

УТВЕРЖДАЮ

Первый заместитель генерального
директора - заместитель по научной работе
ФГУП «ВНИИФТРИ»

А.Н. Щипунов

« 15 »

2016 г.



**рН-МЕТРЫ ПРОМЫШЛЕННЫЕ
рН-41**

МЕТОДИКА ПОВЕРКИ

АВДП.414332.001 МП

СОДЕРЖАНИЕ

1 ОПЕРАЦИИ ПОВЕРКИ	3
2 СРЕДСТВА ПОВЕРКИ.....	4
3 УСЛОВИЯ ПОВЕРКИ И ПОДГОТОВКА К НЕЙ	4
4 ПРОВЕДЕНИЕ ПОВЕРКИ	5
5 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ПОВЕРКИ.....	9
ПРИЛОЖЕНИЕ А.....	10

ВВЕДЕНИЕ

Настоящая методика поверки устанавливает методы и средства первичной и периодической поверок на рН-метры промышленные рН-41 (далее – рН-метры), выпускаемые по ТУ 4215-085-10474265-2006, и предназначенные для измерения активности ионов водорода (рН) и температуры (Т) или окислительно-восстановительного потенциала (ОВП) анализируемой жидкости, а так же порядок оформления результатов поверки.

Поверке подвергаются применяемые в сфере государственного метрологического контроля и надзора все вновь выпускаемые, выходящие из ремонта и находящиеся в эксплуатации рН-метры. Методика поверки может быть использована для проведения калибровки рН-метров.

Интервал между поверками составляет 1 год.

1 ОПЕРАЦИИ ПОВЕРКИ

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

Таблица 1 – Операции поверки

Наименование операции	Номер пункта методики поверки	Проведение операции при	
		первичной поверке	периодической поверке
1 Внешний осмотр	4.1	+	+
2 Опробование	4.2	+	+
3 Определение абсолютной погрешности измерения температуры	4.3.1	+	+
4 Определение абсолютной погрешности измерения рН	4.3.2	+	+
5 Определение абсолютной погрешности измерения ОВП	4.3.3	+	+
6 Определение дополнительной погрешности измерения рН, связанной с изменением температуры контролируемой среды (погрешность термокомпенсации)	4.3.4	+	+

Пункты методики поверки 4.1, 4.2, 4.3.1, 4.3.2 должны проводиться в обязательном порядке. Пункты методики поверки 4.3.3, 4.3.4 носят рекомендательный характер и выполняются по требованию заказчика.

При определении абсолютной погрешности измерения рН следует указывать диапазон значений водородного показателя в котором проводились измерения.

2 СРЕДСТВА ПОВЕРКИ

2.1 Перечень средств измерений, испытательного оборудования и материалов, необходимых для проведения поверки анализаторов приведен в таблице 2.

Номер пункта методики поверки	Перечень основных и вспомогательных средств поверки
	Стандарт-титры или буферные растворы - рабочие эталоны 2-го и 3-го разряда по ГОСТ 8.135 (пределы допускаемой абсолютной погрешности воспроизведения $pH \pm 0,01$ и $\pm 0,03$ соответственно)
	Стандарт-титры СТ-ОВП-01 (воспроизводимое значение Eh для СТ-ОВП-01-1 298 мВ, воспроизводимое значение Eh для СТ-ОВП-01-2 605 мВ, пределы допускаемой абсолютной погрешности воспроизведения $Eh \pm 3$ мВ)
	Водяной термостат (диапазон регулирования температуры от 0 до 95 °С, погрешность установки температуры $\pm 0,3$ °С)
	Термометры ртутные стеклянные лабораторные ТЛ-4 (диапазон 0 - 105 °С, цена деления 0,1 °С)
	Мегомметр Е6-24/1 (предел измерений сопротивления не ниже 100 МОм)
	Миллиамперметр (класс точности 0,2)
	Вода дистиллированная по ГОСТ 6709
	Посуда мерная лабораторная стеклянная по ГОСТ 1770

2.2 Допускается использование других средств измерений и испытательного оборудования с метрологическими и техническими характеристиками не ниже указанных.

2.3 Все средства измерений, применяемые при поверке, должны иметь действующие свидетельства о поверке установленного образца, а испытательное оборудование – действующие аттестаты установленного образца.

2.4 Схемы подключения и методы настройки для поверки анализаторов приведены в руководствах по эксплуатации (далее РЭ) на соответствующие модификации.

