

А.1 Область применения

А.1.1 Настоящая методика распространяется на рН-метр МАРК-904, предназначенный для измерения показателя активности ионов водорода (рН), температуры водных растворов, а также электродвижущей силы (ЭДС) и устанавливает методы и средства его первичной и периодической поверки.

Интервал между поверками – 1 год.

А.2 Используемые нормативные документы

РМГ 51-2002 Государственная система обеспечения единства измерений. Документы на методики поверки средств измерений. Основные положения.

ГОСТ 8.120-2014 Государственная система обеспечения единства измерений. Государственная поверочная схема для средств измерений рН.

Р 50.2.036-2004 Государственная система обеспечения единства измерений. рН-метры и иономеры. Методика поверки.

А.3 Метрологические характеристики, проверяемые при поверке

Пределы допускаемой основной абсолютной погрешности рН-метра при измерении рН при температуре анализируемой среды $(25,0 \pm 0,2) ^\circ\text{C}$ и температуре окружающего воздуха $(20 \pm 5) ^\circ\text{C}$ должны быть, рН $\pm 0,050$.

Пределы допускаемой дополнительной абсолютной погрешности рН-метра при измерении рН, вызванной изменением температуры анализируемой среды в диапазоне температурной компенсации рН-метра в соответствии с таблицей А.3.1 (погрешность термокомпенсации рН-метра), должны быть, рН $\pm 0,100$.

Таблица А.3.1 – Диапазон температурной компенсации рН-метра

| Тип применяемых электродов | Диапазон температурной компенсации рН-метра, °С |
|---|---|
| Электрод стеклянный комбинированный ЭСК-10601/7(К80.7) | от плюс 5 до плюс 50 |
| Электрод стеклянный комбинированный ЭСК-10601/4(К80.7) | |
| Электрод стеклянный комбинированный лабораторный ЭСКЛ-08М | |
| Электрод стеклянный комбинированный лабораторный ЭСКЛ-08М.1 | |
| Комбинированный рН-электрод с гелевым заполнением, тип 201020/51-18-04-22-120/837 | |
| Электрод стеклянный ЭС-10601/7(К80.7) | |
| Электрод стеклянный ЭС-10601/4(К80.7) | |
| Электрод сравнения ЭСр-10101-3,0(К80.4) | |
| Электрод сравнения ЭСр-10103-3,0(К80.4) | |
| Электрод стеклянный лабораторный ЭСЛ-43-07СР | |
| Электрод вспомогательный лабораторный ЭВЛ-1М3.1 | |

Пределы допускаемой основной абсолютной погрешности рН-метра при измерении температуры анализируемой среды при температуре окружающего воздуха (20 ± 5) °С должны быть, °С $\pm 0,3$.

Пределы допускаемой основной абсолютной погрешности преобразователя при измерении ЭДС при температуре окружающего воздуха (20 ± 5) °С должны быть, мВ $\pm 0,5$.

А.4 Операции поверки

При проведении поверки должны быть выполнены операции, указанные в таблице А.4.1.

Таблица А.4.1

| Наименование операции | Номера пп. методики поверки | Необходимость проведения операции при | |
|--|--------------------------------------|--|--------------------------|
| | | первичной поверке | периодической поверке |
| 1 Внешний осмотр | А.10.1 | + | + |
| 2 Опробование | А.10.2 | + | + |
| 3 Определение основной абсолютной погрешности рН-метра при измерении рН | А.10.3 | + | + |
| 4 Определение дополнительной погрешности рН-метра при измерении рН, вызванной изменением температуры анализируемой среды (погрешность температурной компенсации рН-метра) | А.10.4 | + | + |
| 5 Определение основной абсолютной погрешности рН-метра при измерении температуры анализируемой среды | А.10.5 | + | + |
| 6 Определение основной абсолютной погрешности преобразователя при измерении ЭДС | А.10.6 | + | + |
| <p>П р и м е ч а н и я</p> <p>1 Знак «+» означает, что операцию проводят.</p> <p>2 При получении отрицательного результата после любой из операций поверка прекращается, рН-метр бракуется.</p> | | | |

А.5 Средства поверки

Средства измерений, реактивы, материалы, применяемые при поверке, указаны в таблице А.5.1.

