ЭКОНИКС
ЭКСПЕРТ

тел./факс: (499)600-2345
тел. сервисной службы (499)600-2345 доб.306
www.ionomer.ru, ionomer@ionomer.ru,
info@ionomer.ru, econix.expert@gmail.com

pH-метр

ЭКСПЕРТ-pH

МЕТОДИКА ПОВЕРКИ

КТЖГ.414318.008 МП

Москва
2019

СОДЕРЖАНИЕ

Настоящая методика поверки (МП) распространяется на pH-метры ЭКСПЕРТ-pH и устанавливает методы и средства их первичной и периодической поверки. Методика разработана на основании рекомендации Р 50.2.036-2004 «ГСИ. pH-метры и иономеры. Методика поверки».

Межповерочный интервал – 1 год.

1 ОПЕРАЦИИ ПОВЕРКИ

1.1 При первичной и периодической поверке pH-метров выполняют операции, указанные в таблице 1.

Таблица 1 Операции поверки

Наименование операции	№ пункта МП
1 Внешний осмотр	7.1
2 Опробование	7.2
3 Определение абсолютной погрешности измерений ЭДС измерительным преобразователем	7.3
4 Определение абсолютной погрешности измерений температуры анализируемого раствора	7.4
5 Определение основной абсолютной погрешности измерений pH	7.5
6 Определение абсолютной погрешности измерений pH при изменении температуры анализируемого раствора (с учетом дополнительной погрешности автоматической термокомпенсации)	7.6

1.2 Допускается выполнять поверку только измерительного преобразователя pH-метра по пунктам 1, 2, 3 таблицы 1, при условии дальнейшего использования измерительного преобразователя для измерений ЭДС поверенных электродных систем с преобразованием измеренных значений в единицы pH. В этом случае в свидетельстве о поверке делаются соответствующие записи согласно п. 8.2 настоящей методики.

2 СРЕДСТВА ПОВЕРКИ

2.1 При поверке pH-метров применяют средства поверки, указанные в таблице 2.

Таблица 2 — Средства поверки

Наименование средства поверки	Нормативно-технический документ	Технические, метрологические характеристики	№ пункта МП
1 Стандарт-титры для приготовления буферных растворов – рабочих эталонов рН 2-го разряда	ГОСТ 8.135-2004	Номинальные значения рН: 1,65; 4,01; 6,86; 9,18, абсолютная погрешность ± 0,01 рН	7.4 – 7.6
2 Компаратор напряжения Р3003	ТУ 2504.3771-79	Диапазон калиброванных напряжений от 0 до 11,111110 В, класс точности 0,0005	7.3
3 Имитатор электродной системы И-02	ТУ 2505.2141-76	Диапазон выходных напряжений от – 2011 до 2011 мВ, погрешность ±5 мВ	7.3
4 Термометр ТЛ-4	ГОСТ 28498-90	Диапазон измерения 0-55; 50-105 °С, цена деления 0,1 °С, класс точности 1	7.4–7.6
5 Термостат жидкостный ТЖ-ТС-01/16	ТУ 4211-001-44330709-2000	Температура от 0 до 100 °С, погрешность поддержания температуры ± 0,1 °С	7.4–7.6
6 Колбы мерные лабораторные стеклянные	ГОСТ 1770-74Е	Вместимость 1000 $см^3$, 2 класс точности	7.4–7.6
7 Вода дистиллированная	ГОСТ 6709-72	УЭП при 20 °С не более 10^{-4} См/м	7.9–7.11
8 Бумага фильтровальная	ГОСТ 12026-76		7.4–7.6

2.2 Допускается использовать другие средства поверки, технические и метрологические характеристики которых не хуже указанных в таблице 2.

2.3 Средства измерений должны быть поверены в соответствии с ПР 50.2.006-94 и иметь действующие свидетельства о поверке.

3 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ПОВЕРИТЕЛЕЙ

К проведению поверки допускаются лица, имеющие высшее или среднетехническое образование, опыт работы в области аналитической химии, ежегодно проходящие проверку знаний по технике безопасности, владеющие техникой потенциометрических измерений, изучившие настоящую методику и аттестованные в качестве поверителей.

