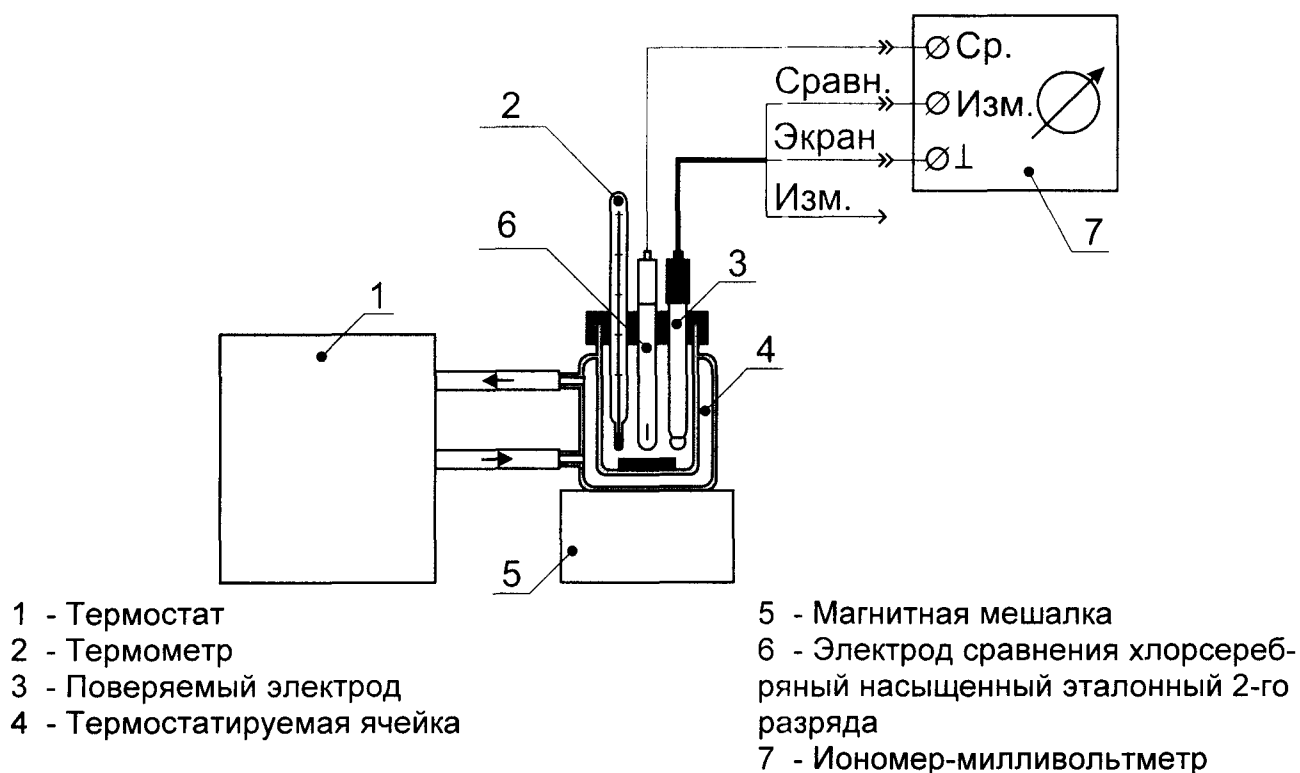


Рисунок В.1 - Схема установки для определения потенциала встроенного электрода сравнения.