Таблица А.5.1

| Номер пункта методики поверки | Наименование и тип основного или вспомогательного средства поверки; обозначение нормативного документа, регламентирующего технические требования и (или) метрологические и основные технические характеристики средства поверки |
|--|---|
| А.8 | Гигрометр психрометрический типа ВИТ-1 Диапазон измерений относительной влажности воздуха от 20 до 90 %. Абсолютная погрешность измерения ± 7 %. |

Продолжение таблицы А.5.1

| | |
|-------------------------------------|--|
| Номер пункта методики поверки | Наименование и тип основного или вспомогательного средства поверки; обозначение нормативного документа, регламентирующего технические требования и (или) метрологические и основные технические характеристики средства поверки |
| А.8 | Барометр-анероид БАММ-1 ТУ-25-04-15-13-79. Диапазон измеряемого давления от 80 до 106 кПа. Предел допускаемой основной абсолютной погрешности $\pm 0,2$ кПа. |
| А.10.3, А.10.4 | Буферные растворы – рабочие эталоны рН 2-го разряда по ГОСТ 8.120-2014, приготовленные из стандарт-титров по ГОСТ 8.135-2004, воспроизводящие значения рН: 1,65; 4,01; 9,18. Пределы допускаемой абсолютной погрешности воспроизведения $\pm 0,01$. |
| А.10.6 | Прибор для поверки вольтметров, дифференциальный вольтметр В1-12. Диапазон выходных калибровочных напряжений $1 \cdot 10^{-7}$ -1000 В. Предел допускаемой основной абсолютной погрешности на пределе 1 В: $2 \cdot 10^{-5} U_k + 1 \cdot 10^{-6}$ В, где U_k – калибровочное напряжение, В. |
| А.10.6 | Имитатор электродной системы типа И-02. Диапазон выходного напряжения имитатора от 0 до ± 2011 мВ с дискретностью установки 0,1 мВ. |
| А.10.3, А.10.4, А.10.5 | Термометр лабораторный электронный ЛТ-300 Диапазон измерения от минус 50 до плюс 300 °С. Погрешность измерения $\pm 0,05$ °С. |
| А.10.3, А.10.4 | Термостат жидкостный ТЖ-ТС-01/26. Диапазон регулирования температуры от плюс 10 до плюс 100 °С. Погрешность поддержания температуры $\pm 0,1$ °С. |
| А.9, А.10.3, А.10.4 | Посуда мерная лабораторная стеклянная ГОСТ 1770-74 |
| А.9, А.10.3, А.10.4 А.10.5 | Вода дистиллированная ГОСТ 6709-72 (удельная электрическая проводимость не более 5 мкСм/см) |

Примечания

1 Допускается применение других средств измерений, не приведенных в перечне, но обеспечивающих определение метрологических характеристик с необходимой точностью.

2 Для измерений температуры допускается применение других средств измерений с погрешностью измерений не хуже $\pm 0,1$ °С.

Средства измерений должны быть поверены и иметь действующие свидетельства о поверке или знаки поверки.

Испытательное оборудование должно иметь отметки, подтверждающие его годность в соответствии с требованиями их технической документации.

А.6 Требования к квалификации поверителя

К проведению поверки рН-метров 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 поверки и аттестованные в качестве поверителя.

А.7 Требования безопасности

А.7.1 При проведении поверки соблюдают требования техники безопасности:

– при работе с химическими реактивами – по ГОСТ 12.1.007-76 и ГОСТ 12.4.021-75;

– при работе с электроустановками – по ГОСТ Р 12.1.019-2009 и ГОСТ 12.2.007.0-75.

А.7.2 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.

А.7.3 Исполнители должны быть проинструктированы о мерах безопасности, которые должны соблюдаться при работе с приборами, в соответствии с инструкциями, прилагаемыми к приборам. Обучение работающих лиц правилам безопасности труда должно проводиться по ГОСТ 12.0.004-90.

А.8 Условия проведения поверки

А.8.1 Поверка должна проводиться в следующих условиях:

- температура окружающего воздуха, °С (20 ± 5);
- относительная влажность воздуха, % от 30 до 80;
- атмосферное давление, кПа от 84,0 до 106,7;
- питание оборудования от сети переменного тока частотой ($50,0 \pm 0,5$) Гц и напряжением ($220 \pm 4,4$) В;

А.8.2 Вибрация, тряска, удары, влияющие на работу рН-метров, не допускаются.

А.9 Подготовка к поверке

А.9.1 Поверяемый рН-метр с электродами подготавливают к работе в соответствии с п. 2.3 РЭ.

А.9.2 Основное и вспомогательное оборудование, указанное в разделе А.5, подготавливают к работе в соответствии с требованиями нормативных документов и ЭД.

