

СОГЛАСОВАНО

Первый заместитель генерального  
директора-заместитель по научной работе

ФГУП «ВНИИФТРИ»



*[Handwritten signature]*

А.Н. Щипунов

«10» 03 2024 г.

**ГСИ. ЭЛЕКТРОДЫ СРАВНЕНИЯ ХЛОРСЕРЕБРЯНЫЕ  
НАСЫЩЕННЫЕ ОБРАЗЦОВЫЕ 2-го РАЗРЯДА  
ЭСО-02**

**МЕТОДИКА ПОВЕРКИ**

**МП 6/630-002-24**

## 1 ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Настоящая методика поверки применяется для поверки электродов сравнения хлорсеребряных насыщенных образцовых ЭСО-02 (далее по тексту – электроды), используемых в качестве эталонов 2-го разряда в соответствии с Государственной поверочной схемой для средств измерений показателя рН активности ионов водорода в водных растворах.

При определении метрологических характеристик электродов в рамках проводимой поверки обеспечивается передача единицы потенциала электрода относительно нормального водородного электрода в соответствии с Государственной поверочной схемой для средств измерений показателя рН активности ионов водорода в водных растворах, утвержденной приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 9 февраля 2022 г. № 324, подтверждающая прослеживаемость к Государственному первичному эталону показателя рН активности ионов водорода в водных растворах ГЭТ 54-2019.

При определении метрологических характеристик поверяемого средства измерений используется метод сличения при помощи компаратора.

В результате поверки должны быть подтверждены метрологические характеристики, приведенные в таблице 1.

Таблица 1 – Метрологические характеристики электродов

Наименование характеристики	Значение
Потенциал электрода относительно нормального водородного электрода при температуре (плюс $20,0 \pm 0,5$ ) °С, мВ	от +199,5 до +204,5
Электрическое сопротивление электрода при температуре $(20 \pm 5)$ °С, кОм, не более	10
Нестабильность потенциала электрода за 8 часов работы, мВ, не более	$\pm 0,5$

## 2 ПЕРЕЧЕНЬ ОПЕРАЦИЙ ПОВЕРКИ

При проведении поверки должны быть выполнены операции, указанные в таблице 2.

Таблица 2 – Операции поверки

Наименование операции поверки	Обязательность выполнения операций поверки при		Номер раздела (пункта) методики поверки, в соответствии с которым выполняется операция поверки
	первичной поверке	периодической поверке	
Внешний осмотр	Да	Да	7
Подготовка к поверке и опробование	Да	Да	8
Определение метрологических характеристик и подтверждение соответствия средства измерений метрологическим требованиям в части:	Да	Да	9
- потенциала электрода относительно нормального водородного электрода при температуре (плюс $20,0 \pm 0,5$ ) °С	Да	Да	9.1
- электрического сопротивления электрода при температуре $(20 \pm 5)$ °С	Да	Да	9.2
- нестабильности потенциала электрода за 8 часов работы	Да	Да	9.3

### 3 ТРЕБОВАНИЯ К УСЛОВИЯМ ПРОВЕДЕНИЯ ПОВЕРКИ

Поверку проводить в следующих условиях:

- температура окружающего воздуха, °С от 15 до 35;
- относительная влажность окружающего воздуха, % от 30 до 80;
- атмосферное давление, кПа от 84 до 106,7.

### 4 ТРЕБОВАНИЯ К СПЕЦИАЛИСТАМ, ОСУЩЕСТВЛЯЮЩИМ ПОВЕРКУ

К проведению поверки допускаются лица, имеющие высшее или среднее техническое образование, аттестованные в качестве поверителя в области физико-химических измерений, изучившие настоящую методику поверки и эксплуатационную документацию на электрод и применяемые средства поверки, прошедшие инструктаж по технике безопасности.

### 5 МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ И ТЕХНИЧЕСКИЕ ТРЕБОВАНИЯ К СРЕДСТВАМ ПОВЕРКИ

5.1 При поверке должны быть использованы средства, указанные в таблице 3.