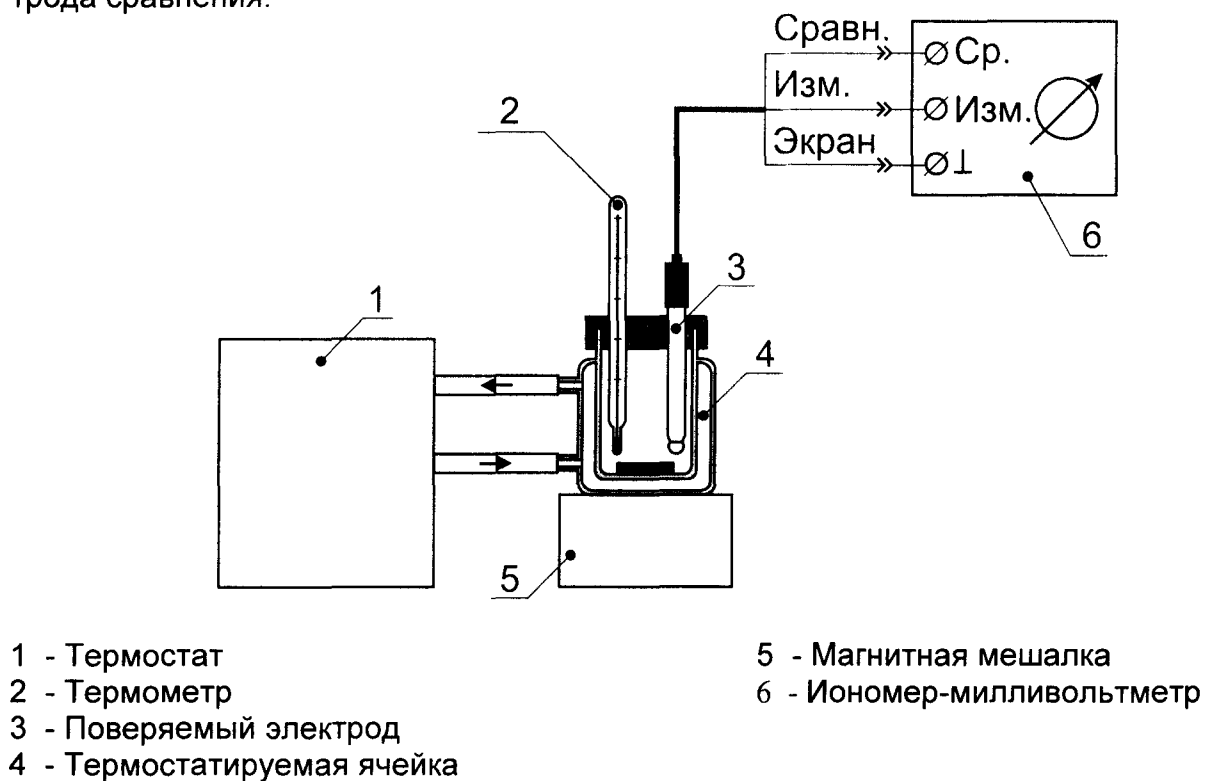
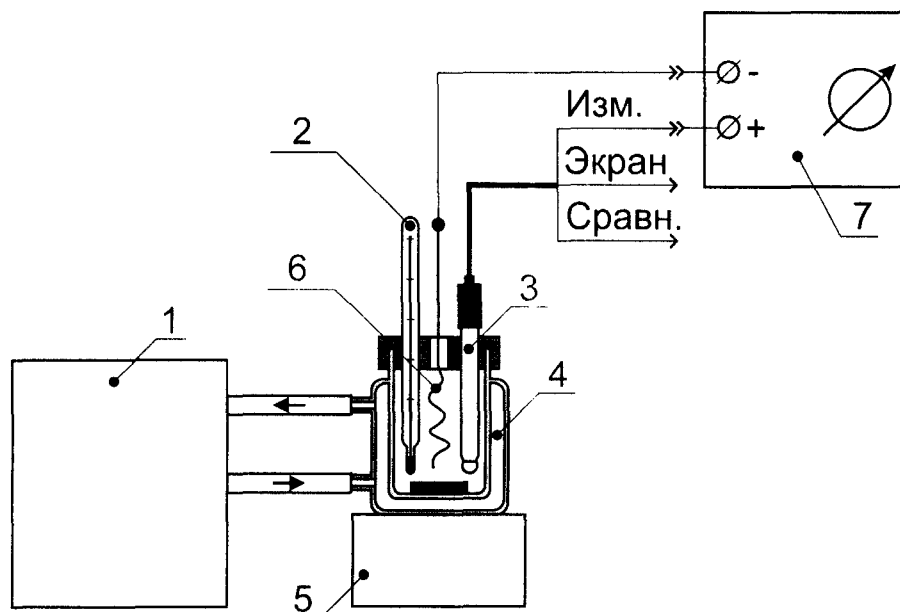