А.9.3 Буферные растворы – рабочие эталоны рН приготавливают, как указано в инструкциях на стандарт-титры для рН-метрии.

Примечание – Буферные растворы готовят непосредственно перед проведением измерений.

А.10 Проведение поверки

А.10.1 Внешний осмотр

При проведении внешнего осмотра проверяют визуально:

- комплектность рН-метра;

– целостность корпуса, электродов, соединительных кабелей, отсутствие механических повреждений, препятствующих нормальному функционированию рН-метра;

– чистоту и целостность соединителей и гнезд;


– четкость и правильность маркировки в соответствии с РЭ (обозначение рН-метра, товарный знак предприятия-изготовителя, заводской номер, обозначение кнопок, соединителей, гнезд).

рН-метр, имеющий дефекты, которые затрудняют эксплуатацию, бракуют и к дальнейшей проверке не допускают.

А.10.2 Опробование

А.10.2.1 Проверка функционирования рН-метра в различных режимах работы

Датчик температуры размещают на воздухе и включают рН-метр.


На индикаторе отобразятся показания. Кнопкой «  » поочередно устанавливают режимы измерений по рН, рН₂₅ и ЭДС.

После переключения режимов работы и возвращения в начальный режим показания рН-метра должны восстанавливаться.

рН-метр, указанные режимы измерений которого установить не удалось, к дальнейшей проверке не допускают.

А.10.2.2 Проверка соответствия программного обеспечения (ПО)

Проверяют соответствие ПО тому, которое было зафиксировано при испытаниях в целях утверждения типа рН-метра.

Для этого отключают рН-метр и включают его, удерживая кнопку «  » до появления экрана, в верхней строке которого отображается идентификационное обозначение ПО, в нижней – цифровой идентификатор ПО.

Фиксируют идентификационное наименование ПО, оно должно соответствовать обозначению МАРК-904 V01.01.

Четыре последних цифры обозначают номер версии (идентификационный номер) ПО.

Фиксируют вычисленный цифровой идентификатор ПО (контрольную сумму исполняемого кода). Она должна соответствовать значению 23216.

Результат операции поверки рН-метра считают удовлетворительным, если рН-метр соответствует приведенным требованиям.

А.10.3 Определение основной абсолютной погрешности рН-метра при измерении рН

А.10.3.1 Подготовка к измерениям

Собирают установку в соответствии с рисунком А.10.1 для рН-метров с комбинированными электродами и в соответствии с рисунком А.10.2 для рН-метров с отдельными электродами.

Устанавливают температуру, поддерживаемую термостатом, равной $(25,0 \pm 0,2) ^\circ\text{C}$.

Проводят градуировку рН-метра в соответствии с п. 2.3.3 РЭ по двум буферным растворам – рабочим эталонам рН, воспроизводящим значения рН 1,65 и рН 9,18 при температуре растворов $(25,0 \pm 0,2) ^\circ\text{C}$.

А.10.3.2 Проведение измерений

Проводят измерение рН одного из трех (с учетом преимущественного диапазона измерений при эксплуатации рН-метра) буферных растворов – рабочих эталонов рН по ГОСТ 8.134-2014, воспроизводящих значения рН 3,56; рН 4,01; рН 10,00 при температуре растворов $(25,0 \pm 0,2) ^\circ\text{C}$.

Измерения повторяют не менее трех раз.

