

ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ
НАУЧНОПРОИЗВОДСТВЕННОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ "ЭКОНИКС"
ООО НПП "ЭКОНИКС"

УТВЕРЖДАЮ

Директор ФГУ «Менделеевский ЦСМ»


Зажигай А.А.
"16" / 07 2003 г.

СОГЛАСОВАНО

Директор ООО НПП "ЭКОНИКС"


Красный Д. В.
"16" / 07 2003 г.

рН-метр-иономер "ЭКОТЕСТ - 120"

МЕТОДИКА ПОВЕРКИ

КДЦТ 414318.004 МП

Москва

2003 г.

Настоящая методика распространяется на рН-метры-иономеры “ЭКОТЕСТ-120” (далее по тексту - иономеры), предназначенные для измерения показателя активности (рН, рХ) и массовой (С) или молярной (С_м) концентрации ионов, окислительно-восстановительного потенциала (Еh) и температуры (Т) анализируемых сред и устанавливает методы и средства первичной и периодической поверки.

Иономеры должны соответствовать ТУ 4215-004-41541647-2003.

Межповерочный интервал - 1 год.

1 ОПЕРАЦИИ ПОВЕРКИ

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

Таблица 1

Наименование операции	Номер пункта методики	Обязательность проведения операции при	
		первичной поверке	периодической поверке
1 Внешний осмотр	6.1	да	да
2 Опробование	6.2	да	да
3 Определение абсолютной погрешности вторичного измерительного преобразователя (ИП):	6.3	да	да
– при измерении э.д.с. (Еh), мВ	6.3.1		
– при измерении температуры, °С	6.3.2		
– при измерении рХ (рН)	6.3.3		
4 Определение абсолютной погрешности ИП при измерении рН (рХ) в рабочем диапазоне температур анализируемой среды в режиме термокомпенсации	6.4	да	нет
5 Определение абсолютной погрешности иономера	6.5	нет	да
– при измерении рН *	6.5.1		
– при измерении температуры*	6.5.2		
*Примечание - Проверку по 6.5.1, 6.5.2 допускается не проводить при положительных результатах по 6.3, 6.4 и использовании поверенных первичных преобразователей			

1.2 При отрицательном результате любой из операций дальнейшая поверка прекращается.

2 СРЕДСТВА ПОВЕРКИ

При проведении поверки должны быть применены средства измерений, указанные в таблице 2.

Таблица 2

Наименование средства поверки	Нормативно-технический документ	Технические характеристики
1 Компаратор напряжения Р3003	3.458.100 ТО	Диапазон калиброванных напряжений от 0, до 11,111110 В, класс точности 0,0005
2 Магазин сопротивлений МСР- 60М	ГОСТ 5.1394-72	Диапазон изменения сопротивления от 0 до 10^4 Ом, класс точности 0,02
3 Имитатор электродной системы И-02	М2.890.003	$R_{изм} = 0, 500, 1000 \text{ МОм} \pm 25\%$ $R_{ср} = 0, 10, 20 \text{ кОм} \pm 1\%$
4 Набор термометров лабораторных ТЛ-4	ГОСТ 28498-90	Диапазон измерения от 5 до 80 °С, с ценой деления 0,1 °С
5 Термостат жидкостной	ТУ 25-02-200.351-84	Пределы регулирования температуры от 5 до 80 °С с точностью поддержания температуры $\pm 0,02$ °С
6 Стандарт-титры для приготовления рабочих эталонов рН 2-го разряда	ГОСТ 8.135	Погрешность не более $\pm 0,01$
7 Мерная посуда	ГОСТ 1770	
Примечание - Допускается использование других средств измерений с метрологическими характеристиками, не уступающими указанным. Средства измерений должны быть поверены, иметь техническую документацию, свидетельства о поверке по ПР 50.2.006.		

3 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

3.1 При работе с иономером необходимо выполнять общие правила работы с электрическими установками до 1000 В и требования безопасности, предусмотренные "Основными правилами безопасной работы в химической лаборатории", М; Химия, 1979-205с.

3.2 Лица, допускаемые к работе, должны иметь соответствующую техническую квалификацию и подготовку, ежегодно проходить проверку знаний техники безопасности.