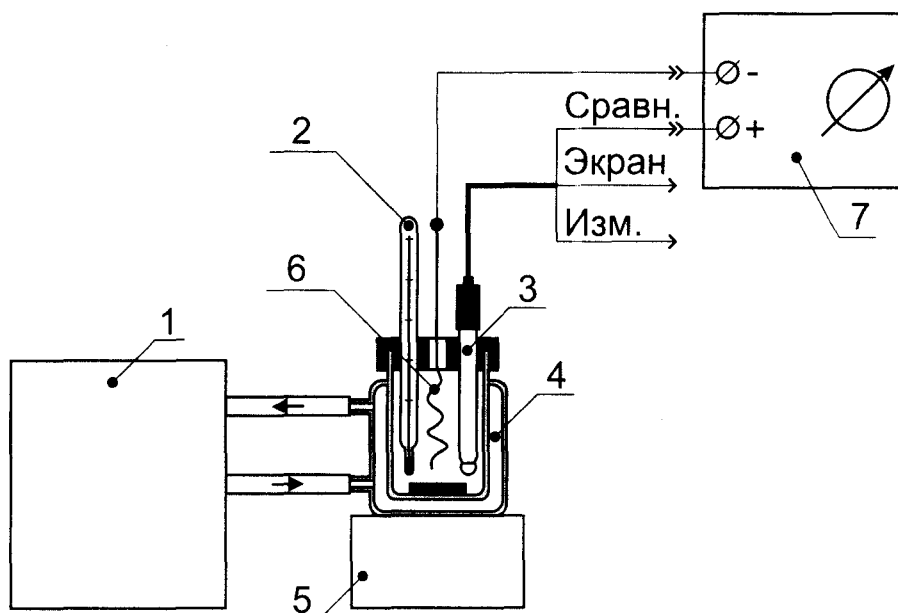
Рисунок В.2 - Схема установки для определения потенциала измерительного электрода



- 1 - Термостат
- 2 - Термометр
- 3 - Поверяемый электрод
- 4 - Термостатируемая ячейка

- 5 - Магнитная мешалка
- 6 - Серебряная проволока
- 7 - Тераомметр

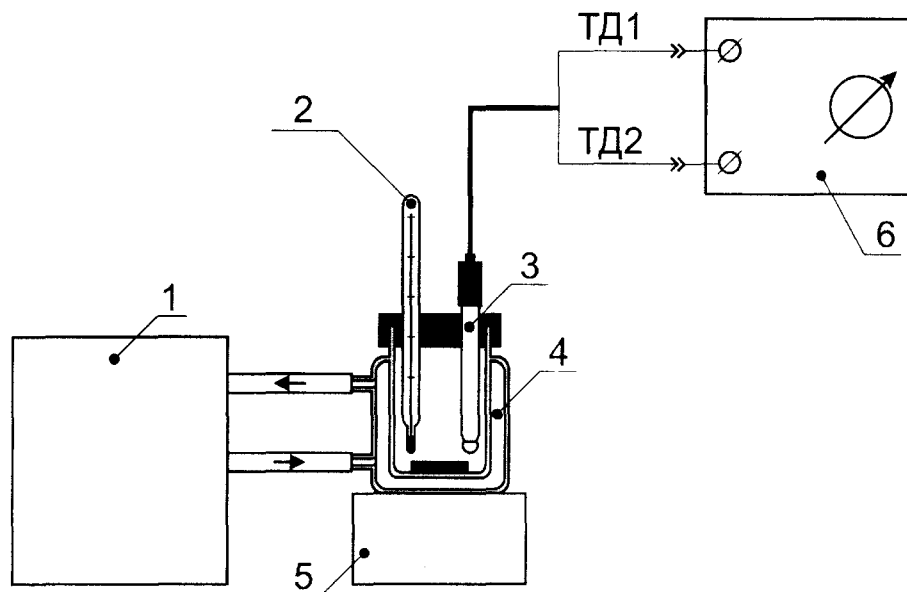
Рисунок В.3 - Схема установки для определения сопротивления измерительного электрода.