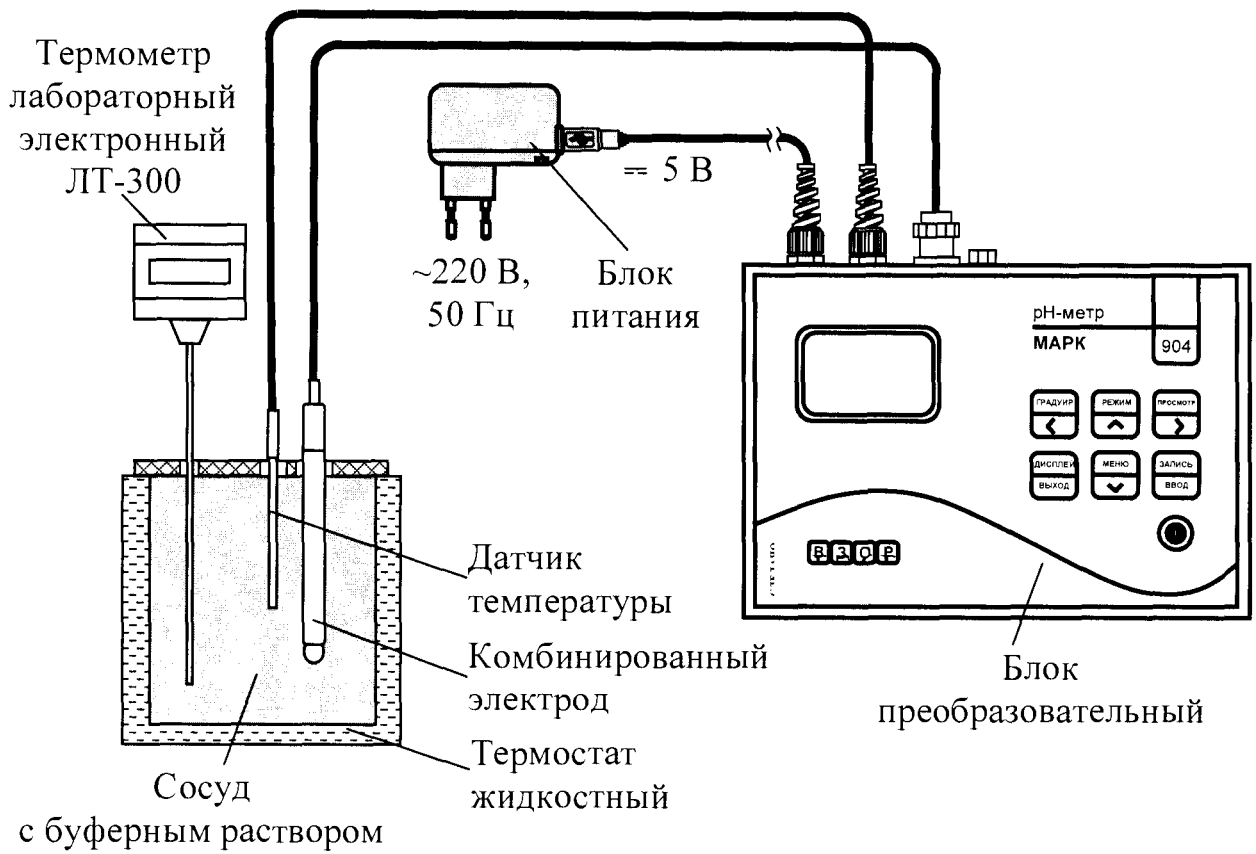


Рисунок А.10.1

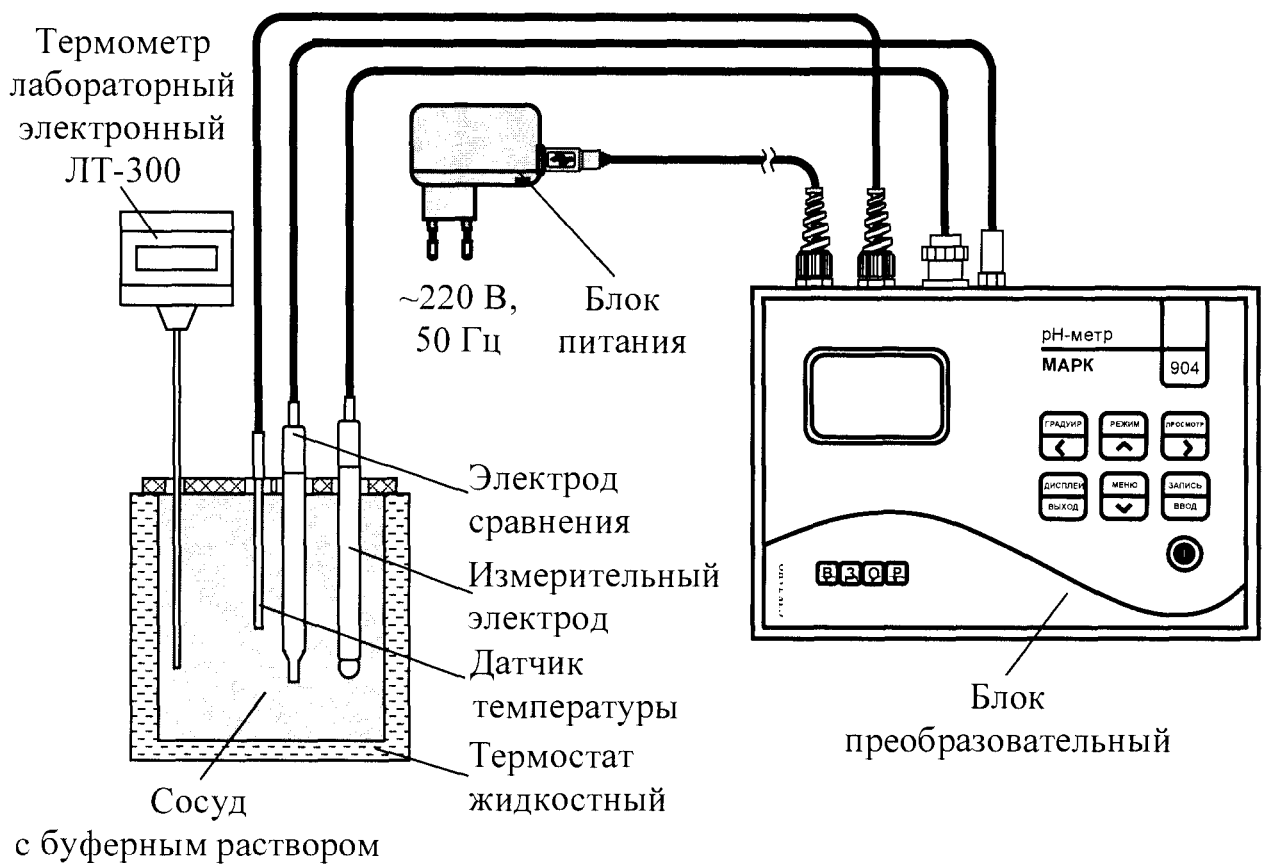


Рисунок А.10.2

А.10.3.3 Обработка результатов измерений

Если максимальное расхождение результатов измерений рН не превышает значения 0,05 рН, находят среднеарифметическое $pH_{изм. ср}$ измеренных значений рН для данного буферного раствора.

Рассчитывают основную абсолютную погрешность рН-метра при измерении рН $\Delta_{o pH}$, рН, по формуле:

$$\Delta_{o pH} = pH_{изм. ср} - pH_{эт}, \quad (A.1)$$

где $pH_{эт}$ – значение рН по ГОСТ 8.134-2014, воспроизводимое буферным раствором – рабочим эталоном рН при температуре 25 °С.

Результаты проверки считают удовлетворительными, если выполняется условие:

$$- 0,050 \leq \Delta_{o pH} \leq 0,050.$$

А.10.4 Определение дополнительной абсолютной погрешности рН-метра при измерении рН, вызванной изменением температуры анализируемой среды (погрешность термокомпенсации рН-метра)

А.10.4.1 Подготовка к измерениям и используемая установка – в соответствии с п. А.10.3.1.

А.10.4.2 Проведение измерений

Устанавливают температуру, поддерживаемую термостатом, равной верхнему пределу диапазона температурной компенсации рН-метра – $(50,0 \pm 0,2)$ °С либо $(40,0 \pm 0,2)$ °С в зависимости от типа применяемых электродов в соответствии с таблицей А.3.1.