3 УСЛОВИЯ ПОВЕРКИ И ПОДГОТОВКА К НЕЙ

3.1 При проведении поверки должны соблюдаться следующие условия:

- температура окружающего воздуха (20 ± 5) °С;
- относительная влажность от 30 до 80 %;

- атмосферное давление от 84 до 106,7 кПа;
(от 630 до 800 мм рт. ст.);
- напряжение сети (220 ± 10) В;
- частота (50 ± 1) Гц;

3.2 При проведении поверки соблюдают требования техники безопасности: при работе с химическими реактивами – по ГОСТ 12.1.007 и ГОСТ 12.4.021; при работе с электроустановками – по ГОСТ 12.1.019 и ГОСТ 12.2.007.0, а также указания соответствующих разделов эксплуатационной документации средств поверки.

3.3 К проведению поверки допускаются лица, изучившие документацию на приборы и средства поверки, прошедшие инструктаж по технике безопасности и имеющие право на поверку (аттестованные в качестве поверителей).

3.4 Помещения, в которых проводят работы с растворами, должны быть оборудованы устройствами приточно-вытяжной вентиляции и вытяжными шкафами в соответствии с требованиями ГОСТ 12.1.004.

3.5 Помещения, в которых проводят поверку, должны соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009.

3.6 При работе с растворами следует применять индивидуальные средства защиты по типовым отраслевым нормам.

3.7 Место для работы с растворами должно быть обеспечено подводом проточной питьевой воды.

3.8 Использованные растворы разрешается сливать только в специально подготовленную посуду с крышками, слив растворов в общую канализационную сеть не допускается.

3.9 Приготовить буферные растворы – рабочие эталоны ОВП из стандарт-титров СТ-ОВП-01 в соответствии с инструкцией.

3.10 К аналоговому выходу рН-метра в соответствии со схемой подключения из РЭ подключить миллиамперметр через сопротивление нагрузки: 0,25 кОм для диапазонов изменения выходного тока (4...20) и (0...20) мА и 1,0 кОм для диапазона изменения выходного тока (0...5) мА.

4 ПРОВЕДЕНИЕ ПОВЕРКИ

4.1 Внешний осмотр

4.1.1 При проведении внешнего осмотра проверить визуально:

- комплектность анализатора в соответствии с паспортом;
- наличие в ЭД на прибор его метрологических характеристик;

- отсутствие неисправностей органов управления (кнопок), разъёмов, клемм, штуцеров;
- отсутствие повреждений корпусов, соединительных проводов (кабелей), и датчиков;
- четкость и правильность маркировки (обозначение прибора, наименование или товарный знак предприятия-изготовителя, заводской номер, обозначение переключателей, соединителей, гнезд, зажимов).

4.1.2 рН-метры, не соответствующие всем вышеперечисленным требованиям, бракуют и дальнейшую поверку не проводят.

4.2 Опробование

4.2.1 Проверить функционирование прибора в различных режимах измерений. При изменении диапазонов, пределов измерений или режима работы после возвращения их в исходное положение показания прибора должны восстанавливаться.

4.2.2 В соответствии с указаниями РЭ проверить электрическое сопротивление изоляции цепей измерительного преобразователя (ИП) при отключенном электропитании. Мегомметром измерить сопротивление между корпусом (клемма заземления) и контактами выходных разъёмов, а также между нормально-разомкнутыми контактами исполнительных реле. Измеренные значения сопротивления должны быть не ниже 20 МОм.

4.2.3 Приборы, имеющие нарушения функционирования, бракуют и дальнейшую проверку не проводят.

4.3 Определение метрологических характеристик

4.3.1 Определение абсолютной погрешности измерения температуры

4.3.1.1 Перевести рН-метр в режим измерения температуры или в режим, при котором производится индикация значения температуры, в соответствии с указаниями РЭ. К аналоговому выходу рН-метра в соответствии со схемой подключения из РЭ подключить миллиамперметр через сопротивление нагрузки: 0,25 кОм для диапазонов изменения выходного тока (4...20) и (0...20) мА и 1,0 кОм для диапазона изменения выходного тока (0...5) мА.

4.3.1.2 Установить на термостате температуру 5 °С.

4.3.1.3 Погрузить датчик анализатора и термометр в термостат.

4.3.1.4 Выждать время, достаточное для установления теплового равновесия раствора (не менее 5 минут). Зафиксировать в протоколе значения показаний рН-метра, термометра и выходного тока по миллиамперметру.

