

Федеральное государственное унитарное предприятие
«Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии
им. Д.И. Менделеева»
ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»

УТВЕРЖДАЮ

И.о. генерального директора
ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»

А.Н. Пронин
М.п. «16» марта 2020 г.



Государственная система обеспечения единства измерений

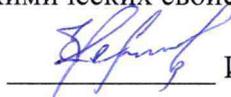
pH-метры/иономеры ПИОН-5

Методика поверки
МП 4215-021-06002323-19

Руководитель научно-исследовательской лаборатории
госэталонов в области физико-химических свойств жидкостей

 А.М. Смирнов

Инженер 2 категории научно-исследовательской лаборатории
госэталонов в области физико-химических свойств жидкостей

 И.Г. Черников

г. Санкт-Петербург
2020г.

Настоящая методика распространяется рН-метры/иономеры ПИОН-5 (далее – рН-метры), предназначенные для измерений рН, рХ, окислительно-восстановительного потенциала (далее – ОВП) и температуры жидкости.

рН-метры подлежат первичной и периодической поверке. Допускается проводить поверку отдельных измерительных каналов в соответствии с заявлением владельца СИ.

1. Операции поверки

Объем и последовательность операций поверки указаны в таблице 1.

Таблица 1

Наименование операции	Номер пункта методики поверки	Проведение операции при	
		Первичной поверке	Периодической поверке
1. Внешний осмотр	п. 6.1	Да	Да
2. Опробование	п. 6.2	Да	Да
3. Подтверждение соответствия программного обеспечения	п. 6.3	Да	Да
4. Определение метрологических характеристик:			
4.1. Определение абсолютной погрешности измерительного канала температуры	п. 6.4.1	Да	Да
4.2. Определение абсолютной погрешности измерительного канала рН	п. 6.4.2	Да	Да
4.3. Определение абсолютной погрешности измерительного канала рХ	п. 6.4.3	Да	Да
4.4. Определение абсолютной погрешности измерительного канала ОВП	п. 6.4.4	Да	Да

При получении отрицательных результатов при проведении той или иной операции дальнейшая поверка прекращается.

2. Средства поверки

2.1 При проведении поверки применяются рабочие эталоны, средства измерений, стандартные образцы и оборудование, представленное в таблице 2.

Таблица 2

Номер пункта	Наименование и тип основного или вспомогательного средства поверки	Метрологические характеристики средства поверки
6.4.1	Термометр лабораторный электронный ЛТ-300 (рег № 61806-15), рабочий эталон 3 разряда единицы температуры	Диапазон измерений температуры от минус 50 до +199,99 °С, пределы допускаемой абсолютной погрешности ± 0,05 °С
6.4.2	Стандарт-титры для приготовления буферных растворов - рабочих эталонов 2-го разрядов СТ-рН (рег. № 45142-10)	Диапазон воспроизведений рН при температуре 25 °С от 1,48 до 12,43, пределы допускаемой абсолютной погрешности ±0,01 соответственно
6.4.3	Рабочие эталоны активности ионов фтора (рег. № 43473-09), хлора (рег. № 43476-09), йода (рег. № 49025-12), брома (рег. № 49026-12), нитратов (рег. № 49027-12), натрия (рег. № 43471-09), калия (рег. № 43472-09)	Пределы допускаемой абсолютной погрешности при воспроизведении показателя активности ионов ±0,01

6.4.4	Стандарт-титры (рег. № 61364-15)	СТ-ОВП-01	Номинальное значение ОВП (при температуре 25 °С) 298 и 605 мВ, пределы допускаемой абсолютной погрешности воспроизведения ОВП ±3 мВ
Вспомогательное оборудование, реактивы и материалы			
6.4.4	Рабочие эталоны активности ионов в соответствии с приложением А		Диапазон воспроизведений рХ при температуре 25 °С от 1 до 7, пределы допускаемой абсолютной погрешности ±0,01
6.4.1-6.4.4	Термостат жидкостной		Нестабильность поддержания температуры в течение 30 минут ±0,01 °С в диапазоне температур от 0 до 100 °С
6.4.1-6.4.4	Термогигрометр ИВА-6Н-КП-Д (рег. № 46434-11)		Погрешность измерений температуры в диапазоне от 0 до + 60 °С не превышает ±0,3 °С. Погрешность измерений относительной влажности в диап. от 0 до 98 % не превышает абс. ±2 %; в диап. св. 90 до 98 % абс. ±3 %. Погрешность измерений атмосферного давления в диапазоне от 700 до 1100 гПа не превышает ±2,5 гПа.