Проводят измерение рН одного из трех (с учетом преимущественного диапазона измерений при эксплуатации рН-метра) буферных растворов – рабочих эталонов рН, воспроизводящих значение рН 3,56; 4,01; 10,00 при

температуре растворов $(25,0 \pm 0,2) \text{ }^\circ\text{C}$, для температуры $(50,0 \pm 0,2) \text{ }^\circ\text{C}$ либо $(40,0 \pm 0,2) \text{ }^\circ\text{C}$.

Измерения повторяют не менее трех раз.

А.10.4.3 Обработка результатов измерений

Если максимальное расхождение результатов измерений рН не превышает значения 0,1 рН, находят среднеарифметическое $pH'_{изм}$ измеренных значений рН для данного буферного раствора в данной температурной точке.

Рассчитывают дополнительную абсолютную погрешность рН-метра при измерении рН $\Delta_{t pH}$, рН, по формуле:

$$\Delta_{t pH} = pH'_{изм.ср} - pH_{эт}, \quad (\text{A.2})$$

где $pH_{эт}$ – значение рН по ГОСТ 8.134-2014, воспроизводимое буферным раствором – рабочим эталоном рН при температуре $(50,0 \pm 0,2) \text{ }^\circ\text{C}$ либо $(40,0 \pm 0,2) \text{ }^\circ\text{C}$ и приведенное в таблице Б.1.