4.3.1.5 Провести измерения по пп. 4.3.1.2 – 4.3.1.4 при температурах 20, 50 и 95 °С

4.3.1.6 Рассчитать абсолютную погрешность измерения температуры анализируемой жидкости по формуле (1):

$$\Delta t = t_{и} - t_{т}, \quad (1)$$

где: Δt - абсолютная погрешность измерения температуры, °С; $t_{и}$ - показание анализатора, °С; $t_{т}$ - показание термометра, °С.

4.3.1.7 Рассчитать основную приведенную погрешность преобразования температуры в выходной сигнал постоянного тока по формуле (4):

$$\delta = ((I_{изм} - I_{расч}) / I_{д}) \cdot 100 \%, \quad (2)$$

$$I_{расч} = I_{мин} + (I_{макс} - I_{мин}) \frac{A_{изм} - A_{мин}}{A_{макс} - A_{мин}} \quad (2.a)$$

где: $I_{изм}$ - значение измеренного выходного тока (мА); $I_{расч}$ - расчетное значение выходного тока, мА, определяемое по формуле (2.a); $I_{мин}$, $I_{макс}$ - минимальное и максимальное значение тока выходного сигнала; $A_{мин}$, $A_{макс}$ - минимальное и максимальное значение диапазона измерений; $A_{изм}$ - показание анализатора; $I_{д}$ - диапазон (разность между максимальным и минимальным значениями) изменения выходного тока (мА).

4.3.1.8 Если значения Δt , рассчитанные для каждой выбранной отметки шкалы температур поверяемого анализатора находятся в пределах $\pm 0,5$ °С, а значения основных приведенных погрешностей преобразования температуры в выходной сигнал постоянного тока находятся в пределах $\pm 0,5$ %, переходят к следующему пункту, иначе рН-метр бракуют и дальнейшую поверку не проводят.

4.3.2 Определение абсолютной погрешности измерения рН

4.3.2.1 Подготовить рН-метр с датчиком рН к эксплуатации в соответствии с руководством по эксплуатации на соответствующую модификацию. Перевести рН-метр в режим ручного ввода температуры, $T_p = 25$ °С.

4.3.2.2 С помощью двух буферных растворов - рабочих эталонов рН, воспроизводящих значения рН = 1,65 и рН = 9,18 при температуре растворов ($25 \pm 0,2$) °С, провести настройку (градуировку) рН-метра в соответствии с указаниями РЭ.

4.3.2.3 Для рН-метров с пределом допускаемой погрешности измерения рН $\pm 0,05$ провести по три измерения рН буферных растворов, воспроизводящих значения рН = 4,01 и рН = 10,00 при температуре растворов ($25 \pm 0,2$) °С. Для рН-метров с пределом допускаемой погрешности измерения рН $\pm 0,1$ провести измерение рН буферного раствора - рабочего эталона рН, воспроизводящего значения рН = 4,01 при температуре раствора ($25 \pm 0,2$) °С. Зафиксировать в протоколе показания рН-метра и значения выходного тока по миллиамперметру.

Примечание: Допускается использовать другие значения буферных растворов по ГОСТ 8.135, в зависимости от свойств жидких сред, в которых проводится определение водородного показателя.

4.3.2.5 Рассчитать абсолютную погрешность измерения рН по формуле (3):

$$\Delta pH = pH_{и} - pH_{эт}, \quad (3)$$

где: ΔpH - абсолютная погрешность измерения рН; $pH_{и}$ – показание рН-метра; $pH_{эт}$ – значение рН из паспорта соответствующего буферного раствора.

4.3.2.6 Рассчитать допускаемую приведенную основную погрешность преобразования измеренного значения рН в выходной сигнал постоянного тока по формуле (2).

4.3.2.7 Если значения абсолютной погрешности измерения рН находятся в пределах:

- для рН-метров в комплекте с электродами 201020, ASP, Polilyt - $\pm 0,05$
- для рН-метров в комплекте с электродами ID, ЭСК-1, ЭС-71, SZ, ЭВЛ-1М3.1 - $\pm 0,1$,

а значения основных приведенных погрешностей преобразования значения рН в выходной сигнал постоянного тока, %, находятся в пределах

$$\pm \left(0,25 + 0,35 \left(\frac{D_{\max}}{D_i} - 1 \right) \right),$$

где D_{\max} – максимальный диапазон измерений рН ($D_{\max} = 14$),

D_i – выбранный диапазон измерений (разность между верхним и нижним пределами диапазона измерения, но не менее 1 рН),

то переходят к следующему пункту, иначе рН-метр бракуют и дальнейшую поверку не проводят.

4.3.3 Определение абсолютной погрешности измерения ОВП

4.3.3.1 Подготовить рН-метр с датчиком ОВП к эксплуатации в соответствии с руководством по эксплуатации на соответствующую модификацию.