2.2 Допускается применять средства измерений, стандартные образцы и оборудование, не приведенные в перечне, но обеспечивающие определение метрологических характеристик с требуемой точностью.

2.3 Все средства поверки должны иметь действующие свидетельства о поверке, все ГСО должны иметь действующие паспорта, испытательное оборудование - действующие аттестаты.

3. Требования безопасности

3.1 К работе с приборами, используемые при поверке, допускаются лица, прошедшие инструктаж по технике безопасности при работе с электро- и радиоизмерительными приборами и при работе с химическими реактивами.

3.2 Перед включением должен быть проведен внешний осмотр приборов с целью определения исправности и электрической безопасности включения их в сеть.

3.3 Перед включением в сеть приборов, используемых при поверке, они должны быть заземлены в соответствии с требованиями, указанными в эксплуатационной документации.

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

4. Условия поверки

При проведении поверки должны быть соблюдены следующие условия:

- температура окружающего воздуха, °С: 20±5;
- относительная влажность воздуха, не более, %: 80;
- атмосферное давление, кПа: от 84 до 106;

5. Подготовка к поверке

Подготовить к работе рН-метр в соответствии с руководством по эксплуатации, проверить работоспособность рН-метра в режиме измерения, рабочие эталоны и вспомогательные средства измерений согласно их эксплуатационной документации. На поверку предоставляется предварительно настроенный и откалиброванный в соответствии с руководством по эксплуатации рН-метр.

6. Проведение поверки

6.1 Внешний осмотр.

При проведении внешнего осмотра рН-метр проверяется на соответствие следующим требованиям:

- отсутствие внешних повреждений, влияющих на точность показаний;
- отсутствие отсоединившихся или слабо закреплённых элементов схемы (определяется на слух при наклонах изделия);
- отсутствие механических повреждений;
- соответствие комплектности анализатора технической документации;
- исправность органов управления и настройки.

рН-метр считается выдержавшим внешний осмотр, если он соответствует перечисленным выше требованиям. рН-метр с механическими повреждениями к поверке не допускаются.

6.2 Опробование.

При опробовании проверяется функционирование составных частей рН-метр согласно технической документации фирмы-изготовителя.

6.3 Подтверждение соответствия программного обеспечения.

При проведении поверки рН-метра выполняют операцию «Подтверждение соответствия программного обеспечения». Операция «Подтверждение соответствия программного обеспечения» состоит в определении номера версии (идентификационного номера) программного обеспечения.

Просмотр номера версии автономного программного обеспечения «EVL.exe» доступен в меню «Список устройств» → «Мои приборы». Просмотр номера версии встроенного программного обеспечения для рН/метров ПИОН-5 П отображается на экране при включении прибора. Просмотр номера версии встроенного программного обеспечения для рН/метров ПИОН-5/Х и ПИОН-5 Эксперт доступен в меню «Настройки» → «Информация о приборе»

Результаты подтверждения соответствия ПО считаются положительными, если номер версии СИ совпадает с номером версии или имеет номер выше версии, указанной в описании типа.

6.4 Определение метрологических характеристик.

6.4.1. Определение абсолютной погрешности измерительного канала температуры.

Определение абсолютной погрешности измерений температуры проводить путем сравнения значений, полученных на рН-метре, со значением эталонного термометра. Измерения проводить в трех точках, расположенных на начальном (5-15 °С), среднем (40-60 °С) и конечном (75-95 °С) участках диапазона.

Поместить эталонный термометр и датчик рН-метра (по возможности ближе к месту установки термометра) в термостат, выдержать в рабочем объеме при установившейся температуре не менее 30 минут. В каждой точке проводить по три измерения с интервалом в 1 минуту.

Абсолютную погрешность измерений температуры рассчитать для каждого измеренного значения по формуле:

$$\Delta t = t_{\text{изм}} - t_{\text{эт.}} \quad (1),$$

где $t_{\text{изм}}$ – температура, измеренная рН-метром, °С;

$t_{\text{эт}}$ – температура, измеренная эталонным термометром, °С.