4 УСЛОВИЯ ПОВЕРКИ

4.1 При проведении поверки должны быть соблюдены следующие условия:

- температура окружающего воздуха, $^{\circ}\text{C}$ 25 ± 5 ;
- относительная влажность воздуха, % $0 \dots 80$;
- атмосферное давление, кПа (мм рт. ст.) $84-106 (630-795)$;
- сопротивление в цепи измерительного электрода (номинальное значение), Мом 0 ;
- сопротивление в цепи вспомогательного электрода (номинальное значение), кОм 0 ;
- напряжение источника постоянного тока, В 6 ± 1 .

4.2 Поверка иономера производится в центрах стандартизации и метрологии, а также на предприятии-изготовителе (ООО НПП “ЭКОНИКС”).

5 ПОДГОТОВКА К ПОВЕРКЕ

5.1 При подготовке к поверке должны быть выполнены работы, указанные в разделе 2.2 “Подготовка к работе” Руководства по эксплуатации КДЦТ 414314.004 РЭ (далее – РЭ).

5.2 Проверить выполнение мер безопасности в соответствии с разделом 3.

5.3 Проверить наличие средств поверки согласно таблицы 2.

5.4 Перед проведением поверки должны быть приготовлены рабочие эталоны 2-го разряда (буферные растворы) для измерения рН с номинальными значениями рН=9,18; 6,86; 4,01; 1,65 (при 25°C) из стандарт-титров по ГОСТ 8.135.

6 ПРОВЕДЕНИЕ ПОВЕРКИ

6.1 Внешний осмотр

При проведении внешнего осмотра должно быть установлено:

- комплектность поверяемого иономера в соответствии с разделом 1.3 РЭ (только при первичной поверке);
- наличие маркировки, указанной в пункте 1.4.7 РЭ;
- состояние защитных покрытий, отсутствие коррозии и загрязнений, дефектов, механических повреждений, целостность корпусов, разъемов и соединительных кабелей составных частей комплекта.

6.2 Опробование

При опробовании иономера должны быть проведены работы в соответствии с разделом 3.3 РЭ.

6.3 Определение абсолютной погрешности вторичного измерительного преобразователя (ИП)

Все операции при определении абсолютной погрешности ИП проводят на установке, приведенной в приложении А.

6.3.1 Определение абсолютной погрешности ИП при измерении э.д.с.

Входят в режим работы прибора “Вольтметр (Еh)”. С помощью компаратора напряжения на входе ИП последовательно устанавливают значения э.д.с., равные минус 4000, минус 2500, минус 1000, минус 500, 0, 500, 1000, 2500, 4000 мВ. При каждом установленном значении нажимают кнопку “ИЗМ” на панели управления и считывают показания ИП, соответствующие входному напряжению. Измерения

проводят не менее трех раз и рассчитывают среднее значение результатов измерений.

Абсолютную погрешность ИП для каждого значения напряжения рассчитывают по формуле

$$\Delta_{\text{э.д.с.}} = E_x - E_n, \quad (1)$$

где $\Delta_{\text{э.д.с.}}$ - абсолютная погрешность ИП, мВ;

E_x - среднее значение показаний ИП, мВ;

E_n - значение входного напряжения, подаваемого с компаратора, мВ.

Абсолютная погрешность не должна превышать $\pm 0,20$ мВ.

6.3.2 Определение абсолютной погрешности ИП при измерении температуры

Входят в режим работы прибора "**Термометр**". К разъему ИП "**Т**" подключают магазин сопротивлений. Устанавливают на магазине сопротивлений последовательно значения сопротивления по приложению Б, соответствующие минус 5, 0, 20, 40, 60, 80, 100, 150 °С. Проводят измерение температуры при каждом установленном значении сопротивления нажатием кнопки "**ИЗМ**" на панели управления. Считывают показания ИП, соответствующие входному сопротивлению. Измерения проводят не менее трех раз и рассчитывают среднее значение результатов измерений.

Абсолютную погрешность ИП для каждого значения температуры рассчитывают по формуле

$$\Delta_t = T_x - T_n, \quad (2)$$

где Δ_t - абсолютная погрешность ИП, °С;

T_x - среднее значение показаний ИП, °С;

T_n - значение температуры в проверяемой точке, °С, соответствующее установленному сопротивлению по приложению Б.

Абсолютная погрешность не должна превышать $\pm 0,3$ °С.

6.3.3 Определение абсолютной погрешности ИП при измерении показателя активности ионов рХ (рН)

6.3.3.1 Ионометрический канал предварительно градуируют для работы в диапазоне измеряемых значений э.д.с. и рХ.