- 1 - Термостат
- 2 - Термометр
- 3 - Поверяемый электрод
- 4 - Термостатируемая ячейка

- 5 - Магнитная мешалка
- 6 - Серебряная проволока
- 7 - Тераомметр

Рисунок В.4 - Схема установки для определения сопротивления встроенного электрода сравнения.



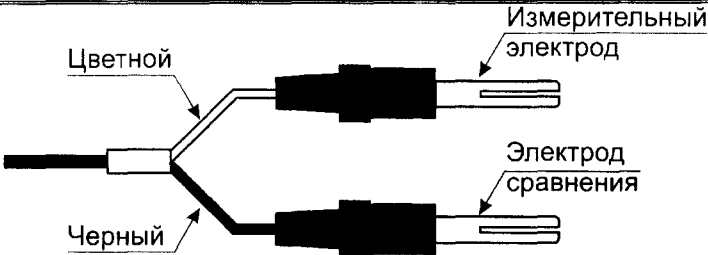
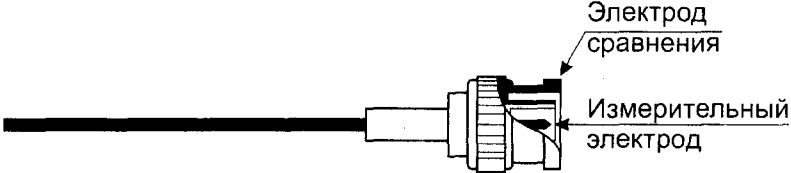
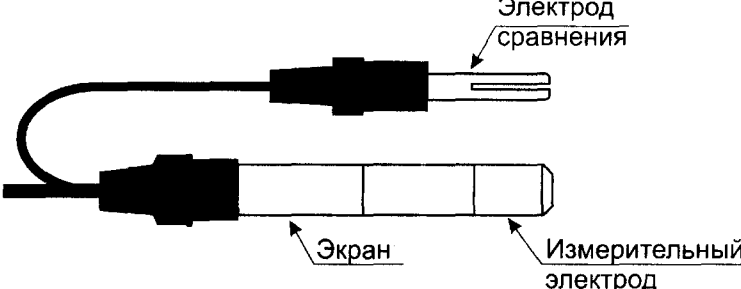
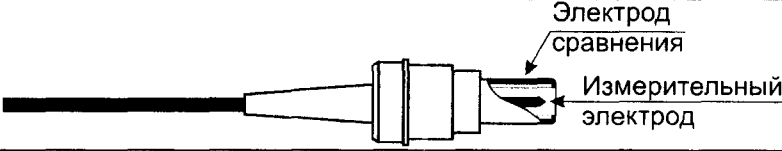
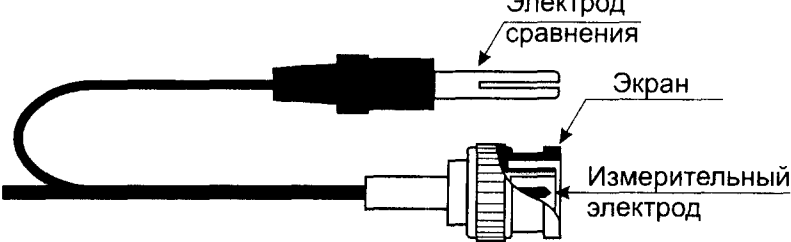
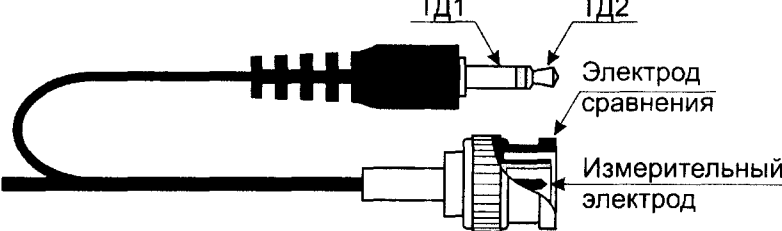
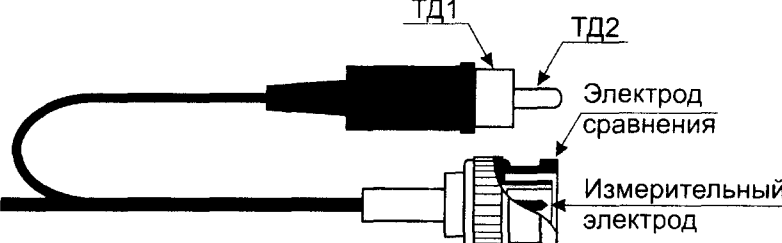
- 1 - Термостат
- 2 - Термометр
- 3 - Поверяемый электрод
- 4 - Термостатируемая ячейка