Таблица 3 – Средства поверки

Операции поверки, требующие применение средств поверки	Метрологические и технические требования к средствам поверки, необходимые для проведения поверки	Перечень рекомендуемых средств поверки
п. 8.1 Контроль условий поверки (при подготовке к поверке и опробовании средства измерений)	Средства измерений температуры окружающей среды в диапазоне от 15 °С до 35 °С, пределы допускаемой абсолютной погрешности $\pm 1$ °С. Средства измерений относительной влажности воздуха в диапазоне от 30 до 80 %, пределы допускаемой абсолютной погрешности $\pm 2$ %. Средства измерений атмосферного давления в диапазоне от 84 до 107 кПа, пределы допускаемой абсолютной погрешности $\pm 0,5$ кПа.	Измерители температуры и влажности микропроцессорные ИТВ, модели ИТВ 1522D (рег. № 20857-07).  Барометры рабочие сетевые БРС-1М (рег. № 16006-97).
п. 9 Определение метрологических характеристик и подтверждение соответствия средства измерений метрологическим требованиям	Средства измерений напряжения постоянного тока в диапазоне от 200 мВ до 1000 В с разрешением от 1 нВ до 10 мкВ. Средства измерений электрического сопротивления в диапазоне от 100 мкОм до 1 МОм, границы относительной погрешности измерений $\pm 2$ %.	Мультиметр цифровой 2002 (рег. № 25787-08).  Калибратор-измеритель напряжения и силы тока 6430 (рег. № 49633-12).

## Окончание таблицы 3

Операции поверки, требующие применение средств поверки	Метрологические и технические требования к средствам поверки, необходимые для проведения поверки	Перечень рекомендуемых средств поверки
п. 9 Определение метрологических характеристик и подтверждение соответствия средства измерений метрологическим требованиям	<p>Буферный раствор - рабочий эталон рН 1-го разряда, значение рН 9,180 при температуре +25 °С, пределы допускаемой абсолютной погрешности <math>\pm 0,004</math>.</p> <p>Средство измерений температуры, диапазон измерений от 0 до +60 °С, пределы допускаемой абсолютной погрешности <math>\pm 0,05</math> °С.</p> <p>Электрохимическая ячейка, пределы допускаемой абсолютной погрешности измерений ЭДС <math>\pm 0,1</math> мВ.</p> <p>Калий хлористый, х.ч.</p> <p>Вода дистиллированная, рН от 5,4 до 6,6</p> <p>Средства измерений объема жидкости, класс точности 2 по ГОСТ 1770-74.</p> <p>Вспомогательное средство для обеспечения температурного режима в жидкости, диапазон регулирования температуры от 0 до 100 °С, погрешность установки температуры <math>\pm 0,2</math> °С.</p> <p>Отрезок серебряной проволоки диаметром 0,5 мм, длиной 40 мм, Ср 999,9.</p>	<p>Стандарт-титры рН СТ-1-рН-9,180 (рег. № 91680-24).</p> <p>Термометр цифровой малогабаритный ТЦМ 1520 в комплекте с термопреобразователем ПТСВ-2-1 (рег. № 20856-07)</p> <p>Электрохимическая ячейка без переноса с водородным электродом.</p> <p>Калий хлористый ГОСТ 4234-77, х.ч.</p> <p>Вода дистиллированная, ГОСТ Р 58144-2018.</p> <p>Посуда мерная стеклянная ГОСТ 1770-74</p> <p>Термостат жидкостный, Т40, нестабильность поддержания температуры <math>\pm 0,1</math> °С.</p> <p>Серебряная проволока, Ср 999,9, ГОСТ 7222-75.</p>
Примечание – Допускается использовать при поверке другие утвержденные и аттестованные эталоны единиц величин, средства измерений утвержденного типа и поверенные, удовлетворяющие метрологическим требованиям, указанным в таблице.		

## 6 ТРЕБОВАНИЯ (УСЛОВИЯ) ПО ОБЕСПЕЧЕНИЮ БЕЗОПАСНОСТИ ПРОВЕДЕНИЯ ПОВЕРКИ

При проведении поверки необходимо соблюдать правила безопасности, указанные в эксплуатационной документации на поверяемый электрод и средства поверки, правила безопасности при работе с электрооборудованием, питающимся от сети переменного тока напряжением до 1000 В.