Результаты определения считать положительными, если значение абсолютной погрешности измерений температуры не превышает $\pm 0,5$ °С в диапазоне от 5 до 95 °С.

6.4.2. Определение абсолютной погрешности измерительного канала рН.

Определение абсолютной погрешности измерений рН проводить путем сравнения значений рН рабочих эталонов рН 2-го разряда, измеренных рН-метром, с аттестованными значениями рабочих эталонов при температуре растворов 25 °С. В каждой точке проводить не менее трех независимых измерений.

Абсолютную погрешность измерений рН рассчитать для каждого измеренного значения по формуле:

$$\Delta pH = pH_{изм} - pH_{эт.} \quad (2),$$

где $pH_{изм}$ – значение рН, измеренное рН-метром;

$pH_{эт}$ – аттестованное значение рабочих эталонов рН.

Результаты определения считать положительными, если значение абсолютной погрешности измерений рН в диапазоне от 0 до 14 не превышает:

– для модификации ПИОН-5 Эксперт $\pm 0,02$;

– для модификаций ПИОН-5 П и ПИОН-5/Х $\pm 0,05$.

6.4.3. Определение абсолютной погрешности измерительного канала рХ.

Определение абсолютной погрешности измерений рХ проводить путем сравнения значений рХ поверочных растворов, измеренных рН-метром, с расчетными значениями рХ поверочных растворов. В каждой точке проводят не менее трех независимых измерений. Методика приготовления растворов приведена в приложении А.

Абсолютную погрешность измерений рХ рассчитать для каждого измеренного значения по формуле:

$$\Delta pX = pX_{изм} - pX_{эт.} \quad (3),$$

где $pX_{изм}$ – значение рХ, измеренное рН-метром;

$pX_{эт}$ – расчетное значение рХ поверочного раствора.

Результаты определения считать положительными, если значение абсолютной погрешности измерений рХ в диапазоне 1 до 7 не превышает

– для модификации ПИОН-5 Эксперт $\pm 0,02$;

– для модификаций ПИОН-5 П и ПИОН-5/Х $\pm 0,05$.

6.4.4. Определение абсолютной погрешности измерительного канала ОВП.

Определение абсолютной погрешности измерений ОВП проводить в соответствии с ГОСТ 8.639-2014 «ГСИ. Электроды для определения окислительно-восстановительного потенциала. Методика поверки». Поверочные растворы приготовить при помощи стандарт-титров СТ-ОВП-01 в соответствии с приложением А ГОСТ 8.639-2014.

Абсолютную погрешность измерений ОВП рассчитывать для каждого измеренного значения по формуле:

$$\Delta ОВП = ОВП_{изм} - ОВП \quad (4),$$

где $ОВП_{изм}$ – значение ОВП, измеренное рН-метром, мВ;

ОВП – действительное значение ОВП, мВ.

Результаты определения считать положительными, если значение абсолютной погрешности измерений ОВП в диапазоне от минус 2000 до +2000 мВ не превышает:

– для модификации ПИОН-5 Эксперт ± 6 мВ;

– для модификаций ПИОН-5 П и ПИОН-5/Х ± 10 мВ.

7. Оформление результатов поверки

7.1. При проведении поверки составляется протокол результатов измерений по форме Приложения Б, в котором указывается о соответствии рН-метра предъявляемым требованиям.

7.2. Результаты поверки оформляют в виде свидетельства о поверке или извещения о непригодности установленной формы.

7.3. Результаты поверки считаются положительными, если рН-метр удовлетворяет всем требованиям настоящей методики. Положительные результаты поверки оформляются путем выдачи свидетельства о поверке. Знак поверки рекомендуется наносить на свидетельство о поверке.

7.4. Результаты считаются отрицательными, если при проведении поверки установлено несоответствие поверяемого рН-метра, хотя бы одному из требований настоящей методики. Отрицательные результаты поверки оформляются путем выдачи извещений о непригодности с указанием причин непригодности.

Методика приготовления поверочных растворов активности ионов

Поверочные растворы активности ионов Na^+ , K^+ , NO_3^- , Cl^- , NH_4^+ , Ca^{2+} , Ag^+ , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , F^- , Br^- , I^- , Ba^{2+} , Mg^{2+} готовят разбавлением из исходного раствора с молярной концентрацией целевого компонента $0,1 \text{ моль/дм}^3$.