Результаты проверки считают удовлетворительными, если выполняется условие:

$$- 0,100 \leq \Delta_{t pH} \leq 0,100.$$

А.10.5 Определение основной абсолютной погрешности рН-метра при измерении температуры анализируемой среды

А.10.5.1 Подготовка к измерениям

Собирают установку в соответствии с рисунком А.10.3.

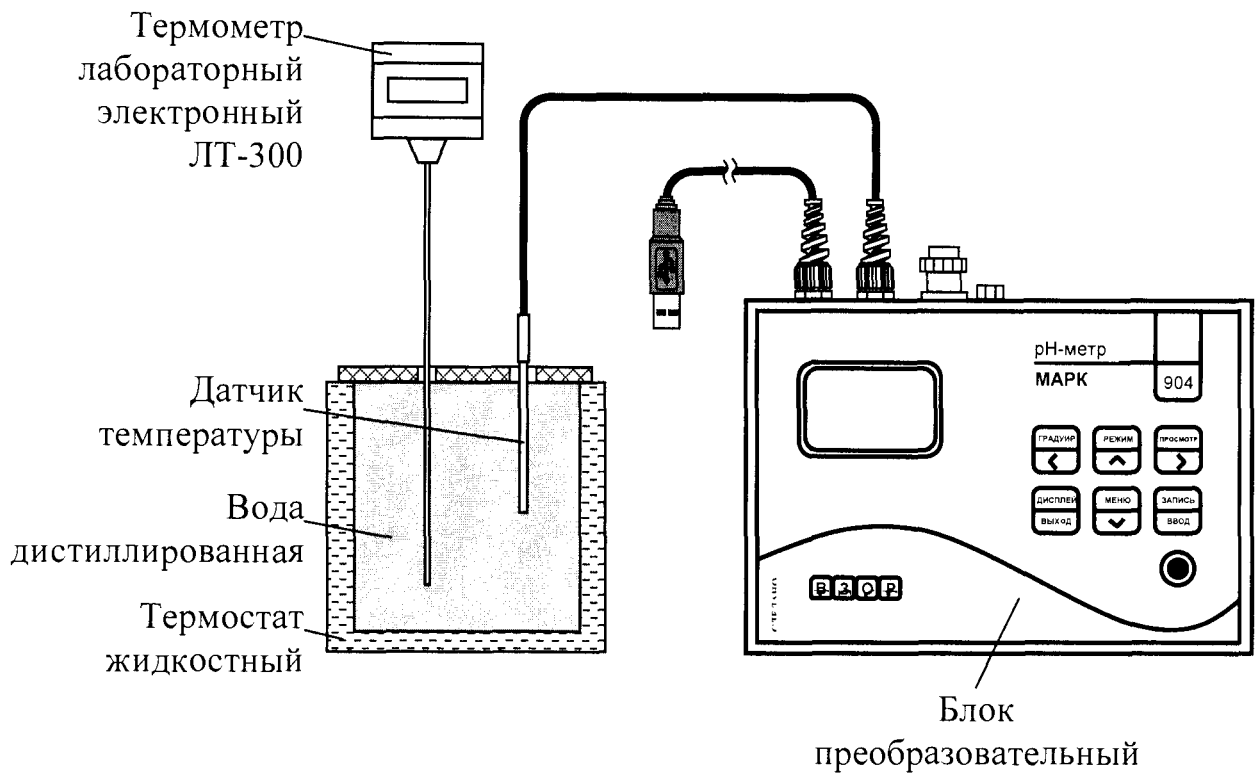


Рисунок А.10.3

А.10.5.2 Проведение измерений

Устанавливают поочередно с помощью термостата температуру воды $(0,0 + 0,5)$, (25 ± 5) , (65 ± 5) °С, поддерживая ее с точностью $\pm 0,2$ °С.

П р и м е ч а н и е – Для проверки в точке с температурой $(0,0 + 0,5)$ °С допускается использовать воду с тающим льдом.

Для каждого установленного термостатом значения температуры фиксируют показания рН-метра при измерении температуры $t_{изм}$, °С, и показания термометра ЛТ-300 t_3 , °С.

А.10.5.3 Обработка результатов измерений

Рассчитывают для каждого значения температуры основную абсолютную погрешность рН-метра при измерении температуры Δ_t , °С, по формуле

$$\Delta_t = t_{изм} - t_{э}. \quad (A.3)$$

Результат проверки считают удовлетворительными, если для каждой установленной температуры выполняется условие:

$$- 0,3 \leq \Delta_t \leq 0,3.$$

А.10.6 Определение основной абсолютной погрешности преобразователя при измерении ЭДС

А.10.6.1 Подготовка к измерениям

Собирают установку в соответствии с рисунком А.9.3.