Устанавливают режим работы ИП "**рН-метр-иономер**", нажимают кнопку "**ИОН**" и кнопками "**←**" и "**→**" выбирают любой ион, например, "**Сl**". На дисплее появится надпись:

**Сl Заряд -
35.4530 М.М.**

Нажимают кнопку "**ВВОД**".

Производят градуировку ИП по двум точкам. Для этого нажимают кнопку "**КЛБ**". На дисплее появится окно с надписью:

**00.000 рХ Сl
0000.0 мВ n1**

Выбирают количество точек градуировки нажатием кнопки "**N**". Появится надпись:

Число точек

х

Кнопками “←” и “→” устанавливают число 2 и нажимают кнопку “ВВОД”. На дисплее появится окно с обозначением номера точки градуировки в нижней строке:

xx.xxx рХ С1
xxxx.x мВ n1

Подают от компаратора на вход ИП напряжение -1164 мВ. Нажимают кнопку “ЧИСЛ”. Появится сообщение “Введите число”. Набирают на клавиатуре число 20 и нажимают кнопку “ВВОД”. Появится запрос:

Ввод изменения ?
ДА - ВВОД НЕТ - ОТМ

Нажимают кнопку “ВВОД”. Появится надпись:

20,000 рХ С1
xxxx.x n1

Нажимают кнопку “ИЗМ”. На дисплее появится надпись:

КАЛИБР. рХ 0 : 02
xxxx.x мВ

Начнется измерение напряжения и отсчет времени измерения. После того, как показания напряжения установятся до постоянного значения, нажимают кнопку “ВВОД”. После запроса:

Ввод изменения ?
Да - ВВОД Нет - ОТМ

Нажимают кнопку “ВВОД”. На дисплее появится надпись:

20,000 рХ С1
-1164.0 мВ n1

Переходят ко второй точке градуировки. Для этого кнопкой “→” устанавливают на дисплее окно с обозначением n2 в нижней строке. Подают от компаратора на вход ИП напряжение 1164 мВ. Нажимают кнопку “ЧИСЛ”. Появится надпись “Введите число”. Набирают на клавиатуре число -20 и нажимают кнопку “ВВОД”. Далее выполняют те же операции, как и для первой точки градуировки. После окончания градуировки нажимают кнопку “ОТМ”.

6.3.3.2 Определение абсолютной погрешности ИП при измерении показателя активности ионов рХ (рН)

На входе ИП (“ИЗМ”) с помощью компаратора напряжения последовательно устанавливают значения э.д.с. согласно приложению В. Для каждого установленного значения проводят измерение рХ последовательным нажатием кнопок “ИЗМ” и “рХ” на панели управления. Считывают значение рХ, соответствующее данному напряжению. Измерения проводят не менее трех раз и рассчитывают среднее значение результатов измерений.

Абсолютную погрешность ИП для каждого значения рХ рассчитывают по формуле

$$\Delta_{рХ} = рХ_x - рХ_n, \quad (3)$$

где $\Delta_{рХ}$ – абсолютная погрешность ИП, рХ;

pX_x – среднее значение показаний ИП, рХ;

pX_n – табличное значение рХ, соответствующее установленному напряжению по приложению В.

Абсолютная погрешность измерения рХ не должна превышать $\pm 0,005$.

6.4 Определение абсолютной погрешности ИП при измерении рХ (рН) в рабочем диапазоне температур анализируемой среды в режиме термокомпенсации

Устанавливают режим работы ИП “рН-метр-иономер”, нажимают кнопку “ИОН”, кнопками “←” и “→” выбирают “рН” и нажимают кнопку “ВВОД”. Нажимают кнопку “КЛБ”. На дисплее появится окно с надписью:

0.000 рХ рН
0.0 мВ п1

Входят в режим ввода параметров термокомпенсации, нажав кнопку “ТК”. На дисплее появится надпись:

Термокомпенсация
xxxx.x мВ

Нажимают кнопку “ЧИСЛ”. После сообщения “Введите число” набирают на клавиатуре число, соответствующее значению изопотенциальной точки в милливольтах, указанному в паспорте на электрод, например для “Эком-рН” -1953,0 и нажимают кнопку “ВВОД”. Появится запрос:

Ввод изменения ?
ДА - ВВОД НЕТ - ОТМ

Нажимают кнопку “ВВОД”. Появится надпись:

Термокомпенсация
-1953,0 мВ

Нажимают кнопку “ВВОД”. Появится надпись:

Термокомпенсация
xx.xxx рН

Нажимают кнопку “ЧИСЛ”. После сообщения “Введите число” набирают на клавиатуре число, соответствующее значению изопотенциальной точки в ед. рХ (рН), указанному в паспорте на электрод, например для “Эком-рН” 1,7 и нажимают кнопку “ВВОД”. Появится запрос:

Ввод изменения ?
ДА - ВВОД НЕТ - ОТМ

Нажимают кнопку “ВВОД”. Появится надпись:

Термокомпенсация
1.700 рН

Нажимают последовательно кнопки “ВВОД” и “ОТМ”.

Для ввода значения температуры нажимают кнопку “ТК” и с помощью кнопок “←” и “→” устанавливают окно с надписью:

Ввод температуры Ручной

Нажимают кнопку **“ЧИСЛ”**. После сообщения **“Введите число”** вводят значение температуры 20 °С, набрав на клавиатуре число 20, и дважды нажимают кнопку **“ВВОД”**.

На входе ИП (**“ИЗМ”**) с помощью компаратора напряжения последовательно устанавливают значения э.д.с. согласно приложению Г, соответствующие температуре раствора 20 °С. Для каждого установленного значения проводят измерение рХ последовательным нажатием кнопок **“ИЗМ”** и **“рХ”** на панели управления. Считывают значение рХ, соответствующее данному напряжению.

Аналогично вводят значение температуры 60 °С и проводят измерение рХ, устанавливая на входе ИП (**“ИЗМ”**) с помощью компаратора последовательно значения напряжения согласно приложению Г, соответствующие температуре раствора 60 °С. Измерения проводят не менее трех раз и рассчитывают среднее значение результатов измерений.

Погрешность ИП для каждого значения рХ рассчитывают по формуле

$$\Delta_{рХi} = рХ_{ix} - рХ_{in}, \quad (4)$$

где $\Delta_{рХi}$ - абсолютная погрешность ИП в режиме термокомпенсации, рХ;

$рХ_{ix}$ - среднее значение показаний ИП, рХ;

$рХ_{in}$ - табличное значение рХ в проверяемой точке, соответствующее установленному напряжению по приложению Г.

Абсолютная погрешность измерения рХ не должна превышать $\pm 0,005$.

6.5 Определение абсолютной погрешности иономера

6.5.1 Определение абсолютной погрешности иономера при измерении рН

Абсолютную погрешность иономера при измерении рН определяют сличением показаний прибора со значением рН образцового рабочего эталона рН 2-го разряда (буферного раствора) по ГОСТ 8.135. Температура рабочих эталонов при градуировке и измерениях поддерживается $25 \pm 0,1$ °С.

Подключают к разъему **“ИЗМ”** ИП измерительный электрод **“Эком-рН”**, к разъему **“ВСП”** электрод сравнения хлорсеребряный ЭВЛ-1МЗ. Электроды устанавливают в штатив и помещают в стакан лабораторный с рабочим эталоном.

Включают прибор нажатием кнопки **“ВКЛ”**, входят в режим работы ИП **“рН-метр-иономер”**, нажимают кнопку **“ИОН”**, кнопками **“←”** и **“→”** выбирают **“рН”** и нажимают кнопку **“ВВОД”**.

Проводят градуировку ИП по трем точкам в рабочих эталонах с рН=9,18; 6,86 и 1,65. Для этого нажимают кнопку **“КЛБ”**. На дисплее появится окно:

0.000 рХ рН
0.0 мВ п1

Нажимают кнопку **“N”**. На дисплее появится надпись:

Число точек
2

Кнопками **“←”** и **“→”** устанавливают число 3 и нажимают кнопку **“ВВОД”**. На дисплее появится окно с надписью:

xx.xxx рХ рН
xxxx.x мВ n1

Опускают электроды в рабочий эталон с рН = 9,18. Нажимают кнопку **“ЧИСЛ”**. После сообщения **“Введите число”** набирают на клавиатуре число 9,18 и нажимают кнопку **“ВВОД”**. Появится запрос:

Ввод изменения ?
Да - ВВОД Нет - ОТМ

Нажимают кнопку **“ВВОД”**. Появится надпись:

9,18 рХ рН
xxxx.x мВ n1

Нажимают кнопку **“ИЗМ”**. На дисплее появится надпись:

КАЛИБР. рХ 0 : 02
xxxx.x мВ

Начнется измерение э.д.с. и отсчет времени измерения. После установления постоянного значения э.д.с. (изменение не более 1 мВ/мин), нажимают кнопку **“ВВОД”**. Появится запрос:

Ввод изменения ?
Да - ВВОД Нет - ОТМ

Нажимают кнопку **“ВВОД”**. Появится надпись:

9,18 рХ рН
xxxx.x мВ n1

Вынимают электроды из первого рабочего эталона, промывают дистиллированной водой, осушают фильтровальной бумагой и опускают во второй рабочий эталон с рН=6,86.