## 7 ВНЕШНИЙ ОСМОТР СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ

7.1 Проверить комплектность электрода на соответствие эксплуатационному документу.

7.2 Провести внешний осмотр электрода на предмет:

- соответствия внешнего вида описанию типа;
- наличия, полноты и целостности маркировки;
- отсутствия видимых повреждений, которые могут повлиять на работу электрода.

7.3 Электрод считать пригодным к проведению поверки, если:

- внешний вид соответствует приведенному в описании типа;

- комплектность достаточна для проведения поверки;
  - маркировка четкая и включает все данные, необходимые для идентификации электрода (заводской номер, дата изготовления, указанная в руководстве по эксплуатации);
  - отсутствуют видимые повреждения и загрязнения;
  - соединительный кабель и электрический разъем в исправности.
- В противном случае электрод к дальнейшей поверке не допускается.

## 8 ПОДГОТОВКА К ПОВЕРКЕ И ОПРОБОВАНИЕ СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ

8.1 Выполнить измерения температуры и относительной влажности окружающего воздуха с использованием измерителя температуры и влажности микропроцессорного ИТВ, а также атмосферного давления с использованием барометра рабочего сетевого БРС-1М.

Поверку допускается проводить, если условия поверки соответствуют требованиям, указанным в п. 3.

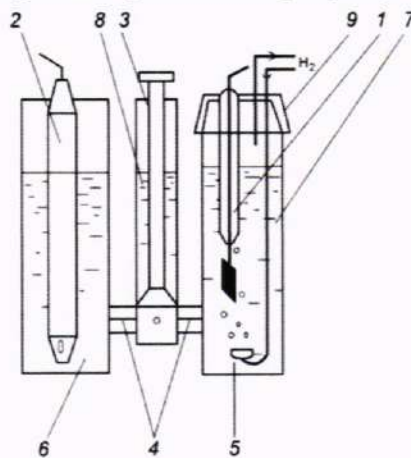
8.2 Подготовить электрод и применяемые средства поверки к работе согласно их эксплуатационным документам.

8.3 Поместить электрод в ячейку с насыщенным при  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  раствором хлористого калия и выдержать в течение не менее 24 часов.

## 9 ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТРОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК И ПОДТВЕРЖДЕНИЕ СООТВЕТСТВИЯ СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ МЕТРОЛОГИЧЕСКИМ ТРЕБОВАНИЯМ

9.1 Определение потенциала электрода относительно нормального водородного электрода при температуре (плюс  $20,0\pm 0,5$ )  $^{\circ}\text{C}$

9.1.1 Собрать измерительную схему согласно рисунку 1.



- 1 – водородный электрод; 2 – поверяемый электрод; 3 – кран двухходовой; 4 – капилляры;  
 5 – барботер водорода; 6 – отделение для поверяемого электрода с насыщенным раствором хлорида калия;  
 7 – отделение для водородного электрода с раствором тетрабората натрия; 8 – сосуд с насыщенным раствором хлорида калия; 9 – крышка, обеспечивающая герметичность ячейки

Рисунок 1 – Схема электрохимической ячейки для измерения потенциала электрода

9.1.2 Приготовить буферный раствор со значением 9,180 при температуре плюс  $25,0\text{ }^{\circ}\text{C}$  из стандарт-титра для приготовления буферных растворов-рабочих эталонов рН 1-го разряда в соответствии с инструкцией по применению.

9.1.3 Залить буферный раствор в электрохимическую ячейку с водородным электродом.

9.1.4 Подключить контакты водородного и поверяемого электродов к мультиметру.

9.1.5 Провести термостатирование электрохимической ячейки в термостате при температуре (плюс  $20,0\pm 0,5$ )  $^{\circ}\text{C}$  в течение не менее 30 мин.

9.1.6 Пропускать через буферный раствор газообразный водород до тех пор, пока не стабилизируется измеряемая мультиметром разность потенциалов  $\delta E$  между водородным электродом и поверяемым электродом (в течение 10 мин не будет происходить изменение  $\delta E$  более чем на 0,1 мВ).