Имитатор электродной системы применяют для удобства подключения преобразователя к источнику ЭДС.

А.10.6.2 Проведение измерений

Определение основной абсолютной погрешности преобразователя при измерении ЭДС выполняют в точках, соответствующих минус 1000, минус 500, 0, 500, 1000 мВ.

Включают режим измерения ЭДС.

На вход преобразователя подают напряжение U , мВ, от прибора для поверки вольтметров, дифференциального вольтметра В1-12, равное минус 1000, минус 500, 0, 500, 1000 мВ.

Для каждой точки фиксируют показания рН-метра.

Прибор для поверки вольтметров,
дифференциальный вольтметр В1-12

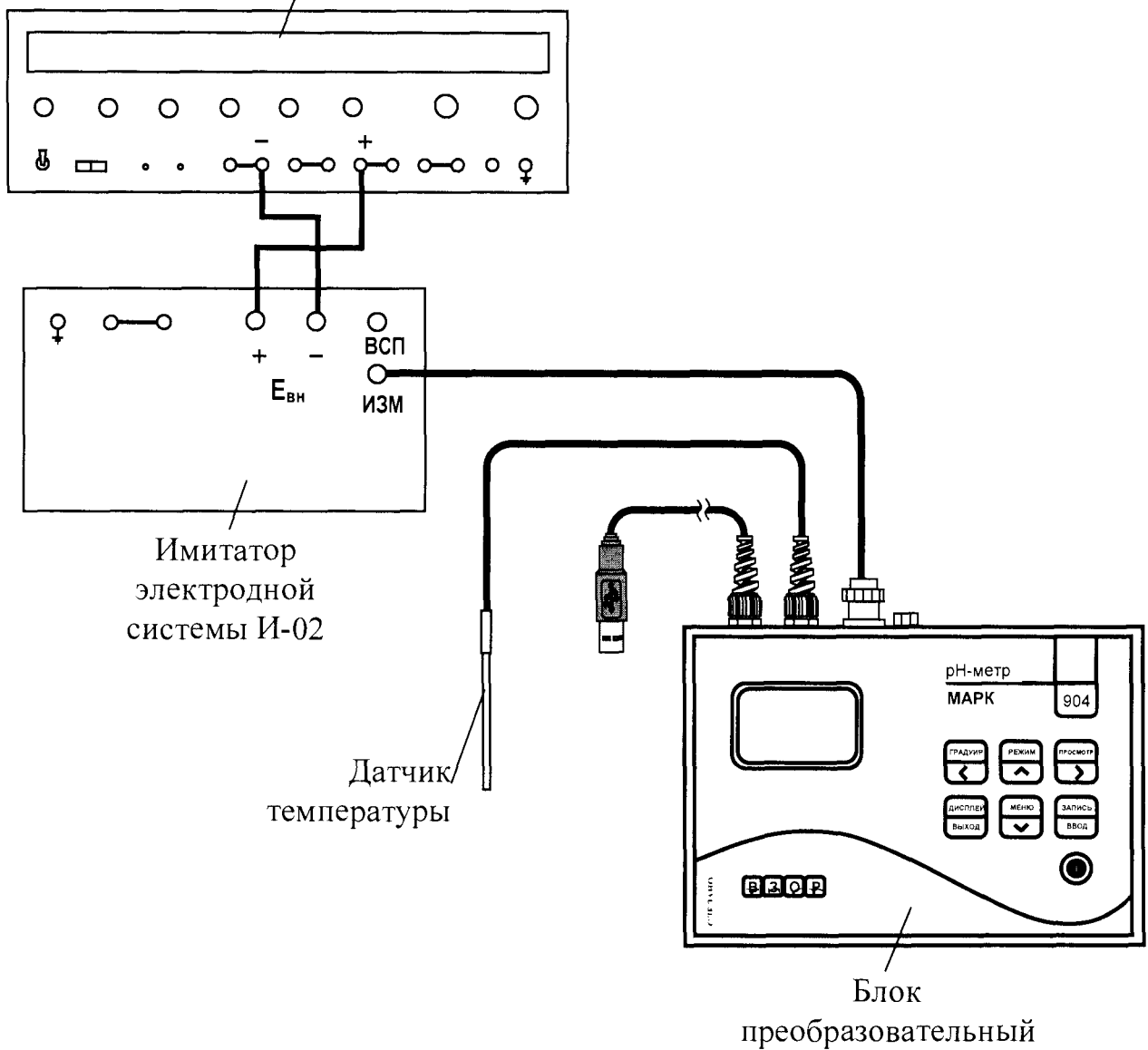


Рисунок А.9.3

А.10.6.3 Обработка результатов измерений

Рассчитывают основную абсолютную погрешность преобразователя при измерении ЭДС $\Delta_{o \text{ ЭДС}}$, мВ, по формуле:

$$\Delta_{o \text{ ЭДС}} = U_{\text{изм}} - U, \quad (\text{А.4})$$

где $U_{\text{изм}}$ – показания рН-метра, мВ.