Переходят ко второй точке градуировки. Для этого кнопкой **“→”** устанавливают на дисплее окно с обозначением **n2** в нижней строке. Нажимают кнопку **“ЧИСЛ”**. После сообщения **“Введите число”** набирают на клавиатуре число 6,86 и нажимают кнопку **“ВВОД”**. Далее операции градуировки проводят так же, как по первому рабочему эталону.

Аналогичным образом проводят градуировку по третьей точке с рабочим эталоном, имеющим значение рН=1,65.

Электроды промывают дистиллированной водой, осушают фильтровальной бумагой и проводят измерение рН в рабочем эталоне с рН=4,01. При этом входят в режим измерения, нажав последовательно кнопки **“ИЗМ”**, **“рХ”** и считывают показания иономера. Измерения повторяют не менее трех раз. Результаты измерений усредняют, если максимальное расхождение между ними не превышает погрешности иономера. При получении выпадающего результата измерение повторяют.

Абсолютную погрешность Δ рассчитывают по формуле

$$\Delta_{рН} = рН_x - рН_n, \quad (5)$$

где Δ - абсолютная погрешность иономера, рН;

$рН_x$ - среднее значение показаний иономера;

$рН_n$ - значение рН рабочего эталона при температуре измерения (приложение Д).

Абсолютная погрешность измерения рН не должна превышать:
в комплекте с ионоселективными электродами «ЭКОМ» $\pm 0,03$; в комплекте с электродом «ЭКОМ-рН-ком и электродами других производителей $\pm 0,05$.

6.5.2 Определение абсолютной погрешности иономера при измерении температуры

Абсолютную погрешность иономера при измерении температуры определяют сличением показаний прибора с показаниями эталонного термометра, установленного в раствор, находящийся в термостате. Проверку осуществляют в трех точках, расположенных на начальном $(5 \pm 5) ^\circ\text{C}$, среднем $(20 \pm 5) ^\circ\text{C}$ и конечном $(60 \pm 5) ^\circ\text{C}$ участках диапазона термокомпенсации.

Входят в режим работы прибора **“Термометр”**. К разъему ИП **“Т”** подключают температурный датчик. Температурный датчик и эталонный термометр погружают в термостатированный сосуд с интенсивно перемешиваемой водой. Поддержание температуры осуществляется с точностью $\pm 0,1 ^\circ\text{C}$. Измерения в каждой точке проводят не менее трех раз и рассчитывают среднее значение.

Значение абсолютной погрешности вычисляют по формуле

$$\Delta_t = T_{\text{и}} - T_0, \quad (6)$$

где $T_{\text{и}}$ - среднее значение температуры, измеренное иономером, $^\circ\text{C}$;

T_0 - значение температуры, измеренное эталонным термометром, $^\circ\text{C}$.

Результаты испытаний считаются положительными, если абсолютная погрешность измерения температуры не превышает $\pm 0,5 ^\circ\text{C}$.