4 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

4.1 При проведении поверки соблюдают требования безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007-76 и ГОСТ 12.4.021-75, при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019-79 и ГОСТ 12.2.007.0-75.

4.2 Помещение, в котором осуществляется поверка, должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004-91 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009-83.

4.3 Исполнители должны быть обученные правилам безопасности труда по ГОСТ 12.0.004 и проинструктированы о мерах безопасности при работе с приборами и средствами поверки.

5 УСЛОВИЯ ПОВЕРКИ

При проведении поверки соблюдают следующие условия:

– температура окружающего воздуха, °С	20 ± 5;
– относительная влажность воздуха, %	от 30 до 80;
– атмосферное давление, кПа (мм рт. ст.)	от 84,0 до 106,7 (от 630 до 800);
– напряжение питания, В	220 ± 22;
– частота напряжения питания, Гц	50 ± 1;
– вибрация, тряска, удары, внешние источники магнитных и электрических полей, влияющих на работу прибора	отсутствуют.

6 ПОДГОТОВКА К ПОВЕРКЕ

6.1 Подготавливают к работе указанные в таблице 2 средства поверки в соответствии с их эксплуатационной документацией.

6.2 Подготавливают к работе измерительный преобразователь (ИП) pH-метра, электроды и датчик температуры в соответствии с их паспортами. Из стандарт-титров по ГОСТ 8.135-2004 приготавливают, согласно указаниям паспорта на стандарт-титры, буферные растворы – рабочие эталоны pH 2-го разряда, воспроизводящие значения pH=1,65; pH=4,01; pH=6,86 и pH=9,18 при температуре (25,0±0,2) °С.

Примечание — При проведении поверки только измерительного преобразователя по п.п. 1-3 таблицы 1, электроды, датчик температуры и буферные растворы к работе не подготавливают.

7 ПРОВЕДЕНИЕ ПОВЕРКИ

7.1 Внешний осмотр

7.1.1 При внешнем осмотре проверяют:
- комплектность pH-метра согласно разделу 4 РЭ;
- отсутствие механических повреждений корпуса ИП, индикатора и клавиатуры;
- чистоту разъемов и гнезд;
- правильность и четкость маркировки согласно п. 5.2.2 РЭ;
- отсутствие механических повреждений электродов.

7.1.2 pH-метры с дефектами, затрудняющими эксплуатацию, бракуют и к дальнейшей поверке не допускают.

7.2 Опробование

7.2.1 Включают ИП кнопкой «ВКЛ» (нажатием и удержанием в течении 1 секунды) и кнопками «▲» и «▼» проверяют переключение режимов работы «pH-метр», «термометр» и «вольтметр». Приборы, у которых не удается установить режимы работы, бракуют и к дальнейшей поверке не допускают.

7.2.2 Проверяют степень зарядки аккумулятора (см. п. 7.5 РЭ) и при необходимости заряжают его через зарядное устройство, входящее в комплект поставки pH-метра.

7.3 Определение абсолютной погрешности измерений ЭДС

7.3.1 Для определения абсолютной погрешности измерений ЭДС измерительным преобразователем собирают установку согласно схеме, приведенной на рисунке А.1 приложения А. На имитаторе электродной системы устанавливают сопротивление в цепи измерительного электрода 500 МОм, а в цепи вспомогательного электрода – 10 КОм, для чего нажимают кнопки «500» переключателя «$R_И$» и «10» переключателя «$R_В$».

7.3.2 С помощью кнопок «▲» и «▼» выбирают режим «вольтметр» и нажимают кнопку «ИЗМ». Прибор начинает измерение ЭДС.

7.3.3 Изменяя выходное напряжение компаратора, устанавливают последовательно значения $E(уст)_i$ указанные в таблице 3.

Таблица 3

Номер изм. (i)	$E(уст)_i$, мВ	$E(изм)_i$	ΔE_i
1	минус 2000,0		
2	минус 1000,0		
3	минус 500,0		
4	0,0		
5	500,0		
6	1000,0		
7	2000,0		

7.3.4 Измеряют напряжение в каждой точке и после установления показаний прибора фиксируют значения $E(изм)_i$ и заносят их в таблицу 3. По окончании измерений нажимают кнопку «ОТМ». При этом прибор возвращается в состояние выбора режимов.