Результат проверки считают удовлетворительными, если для всех точек выполняется условие:

$$- 0,5 \leq \Delta_o \text{ ЭДС} \leq 0,5.$$

А.11 Оформление результатов поверки

А.11.1 Результаты поверки оформляют в виде протокола произвольной формы.

А.11.2 Положительные результаты поверки удостоверяют знаком поверки и (или) свидетельством о поверке, и (или) записью в паспорте на рН-метр в соответствии с Приказом Минпромторга России от 02 июля 2015 г. № 1815. Знак поверки наносят на свидетельство о поверке и (или) паспорт, и на блок преобразовательный в виде наклейки или оттиска клейма.

А.11.3 Если по результатам поверки рН-метр признают непригодным к применению, свидетельство о поверке аннулируют и выписывают извещение о непригодности к применению в соответствии с Приказом Минпромторга России от 02 июля 2015 г. № 1815.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

(справочное)

Значения рН стандартных буферных растворов в зависимости от температуры

Таблица Б.1

| Температура, °С | Состав буферных растворов | | | | | |
|-----------------|--|---|--|--|---|--|
| | КН ₃ (С2О ₄) ₂ × 2Н ₂ О Калий тетраоксалат 2-водный, (25,219 г/дм ³) | КНС ₄ Н ₄ С ₅ Калий гидротартрат насыщенный при 25 °С, (7,868 г/дм ³) | КС ₈ Н ₅ О ₄ Калий гидрофталат (10,120 г/дм ³) | КН ₂ РО ₄ + +Na ₂ НРО ₄ Калий дигидрофосфат (3,3880 г/дм ³) +натрий моногидрофосфат (3,5330 г/дм ³) | Na ₂ B ₄ O ₇ × 10Н ₂ О Натрий тетраборат 10-водный (3,8064 г/дм ³) | Na ₂ СО ₃ + +NaHCO ₃ Натрий углекислый (2,6428 г/дм ³) +натрий углекислый кислый (2,0947 г/дм ³) |
| | 1,65 | 3,56 | 4,01 | 6,86 | 9,18 | 10,00 |
| 0 | - | - | 4,000 | 6,961 | 9,475 | 10,273 |
| 5 | - | - | 3,998 | 6,935 | 9,409 | 10,212 |
| 10 | 1,638 | - | 3,997 | 6,912 | 9,347 | 10,154 |
| 15 | 1,642 | - | 3,998 | 6,891 | 9,288 | 10,098 |
| 20 | 1,644 | - | 4,001 | 6,873 | 9,233 | 10,045 |
| 25 | 1,646 | 3,556 | 4,005 | 6,857 | 9,182 | 9,995 |
| 30 | 1,648 | 3,549 | 4,011 | 6,843 | 9,134 | 9,948 |
| 37 | 1,649 | 3,544 | 4,022 | 6,828 | 9,074 | 9,889 |
| 40 | 1,650 | 3,542 | 4,027 | 6,823 | 9,051 | 9,866 |
| 50 | 1,653 | 3,544 | 4,050 | 6,814 | 8,983 | 9,800 |
| 60 | 1,660 | 3,553 | 4,080 | 6,817 | 8,932 | 9,753 |
| 70 | 1,67 | 3,57 | 4,12 | 6,83 | 8,90 | 9,730 |
| 80 | 1,69 | 3,60 | 4,16 | 6,85 | 8,88 | 9,73 |
| 90 | 1,72 | 3,63 | 4,21 | 6,90 | 8,84 | 9,75 |
| 95 | 1,73 | 3,65 | 4,24 | 6,92 | 8,89 | - |

ПРИЛОЖЕНИЕ В
(справочное)

Реализованная в рН-метре функция зависимости значения рН сильно разбавленных растворов щелочей и кислот от температуры анализируемой среды, рассчитанная на основании данных, приведенных в МУ 34-70-114-85.