Для приготовления исходного раствора KCl с концентрацией $0,1 \text{ моль/дм}^3$ взять навеску $7,455 \text{ г}$ хлорида калия (KCl). Поместить навеску в мерную колбу емкостью 1 дм^3 , заполнить колбу до половины дистиллированной водой. После растворения соли объем раствора довести до метки.

Растворы с концентрацией KCl 10^{-2} , 10^{-3} , $10^{-4} \text{ моль/дм}^3$ готовить из исходного раствора.

Отобрать пипеткой 10 см^3 раствора KCl с концентрацией $0,1 \text{ моль/дм}^3$, перенести в мерную колбу емкостью 100 см^3 и довести дистиллированной водой объем раствора до метки. Перемешать взбалтыванием. Полученный раствор KCl имеет концентрацию – $10^{-2} \text{ моль/дм}^3$.

Отобрать пипеткой 10 см^3 раствора KCl с концентрацией $10^{-2} \text{ моль/дм}^3$, перенести в мерную колбу емкостью 100 см^3 и довести дистиллированной водой объем раствора до метки. Перемешать взбалтыванием. Полученный раствор имеет KCl концентрацию – $10^{-3} \text{ моль/дм}^3$.

Отобрать пипеткой 10 см^3 раствора KCl с концентрацией $10^{-3} \text{ моль/дм}^3$, перенести в мерную колбу емкостью 100 см^3 и довести дистиллированной водой объем раствора до метки. Перемешать взбалтыванием. Полученный раствор KCl имеет концентрацию – $10^{-4} \text{ моль/дм}^3$.

Взаимосвязь концентрации растворов KCl и активности ионов K^+ в них приведены в таблице А.1.

Таблица А.1

Концентрация раствора	М, моль/дм ³	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}
	С, мг/ дм ³	0,391	3,91	39,1	391	3910
Активность K^+	$-\lg a_{\text{K}^+}$	5,00	4,00	3,02	2,05	1,13

Поверочные растворы активности ионов натрия, калия, фтора, хлора, йода, брома и нитратов также можно приготовить в соответствии с паспортом на:

43471-09 Эталонные рабочие активности ионов натрия в водных растворах РЭАИ-На

43472-09 Эталонные рабочие активности ионов калия в водных растворах РЭАИ-К

43473-09 Эталонные рабочие активности ионов фтора в водных растворах РЭАИ-Ф

43476-09 Эталонные рабочие активности ионов хлора в водных растворах РЭАИ-Cl

49025-12 Рабочие эталоны активности ионов йода в водных растворах РЭАИ-йод

49026-12 Рабочие эталоны активности ионов брома в водных растворах РЭАИ-бром

49027-12 Рабочие эталоны активности нитрат-ионов в водных растворах РЭАИ-нитрат

рат

ПРОТОКОЛ ПОВЕРКИ

№ _____ от XX.XX.20XX г.

Наименование прибора (обозначение комплектации), тип СИ	
Регистрационный номер в Федеральном информационном фонде по обеспечению единства измерений (ОЕИ)	
Заводской номер (если имеется информация)	
Изготовитель (если имеется информация)	
Год выпуска (если имеется информация)	
Принадлежит (наименование владельца и адрес)	
Серия и номер знака предыдущей поверки (если такие имеются)	

Вид поверки _____

Методика поверки _____

Средства поверки:

Наименование и регистрационный номер эталона, тип СИ, заводской номер, номер паспорта на ГСО	Метрологические характеристики

Условия поверки:

Параметры	Требования НД	Измеренные значения
Температура окружающей среды, °С		
Относительная влажность воздуха, %		
Атмосферное давление, кПа		

Результаты поверки:

1. Внешний осмотр _____
2. Опробование _____
3. Определение метрологических характеристик (в соответствии с требованиями НД на методы и средства поверки)

Наименование параметра	Диапазон измерений	Полученная погрешность измерений

4. Дополнительная информация (состояние объекта поверки, сведения о ремонте, юстировке) _____

На основании результатов поверки выдано:

свидетельство о поверке № _____ от _____

Поверитель _____ от _____

ФИО

Подпись

Дата