7.3.5 Абсолютную погрешность каждого измерения ЭДС ΔE_i рассчитывают по формуле (1):

$$\Delta E_i = E(уст)_i - E(изм)_i, \qquad (1)$$

7.3.6 Рассчитанные значения ΔE_i заносят в таблицу 3. Для всех измерений ΔE_i не должны превышать ±1,0 мВ. В противном случае прибор бракуют и к дальнейшей поверке не допускают.

7.4 Определение абсолютной погрешности измерений температуры анализируемого раствора

7.4.1 Определение абсолютной погрешности измерений температуры анализируемого раствора рН-метром выполняют в 6-ти точках диапазона при номинальных значениях температуры раствора $T_{ном}$: 0; 5; 20; 60; 80; 100 °С путем сравнения результатов измерений температуры раствора рН-метром и эталонным термометром ТЛ-4.

7.4.2 Измерения проводят в следующей последовательности:

А) Собирают установку и подключают необходимые средства измерений в соответствии со схемой, приведенной на рисунке А.2 приложения А;

Б) Погружают чувствительные части датчика температуры рН-метра (ТДС-3) и эталонного термометра (ТЛ-4) на глубину 13 см в термостатированный при температуре T_{01} =(0±0,2)°С стакан 6 с дистиллированной водой (далее – водой).

В) После выдержки в воде в течение 3 – 5 минут (воду интенсивно перемешивают) фиксируют значения температуры, измеренной рН-метром и термометром ТЛ-4. Для этого кнопками «▲» и «▼» выбирают режим «термометр» и нажимают кнопку «ИЗМ». Прибор начинает измерение температуры.

Г) Повторяют операции Б) и В) при температуре воды T_{02} =(5±0,2)°С, T_{03}=(20±0,2) °С, T_{04} =(60±0,2) °С, T_{05}=(80±0,2) °С, T_{06}=(100±0,2) °С.

Результаты измерений температуры растворов рН-метром и эталонным термометром заносят в таблицу 4 и фиксируют в рабочем журнале.

Таблица 4

$T_{i\ ном}$, °С	$T_{i\ изм}$	$T_{i\ эт}$	ΔT_i
0			
5			
20			
60			
80			
100			

7.4.3 Абсолютную погрешность измерений температуры анализируемого раствора определяют как наибольшее значение модуля разности между значениями температуры, измеренными pH-метром и эталонными (измеренными эталонным термометром), и вычисляют по формуле:

$$\Delta T = \max|\Delta T_i| = \max|T_{i\ изм} - T_{i\ эт}| \qquad (2)$$

где ΔT – абсолютная погрешность измерений температуры раствора,

ΔT_i – вычисленные значения абсолютной погрешности в выбранных точках диапазона температуры раствора;

$T_{i\ изм}$ - измеренные pH-метром значения температуры раствора в выбранных точках диапазона;

$T_{i\ эт}$ - эталонные (измеренные эталонным термометром) значения температуры раствора в выбранных точках диапазона.

i= 1, 2, … – выбранные точки диапазона измерения температуры.

7.4.4 Рассчитанные значения ΔT_i заносят в таблицу 4 и по ним определяют значение $\Delta T = \max|\Delta T_i|$. Абсолютная погрешность измерений температуры раствора ΔT, вычисленная по формуле (2), не должна превышать (по абсолютной величине) нормативного значения, указанного в РЭ (± 0,5°С). Если это не так, проводят градуировку датчика температуры в соответствие с п. 6.4.2 РЭ и повторяют измерения. Если при повторных измерениях погрешность превышает нормативное значение (± 0,5°С), поверяемый pH-метр бракуют и к дальнейшей поверке не допускают.

7.5 Определение основной абсолютной погрешности измерений pH

7.5.1 Определение основной абсолютной погрешности измерений pH выполняют pH-метром с подключенной электродной системой. Для этого собирают установку согласно схеме, приведенной на рисунке А.3 приложения А.

7.5.2 Устанавливают температуру в термостате (25,0±0,2) °С.