9.1.7 Выполнить измерение разности потенциалов  $\delta E$ .

9.1.8 Рассчитать потенциал поверяемого электрода  $E_{эл}$ , мВ, по формуле (1):

$$E_{эл} = \delta E - k \left[ pH + \frac{1}{2} \cdot \lg \left( \frac{P_{атм} - P_{H_2O}}{P^0} \right) \right], \quad (1)$$

где  $k$  – коэффициент преобразования, равный 58,168 мВ, при температуре плюс 20,0 °С;

$pH$  – значение pH раствора тетрабората натрия концентрацией 0,01 моль/кг, равное 9,225, при температуре плюс 20,0 °С;

$P_{атм}$  – измеренное барометром атмосферное давление, при котором проводилось измерение, Па;

$P_{H_2O}$  – давление насыщенного пара воды, равное 2333 Па, при температуре плюс 20,0 °С;

$P^0$  – давление одной атмосферы в стандартных условиях, равное 101325 Па.

9.1.9 Результат операции поверки считать положительным, если потенциал электрода относительно нормального водородного электрода при температуре (плюс 20,0±0,5) °С, рассчитанный по формуле (1), находится в интервале от 199,5 до 204,5 мВ.

В противном случае результат поверки считать отрицательным.

## 9.2 Определение электрического сопротивления электрода при температуре (20±5) °С

9.2.1 Приготовить насыщенный раствор калия хлористого, для чего растворять калий хлористый в дистиллированной воде до выпадения осадка.

9.2.2 Поместить в емкость с насыщенным раствором калия хлористого поверяемый электрод и отрезок серебряной проволоки.

9.2.3 Провести термостатирование емкости в термостате при температуре плюс (20,0±0,5) °С в течение не менее 30 мин.

9.2.4 Подключить контакт электрода и свободный конец отрезка серебряной проволоки к калибратору-измерителю напряжения и силы тока.

9.2.5 Выполнить измерение электрического сопротивления  $R_i$  между отрезком серебряной проволоки и поверяемым электродом при частоте переменного тока 1 кГц.

9.2.6 Результат операции поверки считать положительным, если электрическое сопротивление электрода при температуре (20±5) °С не превышает 10 кОм.

В противном случае результат поверки считать отрицательным.

## 9.3 Определение нестабильности потенциала электрода за 8 часов работы

9.3.1 Выполнить измерение разности потенциалов водородного электрода и поверяемого электрода по пп. 9.1.1 – 9.1.7 девять раз с интервалом между измерениями 1 час, рассчитывая значение потенциала поверяемого электрода  $E_{эл i}$  для каждого  $i$ -го момента времени по формуле (1).

9.3.2 Рассчитать среднее значение ( $\overline{E_{эл}}$ ) потенциала поверяемого электрода по формуле (2) и нестабильность потенциала поверяемого электрода за 8 часов работы  $\Delta E$  по формуле (3):

$$\overline{E_{эл}} = \frac{\sum_{i=1}^9 E_{эл i}}{9}. \quad (2)$$

$$\Delta E = \max |E_{эл i} - \overline{E_{эл}}|, \quad (3)$$

9.3.3 Результат операции поверки считать положительным, если нестабильность потенциала электрода за 8 часов работы не превышает 0,5 мВ.

В противном случае результат поверки считать отрицательным.

9.4 При положительных результатах поверки электрод признается годным к применению в качестве рабочего эталона второго разряда согласно Государственной поверочной схеме для средств измерений показателя рН активности ионов водорода в водных растворах, утвержденной приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 9 февраля 2022 г. № 324.

## 10 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ПОВЕРКИ

10.1 Результаты поверки оформляют протоколом поверки произвольной формы.

10.2 Результаты поверки электродов подтверждаются сведениями о результатах поверки средств измерений, включенными в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений.

10.3 По заявлению владельца электрода или лица, представившего его на поверку, выдается свидетельство о поверке и (или) в руководство по эксплуатации электрода вносится запись о проведенной поверке, заверяемая подписью поверителя и знаком поверки, с указанием даты поверки, или выдается извещение о непригодности к применению средства измерений.

Начальник НИО-6



В.И. Добровольский