- 5 - Магнитная мешалка
- 6 - Омметр (универсальный прибор В7-78)

Рисунок В.5 - Схема установки для проверки сопротивления встроенного термодатчика.

Приложение Г (справочное)

Соответствие контактов разъемов электрическим цепям электрода

№№ п.п.	Код кабеля	Соответствие контактов разъемов электрическим цепям электрода
1	K80.5	 Измерительный электрод Электрод сравнения Цветной Черный
2	K80.7	 Электрод сравнения Измерительный электрод
3	K80.8	 Электрод сравнения Измерительный электрод Экран
4	K80.9	 Электрод сравнения Измерительный электрод
5	K80.10	 Электрод сравнения Измерительный электрод Экран
6	K80.11	 ТД1 ТД2 Электрод сравнения Измерительный электрод
7	K80.12	 ТД1 ТД2 Электрод сравнения Измерительный электрод

**Приложение Д
(обязательное)**

Характеристики встроенных термодатчиков

**Номинальные значения сопротивлений встроенных термодатчиков
при различной температуре**

Таблица Д.1

Тип термодат- чика	Сопротивление термодатчика, Ом, при температуре °C							
	0	5	20	25	40	60	80	100
Pt 100	100,00	101,95	107,79	109,73	115,54	123,24	130,90	138,51
Pt 1000	1 000,0	1 019,5	1 077,9	1 097,3	1 155,4	1 232,4	1 309,0	1 385,1
NTC 10кОм	32 650	25 388	12 490	10 000	5 327	2 488	1 258	680,0
NTC 30кОм	95 501	74 745	37 332	30 000	16 123	7 584	3 840	2 073

**Допустимые значения сопротивлений встроенных термодатчиков
в контрольных точках**

Таблица Д.2

Тип термодатчика	Сопротивление термодатчика, Ом, при температуре °C			
	(20±0,3) °C		(80±0,3) °C	
	минимум	максимум	минимум	максимум
Pt 100	107,51	108,07	130,63	131,17
Pt 1000	1 076,3	1 079,5	1 306,3	1 311,7
NTC 10кОм	11 910	13 070	1 180	1 335
NTC 30кОм	35 606	39 057	3 605	4 075