7.5.3 Выполняют согласно п. 6.4.1 РЭ градуировку потенциометрического канала по двум точкам, используя буферные растворы, воспроизводящие значения pH=9,18 и pH=1,65 при температуре (25,0±0,2) °С и вводят координату E_i изопотенциальной точки электрода. Температура буферных растворов должна иметь значение (25,0±0,2) °С. Для контроля температуры используют эталонный термометр ТЛ-4. Между измерениями стакан, электроды, датчик температуры и термометр тщательно промывают дистиллированной водой и осушают фильтровальной бумагой.

7.5.4 Выполняют согласно указаниям п. 6.3.1 РЭ измерение pH буферного раствора, воспроизводящего эталонное значение $pH_{ЭТ}$=4,01 (или $pH_{ЭТ}$=6,86) при температуре (25,0±0,2) °С. Буферный раствор при измерениях должен быть термостатирован при температуре (25,0±0,2) °С. Для контроля температуры используют эталонный термометр ТЛ-4. После установления показания на дисплее pH-метра фиксируют измеренное значение pH(изм) в рабочем журнале.

7.5.5 Измерение по п. 7.5.4 выполняют не менее 3-х раз. Если максимальное расхождение результатов измерений pH не превышает нормативного значения основной абсолютной погрешности, установленного в РЭ (± 0,05 ед. pH), вычисляют среднее арифметическое измеренных значений $pH_{ср}$(изм).

7.5.6 Основную абсолютную погрешность измерений pH с подключенной к ИП электродной системой, ΔpH, рассчитывают по формуле:

$$\Delta pH = pH_{ср}(изм) - pH_{ЭТ} \qquad (3)$$

7.5.7 Расчеты выполняют в рабочем журнале. Значение ΔpH, вычисленное по формуле (3), не должно превышать нормативного значения, приведенного в РЭ (± 0,05 ед. pH). В противном случае операции поверки по п.п. 7.5.2 – 7.5.6 повторяют на свежеприготовленных растворах. Если при повторных измерениях погрешность превышает нормативное значение (± 0,05 ед. pH), поверяемый pH-метр бракуют и к дальнейшей поверке не допускают.

7.6 Определение абсолютной погрешности измерений pH при изменении температуры анализируемого раствора (с учетом дополнительной погрешности автоматической термокомпенсации)

7.6.1 Для определения абсолютной погрешности измерений pH при изменении температуры анализируемого раствора (с учетом дополнительной погрешности автоматической термокомпенсации) применяют буферные растворы - рабочие эталоны pH 2-го разряда с эталонными значениями pH при 25 °С $pH_{ЭТ}$= 4,01 или $pH_{ЭТ}$= 6,86. Измерения выполняют при температуре буферного раствора, соответствующей верхнему пределу диапазона температурной компенсации pH-метра (80°С). Измерения проводят на установке, собранной согласно схеме, приведенной на рисунке А.3 приложения А, при этом поверяемый pH-метр должен быть отградуирован при температуре (25,0±0,2) °С при проведении поверки по п. 7.5.

7.6.2 Измерения выполняют в следующей последовательности:

А) Помещают в термостат стакан с буферным раствором – рабочим эталоном pH и устанавливают температуру в термостате (80,0±0,2) °С. Температуру буферного раствора в термостате измеряют эталонным термометром ТЛ-4.

Б) Измеряют, согласно указаниям п. 6.3.1 РЭ, значения pH буферного раствора, термостатированного при температуре (80,0±0,2) °С (при этом на дисплее прибора рядом с показанием pH должен появиться символ «ТК», означающий переход прибора в режим автоматической термокомпенсации). Электроды и датчик температуры во время измерения должны быть погружены в раствор на всю длину рабочей части (примерно на 13 см). После установления показания на дисплее pH-метра фиксируют значение pH(изм) в рабочем журнале.

В) Измерения повторяют не менее трех раз и оценивают максимальное расхождение результатов измерений pH. Если максимальное расхождение результатов измерений pH не превышает по абсолютной величине основной погрешности измерения pH (0,05 pH), то результаты измерений усредняют и находят среднее арифметическое значение $pH_{CP}^{t}(изм)$ при температуре раствора t=80 °С.