4.3.3.2 Приготовить буферные растворы – рабочие эталоны ОВП из стандарт-титров в соответствии с прилагаемой инструкцией.

4.3.3.3 С помощью приготовленных буферных растворов - рабочих эталонов ОВП, воспроизводящих значения ОВП 298 мВ и 605 мВ при температуре растворов $(25 \pm 0,2)$ °С, провести настройку (градуировку) рН-метра в соответствии с указаниями РЭ. В случае, если предусмотрена только одноточечная градуировка прибора, использовать буферный раствор со значением ОВП 605 мВ.

4.3.3.4 Провести по три измерения ОВП для каждого приготовленного буферного раствора – рабочего эталона ОВП. Зафиксировать в протоколе показания рН-метра.

4.3.3.5 Рассчитать абсолютную погрешность измерения рН по формуле (4):

$$\Delta E_h = E_{h_{и}} - E_{h_{эт}}, \quad (4)$$

где: ΔE_h - абсолютная погрешность измерения ОВП, мВ; $E_{h_{и}}$ - показание рН-метра, мВ; $E_{h_{эт}}$ - значение ОВП из паспорта соответствующего буферного раствора, мВ.

4.3.3.6 Если значения абсолютной погрешности измерения ОВП находятся в пределах ± 5 мВ, переходят к следующему пункту, иначе рН-метр бракуют и дальнейшую поверку не проводят.

4.3.4 Определение дополнительной погрешности измерения рН, связанной с изменением температуры контролируемой среды (погрешность термокомпенсации)

4.3.4.1 Перевести рН-метр в режим автоматического измерения температуры.

4.3.4.2 Провести по три измерения рН буферных растворов, воспроизводящих значения рН = 1,65 и рН = 9,18 при температуре растворов ($50 \pm 0,2$) °С. Зафиксировать в протоколе показания рН-метра.

4.3.4.3 Рассчитать дополнительную абсолютную погрешность измерения рН по формуле (5):

$$\Delta pH_{д} = pH_{и} - pH_{эт}, \quad (5)$$

где: $\Delta pH_{д}$ - дополнительная абсолютная погрешность измерения рН; $pH_{и}$ - показание рН-метра; $pH_{эт}$ - значение рН из паспорта соответствующего буферного раствора.

4.3.4.4 Если значения абсолютной погрешности измерения рН находятся в пределах:

- для рН-метров в комплекте с электродами 201020, ASP, Polilyt - $\pm 0,03$
- для рН-метров в комплекте с электродами ID, ЭСК-1, ЭС-71, SZ, ЭВЛ-1МЗ.1 - $\pm 0,05$,

то результаты поверки считают положительными, иначе рН-метр бракуют.

5 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ПОВЕРКИ

5.1 При положительных результатах первичной поверки нанести оттиск поверительного клейма в паспорте рН-метра.

5.2 При проведении периодических и внеочередных поверок при положительных результатах поверки оформить свидетельство о поверке установленного образца.

5.3 При отрицательных результатах поверки рН-метр к дальнейшей эксплуатации не допускать, выдать извещение о непригодности к применению установленного образца с указанием причины непригодности.

Методику поверки разработал:

Начальник лаборатории 630



С.В. Прокунин

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Список нормативных и технических документов

ГОСТ 1770-74	Посуда мерная лабораторная стеклянная цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия
ГОСТ 8.135-2004	Стандарт-титры для приготовления буферных растворов - рабочих эталонов рН 2-го и 3-го разрядов. Технические и метрологические характеристики. Методы их определения
ГОСТ 6709-72	Реактивы. Вода дистиллированная. Технические условия
ГОСТ 12026-76	Бумага фильтровальная лабораторная. Технические условия
ГОСТ 22171-90	Анализаторы жидкости кондуктометрические лабораторные. Общие технические условия
ГОСТ 12.1.004-91	Система стандартов безопасности труда. Пожарная безопасность. Общие требования
ГОСТ 12.1.007-76	Система стандартов безопасности труда. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности
ГОСТ 12.1.019-2009	Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты
ГОСТ 12.2.007.0-75	Система стандартов безопасности труда. Изделия электротехнические. Общие требования безопасности
ГОСТ 12.4.009-83	Система стандартов безопасности труда. Пожарная техника для защиты объектов. Основные виды. Размещение и обслуживание
ГОСТ 12.4.021-75	Система стандартов безопасности труда. Системы вентиляционные. Общие требования