7 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ПОВЕРКИ

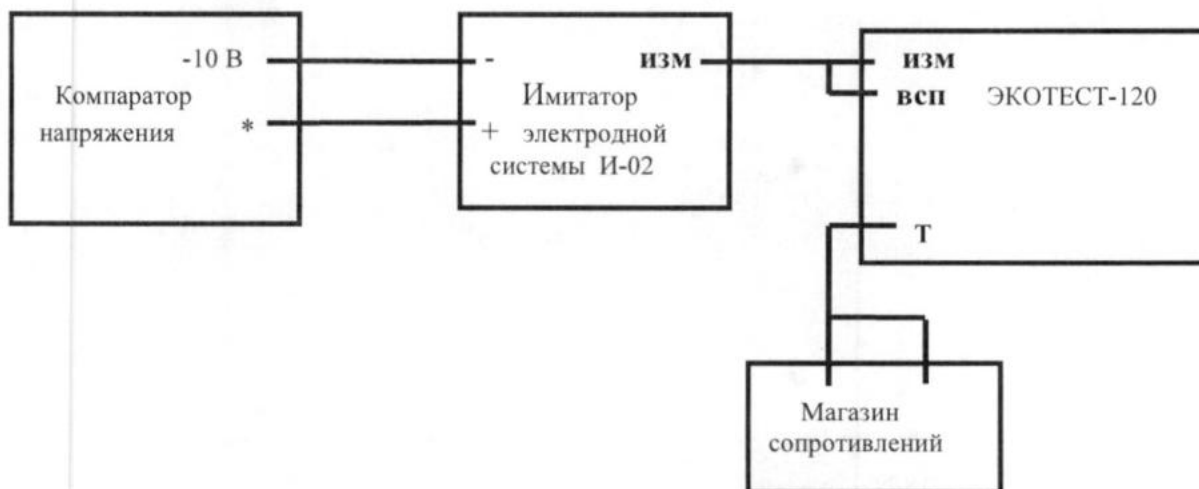
7.1 Положительные результаты поверки оформляют путем выдачи “Свидетельства о поверке” или нанесением оттиска поверительного клейма на техническую документацию или на иономер в соответствии с ПР 50.2.006 и ПР 50.2.007.

7.2 При отрицательных результатах поверки “Свидетельство о поверке” аннулируют, оттиск поверительного клейма гасят и выдают “Извещение о непригодности” с указанием причин по ПР50.2.006 или делают соответствующую запись в технической документации. Иономер к применению не допускают.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

(обязательное)

Схема установки для проведения испытаний



ПРИЛОЖЕНИЕ Б
(обязательное)

**Номинальные значения сопротивлений температурного датчика Pt-1000
при различных температурах**

Температура °С	- 5	0	20	40	60	80	100	150
Сопротивление температурного датчика, Ом	980,7	1000,0	1075,5	1151,4	1226,0	1300,5	1375,0	1558,0

**Номинальные значения сопротивлений температурного датчика _____
при различных температурах**

Температура °С	- 5	0	20	40	60	80	100	150
Сопротивление температурного датчика, Ом								

ПРИЛОЖЕНИЕ В
(обязательное)

Таблица значений э.д.с. электродной системы с ненормированными координатами изопотенциальной точки для однозарядных ионов

рХ	э.д.с., мВ
-20	1164,0
-15	873,0
-10	582,0
-5	291,0
-1	58,2
0	0
1	-58,2
5	-291,0
10	-582,0
15	-873,0
20	-1164,0

ПРИЛОЖЕНИЕ Г

(обязательное)

Таблица значений э.д.с. электродной системы с нормированными координатами изопотенциальной точки ($E_{и} = -1953,0$ мВ; $pX_{и} = 1,7$)

рХ	Температура раствора, °С	
	20	60
-20	-690,80	-518,90
-15	-981,60	-849,10
-10	-1272,40	-1179,80
-5	-1563,30	-1510,20
-1	-1796,00	-1774,60
0	-1854,10	-1840,60
1	-1912,30	-1906,80
5	-2145,00	-2171,10
10	-2435,80	-2501,60
15	-2726,60	-2832,00
20	-3017,40	-3162,50

ПРИЛОЖЕНИЕ Д
(обязательное)

Зависимость значений рН рабочих эталонов 2-го разряда от температуры

Температура, °С	Калий тетраоксалат 0,05 м	Калий гидрофталат 0,05 м	Калий дигидрофосфат 0,025 м, натрий моногидрофосфат 0,025 м	Натрий тетраборат 0,01 м
0	1,62	4,00	6,96	9,45
5	1,63	4,00	6,94	9,39
10	1,64	4,00	6,91	9,33
15	1,64	4,00	6,89	9,28
20	1,64	4,00	6,87	9,23
25	1,65	4,01	6,86	9,18
30	1,65	4,01	6,84	9,14
37	1,65	4,02	6,83	9,09
40	1,65	4,03	6,82	9,07
50	1,65	4,05	6,81	9,01
60	1,66	4,08	6,82	8,97
70	1,67	4,12	6,83	8,93
80	1,69	4,16	6,85	8,91
90	1,72	4,21	6,90	8,90
95	1,73	4,24	6,92	8,89