7.6.3 Абсолютную погрешность измерений pH при изменении температуры анализируемого раствора (с учетом дополнительной погрешности автоматической термокомпенсации) вычисляют по формуле:

$$\Delta_T = pH_{CP}^{t}(изм) - pH_{ЭТ} . \qquad (4)$$

где $pH_{CP}^{t}(изм)$ – среднее арифметическое измеренных pH-метром значений pH буферного раствора при температуре t= 80 °С;

$pH_{ЭТ}$ - значение pH при температуре t= 80 °С применяемого буферного раствора – рабочего эталона pH (определяется по таблице 3 ГОСТ 8.134-98).

7.6.4 Значение Δ_T, рассчитанное по формуле (4), не должно превышать по абсолютной величине погрешности, указанной в РЭ (0,07 pH). В противном случае pH-метр бракуют и дальнейшую поверку не проводят.

8 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ПОВЕРКИ

8.1 При положительных результатах поверки pH-метра по п.п. 1 - 6 таблицы 1 выдается свидетельство о поверке pH-метра в соответствии с ПР 50.2.006 и (или) наносится оттиск поверительного клейма по ПР 50.2.007 в предусмотренном месте на корпусе pH-метра или в РЭ.

8.2 При положительных результатах поверки измерительного преобразователя pH-метра по п.п. 1 - 3 таблицы 1 выдается свидетельство о поверке ИП в соответствии с ПР 50.2.006 (при этом записи в свидетельстве о поверке делаются по форме, приведенной в приложении Б) и (или) наносится оттиск поверительного клейма по ПР 50.2.007 в предусмотренном месте на корпусе pH-метра или в РЭ.

8.3 При отрицательных результатах поверки выдают «Извещение о непригодности» по ПР 50.2.006 с указанием причин или делают соответствующую запись в руководстве по эксплуатации. pH-метр к применению не допускают.

Приложение А
(*обязательное*)

Схемы подключения средств измерений при поверке pH-метра

Рисунок А.1 — Схема установки для поверки измерительного преобразователя.

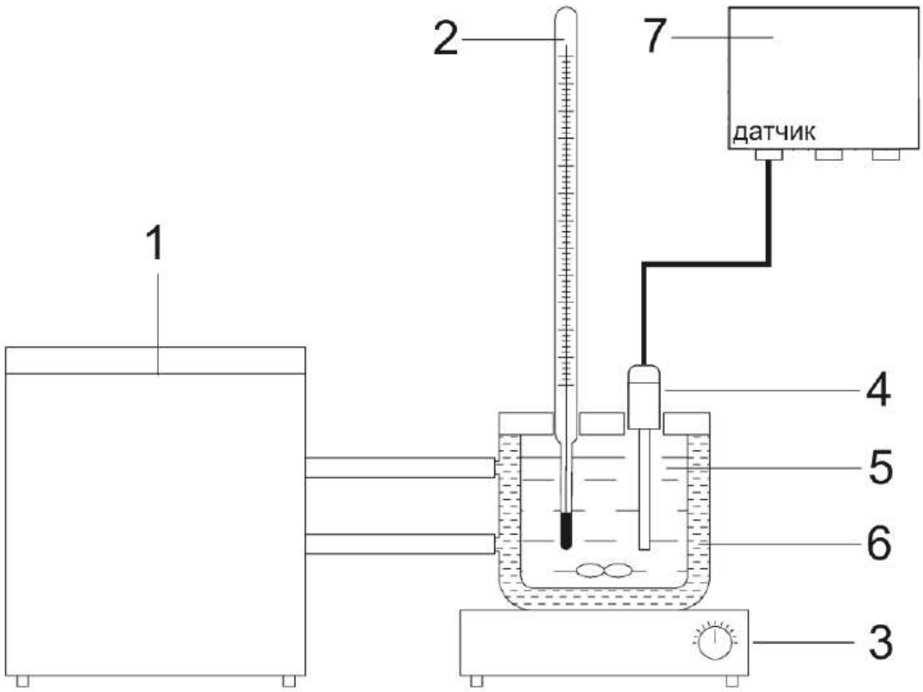

Рисунок А.2 – Схема установки для определения абсолютной погрешности измерений температуры.

1. Термостат жидкостный.
2. Эталонный термометр.
3. Магнитная мешалка.
4. Датчик температуры.
5. Вода.
6. Термостатируемый стакан.
7. ИП «Эксперт-рН».

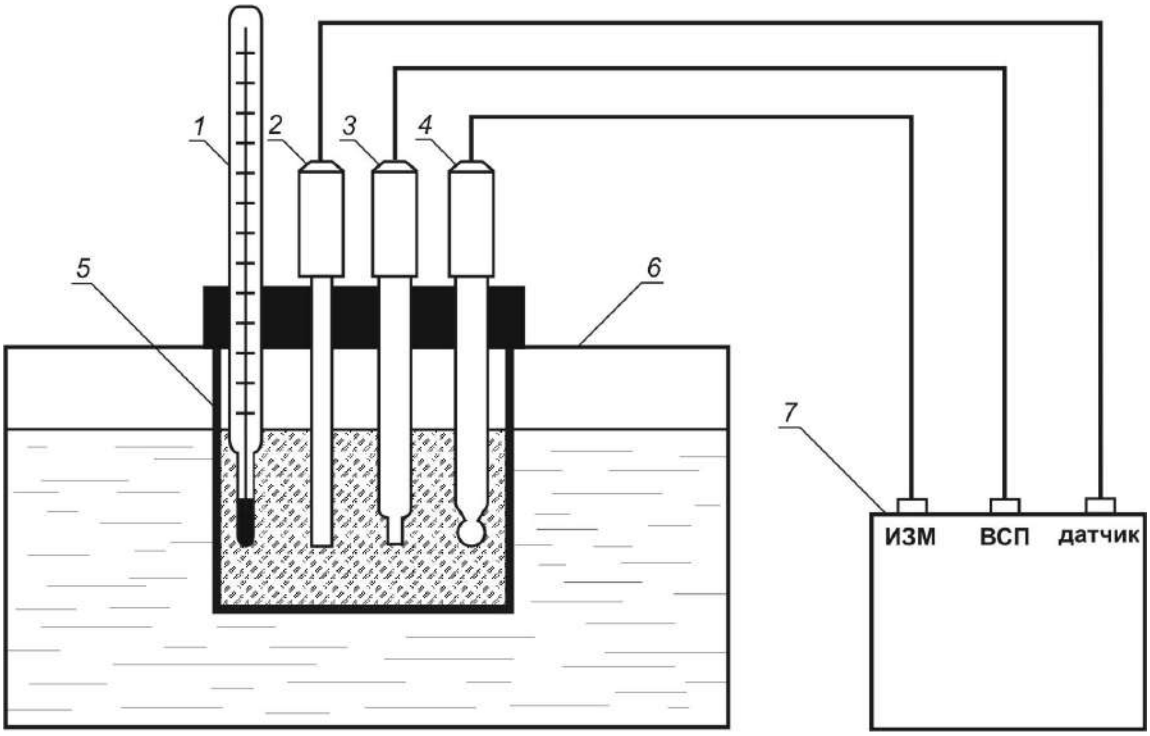

Рисунок А.3 — Схема установки для определения абсолютной погрешности при измерении pH с подключенной к ИП электродной системой

1 – термометр эталонный,
2 – датчик температуры,
3 – электрод сравнения,
4 – измерительный pH-электрод (при использовании комбинированного электрода подключение производится только к разъему «ИЗМ» ИП),
5 – стакан с буферным раствором – рабочим эталоном pH,
6 – термостат водяной,
7 – ИП «Эксперт-pH».

Приложение Б
(*обязательное*)

Форма записей в свидетельстве о поверке измерительного преобразователя

СВИДЕТЕЛЬСТВО
О ПОВЕРКЕ
№ ______

Действительно до
____

Средство измерений ***Измерительный преобразователь рН-метра ЭКСПЕРТ-рН***

____

заводской номер ____

принадлежащее ____

поверено и на основании результатов первичной (периодической) поверки признано пригодным к применению ***в качестве рабочего средства измерений ЭДС электродных систем*** ____.

Оттиск
поверительного клейма
или печати

______________________	______________________	______________________
должность руководителя подразделения	подпись	инициалы, фамилия

Поверитель	______________________	______________________
	подпись	инициалы, фамилия

«______» _______________ 20____г.

Примечание — Оборотная сторона свидетельства заполняется в соответствии с нормативными документами по поверке СИ